ASADES

Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente
Vol. 8, Nº 1, 2004. Impreso en la Argentina. ISSN 0329-5184

DESCOMPOSICIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO A DISTINTAS TEMPERATURAS EMPLEANDO LA REACCIÓN DE FENTON ASISTIDA CON RADIACIÓN SOLAR

Germán H. Rossetti[1,2], Enrique D. Albizzati[1] y Orlando M. Alfano[2]

(1)Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral (UNL)
Santiago del Estero 2654, 3000 Santa Fe, Argentina - Email: albizati@fiqus.unl.edu.ar
(2)Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y Universidad Nacional del Litoral (UNL),
Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina - Email:alfano@ceride.gov.ar.

RESUMEN. En este trabajo se estudia el efecto de la temperatura sobre la velocidad de degradación del ácido fórmico usando las reacciones de Fenton y de foto-Fenton. Se realizan corridas experimentales entre 25 y 55 ºC de temperatura, en un reactor plano. Para computar las concentraciones de ácido fórmico y de peróxido de hidrógeno en función del tiempo se usan el campo de radiación y el balance de materia previamente presentados. Los parámetros cinéticos del modelo teórico se determinan en un reactor agitado de laboratorio. Los resultados experimentales y teóricos muestran que después de 20 minutos, se mejora significativamente la eficiencia de la reacción de Fenton, cuando la reacción es asistida con radiación UV solar. Sin embargo este crecimiento de la conversión es menos importante, a mayores temperaturas. Se observa que el crecimiento de la conversión experimental es 186.0, 74.0 y 7.4 %, cuando las temperaturas son 25, 40 y 55°C respectivamente.

Palabras clave: foto-Fenton - radiación UV solar- degradación - ácido fórmico.

INTRODUCCIÓN.

La captura y almacenaje de la radiación solar a través de procesos fotoquímicos ha sido un área activa de investigación en los últimos 30 años. Existe un área donde la fotoquímica solar parece tener buenas perspectivas en su aplicación práctica, y es principalmente en la destrucción de compuestos orgánicos tóxicos, convirtiéndolos en productos que no dañan el medio ambiente (Emilio et al., 2002; Gernjak et al., 2003). El ion férrico y sus complejos son catalizadores y/o mediadores posibles en los procesos de descontaminación solar, ya que presentan una banda de absorción, tanto en la región ultravioleta como en el visible.

La generación de radicales oxhidrilos puede iniciarse mediante la absorción de radiación solar por medio de complejos férricos y peróxido de hidrógeno (reacción de foto-Fenton asistida con radiación solar). El ión férrico en solución acuosa y en condiciones ácidas (pH ≅ 3), se encuentra formando el complejo $Fe(OH)^{2+}$. Este complejo absorbe radiación, fotorreduciéndose, y de esta manera incrementa el poder oxidante de la reacción de Fenton (sales de hierro y peróxido de hidrógeno), ya que incorpora una fuente de radicales oxhidrilos altamente reactivos.

Algunos grupos de investigación están estudiando el efecto de la temperatura sobre la degradación de sustancias tóxicas utilizando el sistema Fenton. Por ejemplo Rodríguez y otros estudiaron la influencia sobre la velocidad de destrucción del nitrobenceno (Rodríguez et al., 2003), mientras que Torrades y otros (Torrades et al, 2003), el efecto de la temperatura en el tratamiento de efluentes del blanqueo de celulosa en el sistema Fenton y foto-Fenton.

En este trabajo se estudia la degradación de un contaminante orgánico (ácido fórmico) en solución acuosa por medio de la reacción de foto-Fenton empleando radiación solar. La reacción se lleva a cabo en un reactor de caras planas paralelas, perfectamente mezclado, con reciclo y operado a 25, 40 y 55 ºC. En el reactor también se efectúa la reacción sin asistencia de radiación solar. Para completar un modelo teórico previamente desarrollado, que permite predecir la degradación del contaminante, se determinan los parámetros cinéticos del sistema en un reactor discontinuo de laboratorio. Como resultado de las experiencias y del modelo teórico que se resuelve computacionalmente, se obtienen las concentraciones de los reactivos en función del tiempo. Luego, se comparan los resultados experimentales y los del modelo tanto para la reacción foto-Fenton como para la reacción Fenton. Finalmente se calcula el aumento porcentual de la degradación obtenido por medio de la reacción de foto-Fenton con respecto al sistema Fenton a todas las temperaturas de trabajo.

