

DEGRADACIÓN FOTO-FENTON DEL ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D).

J. Farias¹, A. Barlatey², E. Albizzati³, O. Alfano⁴.

INTEC, Universidad Nacional del Litoral (UNL)-CONICET, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina.
Facultad de Ingeniería Química, UNL, S. del Estero 2654, 3000 Santa Fe, Argentina. E-mail: albizzati@fiq.unl.edu.ar

RESUMEN: La tecnología foto-Fenton resulta muy eficiente en el tratamiento de aguas contaminadas con agroquímicos. En el presente trabajo se estudia la degradación del herbicida 2,4-D. A partir de experimentos de laboratorio se analiza el efecto de la temperatura y la radiación sobre la oxidación del herbicida para distintas concentraciones de hierro y relaciones peróxido de hidrógeno / 2,4-D. Luego se estudia su degradación en un fotorreactor a escala planta piloto que aprovecha la radiación térmica y fotoquímica del Sol. En los experimentos no irradiados de laboratorio el aumento de la temperatura incrementó la conversión del herbicida un 128,6 % después de 30 min; a baja temperatura el incremento fue mayor al 80 % debido a la radiación UV. En el reactor a escala planta piloto la radiación solar incrementó un 143,2 % la conversión a los 30 min y fue posible la mineralización completa del 2,4-D a los 210 min del tratamiento.

Palabras clave: radiación solar, tratamiento foto-Fenton, descontaminación, agroquímicos, reactor solar.

INTRODUCCIÓN

El incremento en la producción agrícola y el consiguiente empleo rutinario de diversos compuestos químicos ha originado una preocupación creciente sobre el efecto que dichos compuestos pueden tener sobre los ecosistemas terrestre y acuático y la seguridad y la salud ocupacional, toxicológica y medioambiental. Debido a sus características químicas, los plaguicidas (herbicidas, insecticidas, etc.) son contaminantes persistentes que resisten en grado variable la degradación fotoquímica, química y bioquímica, por lo que su vida media en el ambiente puede ser elevada.

El ácido 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) forma parte de una extensa gama de productos y formulados comerciales. Básicamente, se lo utiliza como herbicida para el control selectivo de malezas de hojas anchas en los cultivos de cereales y oleaginosas. Debido a su alta eficacia y bajo costo relativo ha sido ampliamente empleado durante las últimas décadas; generando polémicas entre los beneficios y los daños que ocasiona.

Estas sustancias orgánicas constituyen una fuente de contaminación de difícil eliminación por los tratamientos biológicos o químicos convencionales. Los avances en el tratamiento de aguas han determinado que los denominados procesos avanzados de oxidación son las tecnologías con más futuro en la materia (Comminellis et al., 2008), siendo el proceso foto-Fenton una alternativa muy atractiva desde el punto de vista económico y medioambiental, ya que es posible emplear la radiación solar como fuente primaria de energía.

La reacción foto-Fenton, útil en la degradación de numerosos contaminantes (Pignatello et al., 2006), consiste en un sistema químicamente complejo que involucra la generación de especies altamente oxidantes a partir de la reacción de las sales de hierro y el peróxido de hidrógeno bajo la influencia de la radiación UV/Visible. Diferentes autores han demostrado el efecto beneficiosos de la radiación UV/Visible y/o del aumento de la temperatura de reacción sobre la velocidad de degradación de los compuestos (Torrades et al., 2003; Gernjak et al., 2006; Farias et al., 2007; Zapata et al., 2009).

Farias et al. (2009a) demostraron mediante experimentos de laboratorio como es factible obtener altas conversiones de un compuesto modelo, el ácido fórmico, al combinar los efectos de la radiación UV y el aumento de la temperatura, cuando se usaron bajas concentraciones de hierro (menores a 10 ppm). Estas concentraciones de hierro permiten evitar la etapa adicional de separación por precipitación de los hidróxidos insolubles de hierro al final de la oxidación foto-Fenton y usar este efluente tratado como alimentación al tratamiento biológico (Lapertot et al, 2006; García-Montaño et al. 2008). Con el objeto de estudiar la degradación de contaminantes del agua, se ha diseñado y construido un fotorreactor escala planta piloto que combina los efectos de la radiación solar térmica (IR) y fotoquímica (UV/Visible) proveniente del sol (Farias et al.,