MODELO TEÓRICO

Para evaluar la dependencia de la concentración de los reactivos con el tiempo se ha desarrollado un modelo teórico computacional. Para ello se ha planteado el balance de materia para el ácido fórmico y el peróxido de hidrógeno, en un sistema conformado por un reactor fotoquímico y un tanque agitado con reciclo, que opera en forma discontinua y a temperatura constante (Rossetti et al., 2001).

Las expresiones de velocidad de reacción del ácido fórmico ($R_F(t)$) y peróxido de hidrógeno ($R_P(t)$) se han presentado y verificado experimentalmente en trabajos previos (Rossetti et al., 2002). Dichas expresiones son función de los parámetros cinéticos de las reacciones involucradas en el mecanismo de reacción (K_i), de las concentraciones del ácdo fórmico (C_F), del peróxido de hidrógeno (C_P) y del ión férrico ($C_{Fe^{3+}}$), del rendimiento cuántico primario promediado en el rango de longitudes de onda de la fotorreducción del ión férrico ($\overline{\Phi}$) y de la velocidad volumétrica de absorción de fotones en función de la posición dentro del reactor ($\sum_{\lambda} e^a_{\lambda}(\underline{x},t)$) (Rossetti et al., 1998). Por lo tanto, teniendo en cuenta que la reacción es térmica y fotoquímica, la velocidad de reacción del ácido fórmico y del peróxido de hidrógeno en el sistema foto-Fenton están dada por las siguientes expresiones:

$$R_F(\underline{x},t) = -\left(\frac{\overline{\Phi}\sum_{\lambda} e^a_{\lambda}(\underline{x},t)}{1+K_3\frac{C_P}{C_F}}\right)+\left(1+\frac{\overline{\Phi}\sum_{\lambda} e^a_{\lambda}(\underline{x},t)}{K_4 C_{Fe^{3+}} C_P}\right)^{1/2} R_F^T(t) \qquad R_F^T(t) = -K_1\frac{\left(1+K_2\frac{C_P}{C_{Fe^{3+}}}\right)}{\left(1+K_3\frac{C_P}{C_F}\right)} C_{Fe^{3+}} C_P \qquad (1)$$

$$R_P(\underline{x},t) = \left(\frac{\overline{\Phi}\sum_{\lambda} e^a_{\lambda}(\underline{x},t)}{1+K_3\frac{C_P}{C_F}}\right)+\left(1+\frac{\overline{\Phi}\sum_{\lambda} e^a_{\lambda}(\underline{x},t)}{K_4 C_{Fe^{3+}} C_P}\right)^{1/2} R_P^T(t) \qquad R_P^T(t) = -\left[1+\frac{\left(1+K_2\frac{C_P}{C_{Fe^{3+}}}\right)}{\left(1+\frac{1}{K_3}\frac{C_F}{C_P}\right)}\right] K_1 C_P C_{Fe^{3+}} \qquad (2)$$

donde $R_F^T(t)$ es la velocidad de reacción térmica del ácido fórmico y $R_P^T(t)$ es la velocidad de reacción térmica del peróxido de hidrógeno (Rossetti et al., 2002).

En un trabajo previo se ha modelado y verificado experimentalmente el campo de radiación en el interior de un fotorreactor solar plano no concentrador, para un medio homogéneo, participativo y reaccionante (Rossetti et al., 1998). Este programa computacional permite calcular la velocidad volumétrica de absorción de fotones en función de la longitud de onda, de la posición dentro del reactor y del ángulo cenital solar. El modelo matemático desarrollado se resuelve computacionalmente en tres etapas: evaluación de la radiación solar directa y difusa incidente sobre la superficie del reactor, evaluación de la velocidad volumétrica de absorción de fotones en función de la posición dentro del reactor y evaluación de la concentración de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno en función del tiempo (Rossetti et al., 2001).

PARÁMETROS CINÉTICOS.

De acuerdo a las ecuaciones 1 y 2 existen cuatro parámetros cinéticos (K_1, K_2, K_3 y K_4) cuyos valores se necesitan conocer a las temperaturas de trabajo. Los valores de dichos parámetros a 25 °C se obtuvieron de bibliografía (De Laat y Gallard, 1999), y a las temperaturas de 40 °C y 55 °C se determinaron en el laboratorio. Para determinar los parámetros cinéticos a 40 y 55°C se llevaron a cabo experiencias en un dispositivo que opera en forma discontinua y a temperatura constante. (Figura 1).

El equipo experimental se compone de un fotorreactor cilíndrico, provisto de un agitador mecánico, un termómetro y un sistema de calentamiento para mantener constante la temperatura de la solución reaccionante. El calentamiento se realiza a través de un serpentin de vidrio ubicado en el interior del reactor, conectado a un termostato. El reactor tanque se construyó en vidrio Pyrex y la base (fondo del reactor) irradiada en cuarzo Suprasil. Dicha base está provista de una tapa obturadora de la radiación. Por otra parte, el reflector parabólico que forma parte del sistema reactor fotoquímico - fuente de radiación - reflector, se construyó con láminas de aluminio con tratamiento Alzac.

Con un modelo teórico desarrollado para este sistema (Rossetti et al., 2004), y los valores obtenidos en laboratorio, de la concentración de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno, se realiza una estimación paramétrica de las constantes K_1, K_2, K_3 y K_4 a 40 y 55ºC. Para ello, se ha utiliza el método modificado de Levenberg-Marquardt.

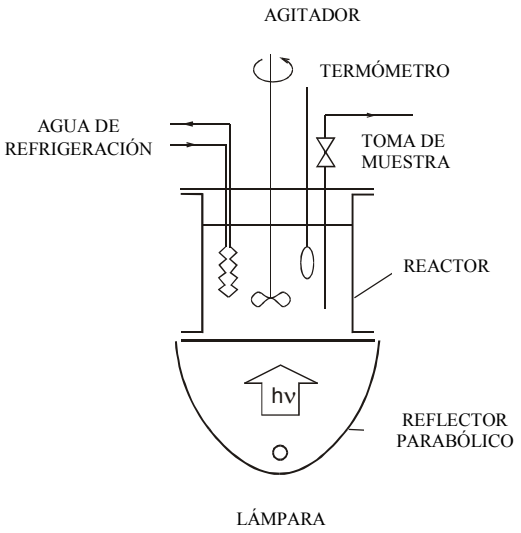

Figura 1. Esquema del reactor discontinuo de laboratorio.

Para analizar con mayor detalle la dependencia de los parámetros cinéticos con la temperatura, los valores obtenidos se representaron a través de un diagrama tipo Arrhenius. Luego, se realizó una regresión lineal para cada parámetro en el rango de 25ºC a 55ºC, de esta manera se obtuvieron la energia de activación (E) y el factor de choques (A) de cada parámetro. En la Tabla 1 se muestran dichos valores.

Parámetro	A (L/mol s)	E (kJ/mol)
K_1	2.23×10^{12}	77.53
K_2	4.69×10^{26}(adimens.)	166.16
K_3	1.74×10^{7} (adimens.)	45.17
K_4	3.87×10^{14}	99.05

Tabla 1. Factor de choques y energía de activación de los parámetros cinéticos.

EXPERIENCIAS EN EL REACTOR SOLAR.

El dispositivo experimental consta básicamente de un tanque de vidrio de aproximadamente 3000 cm^3 de capacidad con recirculación, provisto de un agitador mecánico, un termómetro, una válvula de extracción de muestras y el reactor químico propiamente dicho. En la Figura 2 se muestra el esquema correspondiente (Rossetti et al., 2001).

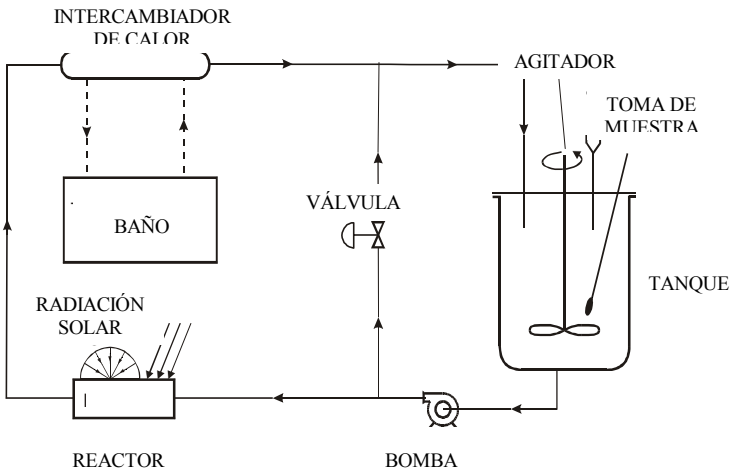

Figura 2. Esquema del reactor solar con recirculación.