¹ Becaria Postdoctoral CONICET

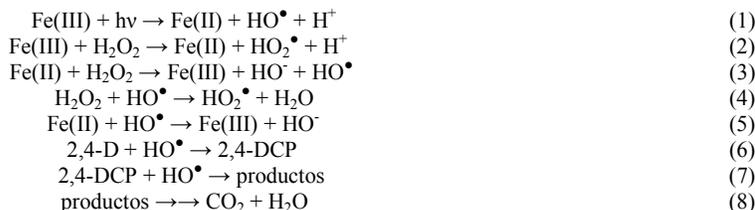
² Estudiante FIQ-UNL

³ Profesor Adjunto FIQ-UNL

⁴ Investigador Principal CONICET

2008) y se ha demostrado el aumento en la velocidad de degradación del ácido fórmico en este dispositivo (Farias et al, 2009b).

A continuación se presenta el mecanismo de reacción (ecs. 1 a 8), propuesto en bibliografía específica, de degradación del 2,4-D (Sun y Pignatello, 1993). En la primera reacción de eliminación el herbicida es fácilmente oxidado por los radicales hidroxilos formándose 2,4-diclorofenol (Peller, 2004). Resulta importante identificar los intermediarios estables que se producen en la oxidación de un compuesto debido a que estas especies pueden ser tóxicas. A su vez, este conocimiento permite diseñar estrategias adecuadas para la descontaminación de corrientes acuosas según los valores límites de descarga establecidos por las regulaciones medioambientales a un costo razonable (Chirón et al., 2000).



En el presente trabajo se estudia la degradación del herbicida 2,4-D mediante la reacción de Fenton. Se realizan experiencias a escala laboratorio a distintos niveles de temperatura, concentraciones de Fe(III), relación de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno/2,4-D ($R = C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 / C_{\text{2,4-D}}^0$) y en condiciones oscuras e irradiadas. Con los datos experimentales obtenidos se analizan las evoluciones temporales de las concentraciones de 2,4-D; su intermediario principal (2,4-diclorofenol) y el contenido de carbono orgánico total (COT). Por último se realizan experiencias en el reactor solar escala planta piloto con el fin de evaluar la degradación del 2,4-D bajo la influencia de la radiación térmica y fotoquímica del sol.

FOTORREACTOR TANQUE DE LABORATORIO

Estrategia experimental.

Con el objetivo de estudiar la degradación y mineralización del 2,4-D y el principal producto intermediario (2,4-diclorofenol) se efectuaron experimentos en un fotorreactor mezclado completamente e isotérmico de laboratorio (Figura 1).

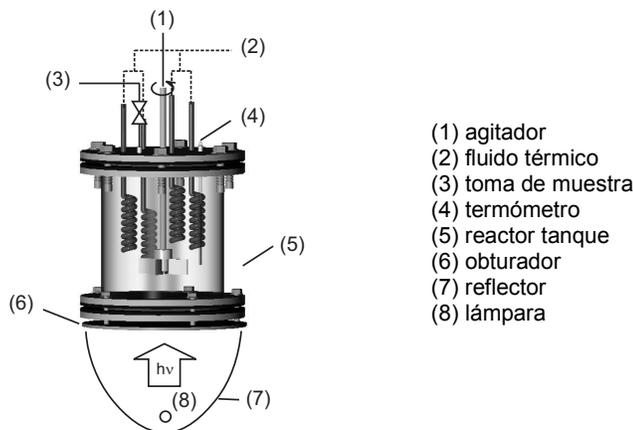


Figura 1: Representación esquemática del fotorreactor de laboratorio.