El procedimiento para realizar las experiencias comienza con la preparación de las soluciones de sulfato férrico, peróxido de hidrógeno y contaminante.. Luego, en todas las soluciones, se ajusta el pH a un valor de aproximadamente 3.0 con ácido sulfúrico concentrado. Se vierte la solución de sulfato férrico en el tanque agitado del dispositivo experimental y se estabiliza la temperatura al valor de trabajo, mediante el sistema refrigerante - criotermostato. Durante este período, la ventana de vidrio del reactor solar se mantiene cubierta por medio de una tapa opaca para evitar el ingreso de la radiación solar.

Una vez alcanzada la temperatura deseada, se agregan las soluciones de peróxido de hidrógeno y del contaminante orgánico. Luego de extraer la primer muestra (tiempo de reacción cero), se retira la tapa obturadora de la ventana de entrada de la radiación del reactor (en el caso que se lleve a cabo la reacción de foto-Fenton). Cada corrida experimental tiene una duración de 30 minutos. Durante este período se extraen, cada 5 ó 10 minutos de acuerdo a la temperatura de trabajo, muestras de la solución reaccionante. En cada muestra se analiza la concentración de ácido fórmico y de peróxido de hidrógeno.

Para obtener la concentración de ácido fórmico en función del tiempo, se toma una porción de la muestra y se agrega sulfito de sodio para "congelar" la reacción. El sulfito de sodio elimina uno de los reactivos (peróxido de hidrógeno). Luego se analiza el contenido de carbono orgánico total (TOC) en el equipo TC-5000A, SHIMADZU, y con este valor se obtiene la concentración del ácido fórmico. La concentración de peróxido de hidrógeno se analiza por medio del método iodimétrico modificado, por lo que es necesario eliminar el ion férrico, ya que interfiere en la medición de la absorbancia. Para ello se trata una porción de la muestra con bifluoruro de amonio, el cual forma un complejo con el ion férrico. La concentración de ion ferroso se obtiene por medio del método espectrofotométrico, basado en la medición de la absorbancia del complejo ion férrico - fenantrolina a 510 nm.

Se debe notar que durante todas las corridas experimentales llevadas a cabo, se mide la radiación ultravioleta solar en el momento en que se realizó la extracción de la muestra por medio de un radiómetro modelo CUV3, marca Kipp & Zonen, que integra la radiación en un rango de longitudes de onda que va desde 315 nm a 378 nm.

RESULTADOS OBTENIDOS Y DISCUSIÓN.

Con el objetivo de analizar la degradación del contaminante en función de la temperatura, se realizaron tres corridas experimentales a diferentes niveles térmicos (25, 40 y 55 ºC), con una relación de concentración inicial de peróxido de hidrógeno y contaminante (C_P^0 / C_F^0) de aproximadamente 3, manteniendo constante la concentración del ácido fórmico ($C_F^0 = 2.2 \times 10^{-3}$ M) y la concentración del ion férrico ($C_{Fe^{3+}} = 1.0 \times 10^{-3}$ M). Por otro lado, se llevaron a cabo las mismas corridas experimentales sin aplicación de radiación (reacción de Fenton).

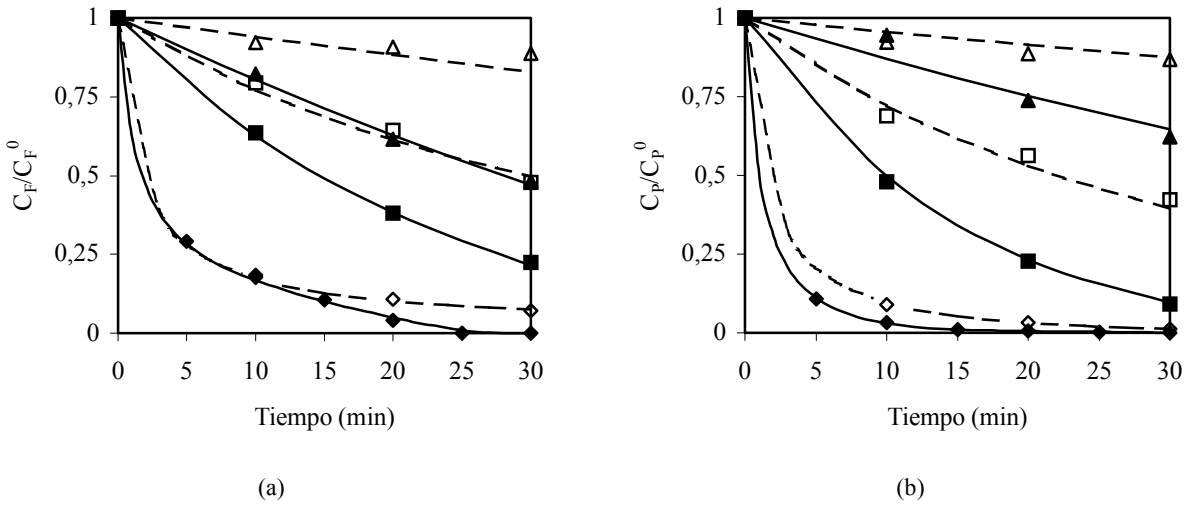

Figura 3. Concentración relativa en función del tiempo. a) ácido fórmico, b) peróxido de hidrógeno. Reacción de Fenton (- - -), reacción de foto-Fenton (––), 25°C (△,▲), 40°C (, ■), 55°C (◊, ♦).

En la Figura 3.a se muestra la concentración relativa a la concentración inicial del ácido fórmico en función del tiempo y en la Figura 3.b se muestra la concentración relativa a la concentración inicial del peróxido de hidrógeno en función del tiempo. Las líneas corresponden a las predicciones del modelo teórico, mientras que los símbolos representan los valores experimentales. En cualquier instante de tiempo y para las tres temperaturas de trabajo, se observa que la concentración del ácido fórmico obtenida

por medio de la reacción de foto-Fenton es menor que el valor obtenido por medio de la reacción de Fenton. Además, a medida que aumenta la temperatura la diferencia entre la degradación obtenida por medio de la reacción de foto-Fenton y Fenton es menor. Se debe notar que cuando se llevó a cabo la reacción de foto-Fenton a 55°C se han tomado muestras de la solución reaccionante cada 5 minutos, debido a que la velocidad degradación del contaminante orgánico es muy rápida a este nivel térmico. En cambio, en las restantes experiencias se han tomado muestras cada 10 minutos de reacción.

En la Tabla 2 se muestran los valores de la radiación solar medida y la obtenida por medio del modelo, como así también el error entre ambos valores y el ángulo cenital promedio de cada corrida experimental llevada a cabo a las diferentes temperaturas.

Experiencia 1	Temperatura:25ºC		Ángulo Cenital Promedio: 9.23°	
Hora	Ángulo Cenital (°)	Rad. UV Teo.(W/m^2)	Rad.UV. Exp. (W/m^2)	Error %
12.30	10.46	38.31	37.56	1.99
12.40	9.40	38.49	37.63	2.29
12.50	8.79	38.59	37.85	1.96
13.00	8.72	38.60	37.88	1.90
Experiencia 2	Temperatura: 40ºC		Ángulo Cenital Promedio: 9.50°	
Hora	Ángulo Cenital	Rad.UV. Teo. (W/m^2)	Rad.UV. Exp. (W/m^2)	Error %
12.25	11.26	38.21	37.99	0.58
12.35	9.89	38.47	38.10	0.97
12.45	8.88	38.64	39.01	0.95
12.55	8.34	38.72	39.27	1.41
Experiencia 3	Temperatura: 55ºC		Ángulo Cenital Promedio: 9.75°	
Hora	Ángulo Cenital	Rad. UV. Teo (W/m^2)	Rad.UV. Exp. (W/m^2)	Error %
12.30	11.54	38.22	37.82	1.06
12.40	10.16	38.48	38.17	0.81
12.50	9.12	38.66	38.44	0.57
13.00	8.53	38.75	39.02	0.69

Tabla 2. Valores de la radiación UV solar experimental y teórica.

En la Tabla 3 se muestra la conversión del ácido fórmico obtenida por medio de la reacción de foto-Fenton y Fenton para las distintas temperaturas de trabajo a los 20 minutos de reacción. Se observa que la conversión aumenta significativamente al incrementarse la temperatura para ambos sistemas de reacción. Además, como se observa en la Tabla 4, al aumentar la temperatura, disminuye el aumento porcentual de la degradación entre el sistema Fenton y foto-Fenton. Según las experiencias, la reacción de foto-Fenton produce un aumento de la conversión respecto del sistema Fenton del 186.0 % a 25 °C de temperatura, mientras que a 55 °C el aumento es sólo del 7.4 %.

Origen de los datos	Temperatura (ºC)					
	25		40		55	
	Fenton	foto-Fenton	Fenton	foto-Fenton	Fenton	foto-Fenton
Teórico	11.9	37.8	38.7	61.6	89.8	95.1
Experimental	13.5	38.5	35.6	61.9	89.2	95.8

Tabla 3. Conversión porcentual del ácido fórmico.

Aumento Porcentual	Temperatura (ºC)		
	25	40	55
Teórico	217.5	59.4	5.8
Experimental	186.0	74.0	7.4

Tabla 4. Aumento porcentual de la conversión del ácido fórmico.

CONCLUSIONES

Se ha estudiado el efecto de la temperatura sobre la degradación de ácido fórmico en solución acuosa por medio de la reacción de foto-Fenton empleando radiación solar. En función de los resultados obtenidos experimentalmente, los que permitieron corroborar el modelo predictivo, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- Se comprueba que cuando la reacción química de Fenton es asistida con radiación solar (reacción de foto-Fenton) aumenta en forma significativa la conversión del contaminante a todas las temperaturas de trabajo : 25, 40 y 55 °C.

- En las experiencias realizadas, a más altas temperaturas la conversión es mayor para ambas reacciones de degradación, tanto para la reacción de Fenton como para la reacción de foto-Fenton.

- El crecimiento relativo de la conversión, que se produce al comparar la reacción foto-Fenton con la reacción Fenton, es menos importante cuando las reacciones se llevan a cabo a a mayores temperaturas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Litoral (Proyecto 6/33, CAI+D 2002), a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (Proyecto PICT 99 No. 06955) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Proyecto PIP No. 200) por el apoyo recibido para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

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.

Emilio C., Jardin W., Litter M. y Mansilla, H. (2002). EDTA destruction using the solar ferrioxalate advanced oxidation technology (AOT). Comparison with solar photo-Fenton treatment. J. Photochem. Photobio., A: Chem. 151, 121-127.

Gernjak W., Krutzler T., Glaser A., Malato S., Caceres J., Bauer R. y Fernández-Alba A. (2003). Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. Chemosphere, 50, 71-78.

Rodriguez M., Timokhin V., Contreras S., Chamorro E. y Esplugas S. (2003). Rate equation for the degradation of nitrobenzene by Fenton-like reagent. Adv. in Environ. Res., 7, 583-595.

Rossetti G., Albizzati E. y Alfano O. (1998). Modeling and experimental verification of a flat-plate solar photoreactor. Ind. Eng. Chem. Res., 37, 3592-3601.

Rossetti G, Albizzati E. y Alfano O. (2001). Degradación de un contaminante orgánico en solución acuosa por medio de la reacción de foto-Fenton empleando radiación UV solar. Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente,5, 03.37 - 03.42.

Rossetti G., Albizzati E. y Alfano O. (2002). Decomposition of formic acid in water solution employing the photo-Fenton reaction. Ind. Eng. Chem. Res., 41, 1436-1444.

Rossetti G., Albizzati E. y Alfano O. Effect of the temperature on the solar degradation of formic acid by photo-Fenton Reaction-3rd. European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (Barcelona, España, 30 de junio al 2 de julio de 2004).

Torrades F., Pérez H., Mansilla H. y Peral J. (2003). Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactors for the treatment of cellulose bleaching effluents. Chemosphere, 53, 1211-1220.

ABSTRACT. In this work, the effect of temperature on the degradation rate of a formic acid using the Fenton and photo-Fenton processes is investigated. Experimental runs are carried out in a flat-plate reactor at temperatures between 25 and 55ºC. The radiation field and the mass balances previously reported are used to compute the formic acid and the hydrogen peroxide concentrations as a function of time. The kinetic parameters of theoretical model are determined in a stirred laboratory reactor. Theoretical and experimental results after 20 minutes show that UV solar radiation improves the effectiveness of the Fenton system significantly. However, at higher values of the temperature, this conversion enhancement is less important. Notice that experimental conversion enhancements of 186.0, 74.0 y 7.4 %, are achieved at 25, 40 and 55°C, respectively.

Keywords: photo-Fenton – solar UV radiation - degradation - formic acid.