Las variables estudiadas y su rango de aplicación son: (i) temperatura, T ($^{\circ}\text{C}$) = [20; 55]; (ii) concentraciones iniciales de la sal férrica, $C_{\text{Fe(III)}}$ = [1; 5] ppm; (iii) relaciones de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno / 2,4-D, R = [7; 50] y (iv) radiación en tres niveles [0 0,5 1]. El intervalo de temperaturas corresponde a valores que proporcionan una mejora en el rendimiento de la reacción (Farias et al., 2009a) y que a la vez fueron posibles de obtener en el reactor solar a escala planta piloto (Farias et al., 2009b). Las concentraciones de hierro pertenecen al rango de valores que proveen un medio sin presencia de precipitados. También es importante destacar que estas concentraciones contemplan la posibilidad de la descarga del efluente tratado a un curso de agua superficial (Hammerly, 2003) o a un tratamiento biológico sin la necesidad de un proceso de separación del hierro. Las relaciones de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno / 2,4-D son mayores al valor de la relación estequiométrica reportada en bibliografía ($R = 7$) (Pignatello, 1992).

La concentración inicial estudiada del contaminante es de 30 ppm. Si bien el contenido de carbono es bajo se presenta la necesidad de eliminar el herbicida y sus productos intermediarios para disminuir la toxicidad del efluente final. Experimentalmente la toxicidad aguda de muestras puras de 2,4-D, intermediarios de reacción identificados en el tratamiento UV-peróxido de hidrógeno (2,4-diclorofenol (DCP) y clorohidroquinona (CHQ)) y peróxido de hidrógeno se ha determinado con *Daphnia magna* (organismo acuático ampliamente utilizado en evaluaciones ecotoxicológicas). Además se ha comprobado que DCP y CHQ son también muy tóxicos hacia este organismo (Paggi et al., 2005).

Las condiciones operativas fueron establecidas al aplicar las técnicas del diseño de experimentos. El diseño experimental es una estrategia para definir las condiciones de operación desde las cuales será posible obtener mejor y mayor información del fenómeno físico. Existen distintas estrategias y en este caso se eligió el criterio D-optimality para determinar las condiciones experimentales. Las variables codificadas X_1 , X_2 , X_3 y X_4 en la Tabla 1 corresponden a los valores de temperatura, concentraciones de hierro, relaciones de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno / 2,4-D y niveles de radiación, respectivamente. En dicha tabla también se muestran las conversiones de 2,4-D y carbono orgánico total obtenidas por medio de la reacción Fenton y foto-Fenton para las diferentes condiciones de trabajo a los 30 y 120 minutos de reacción, respectivamente.

n	Variables codificadas				R	Fe (ppm)	T (°C)	Rad	Conversiones (%)	
	X_1	X_2	X_3	X_4					$X_{2,4-D,30}$	$X_{COT,120}$
1	0	1	-1	-1	28,5	5	20	0	37,87	4,44
2	-1	0	-1	-1	7	3	20	0	11,64	7,04
3	-1	-1	-1	-1	7	1	20	0	6,30	4,97
4	1	-1	-1	-1	50	1	20	0	1,77	4,46
5	0	-1	-1	1	28,5	1	20	1	81,40	88,03
6	1	1	-1	1	50	5	20	1	100	83,66
7	-1	1	-1	1	7	5	20	1	98,69	73,66
8	0	-1	1	-1	28,5	1	50	0	96,75	36,60
9	-1	1	1	-1	7	5	50	0	100	46,21
10	1	1	1	-1	50	5	50	0	98,53	46,56
11	-1	-1	0	1	7	1	35	1	90,88	51,21
12	0	1	1	1	28,5	5	50	1	85,77	85,55
13	1	-1	1	1	50	1	50	1	99,40	86,92
14	1	-1	0	0	50	1	35	0,5	92,17	78,22
15	-1	-1	1	0	7	1	50	0,5	100	47,41

Tabla 1: Diseño de experimentos y conversiones de 2,4-D y COT a los 30 y 120 min de reacción, respectivamente.

Dispositivo experimental.

El dispositivo experimental empleado en el estudio de la reacción de degradación de 2,4-D consistió en un reactor discontinuo de laboratorio (Figura 1). El equipo está constituido por un reactor cilíndrico, provisto de un agitador mecánico, un termómetro y un sistema de calentamiento para mantener constante la temperatura de la solución. El calentamiento se realiza a través de un serpentín de vidrio ubicado en el interior del reactor, conectado a un baño termostático. El reactor tanque discontinuo está construido de vidrio Pyrex y la base irradiada (fondo del reactor) en cuarzo Suprasil. Dicha base está provista de una tapa obturadora de la radiación que aísla al sistema lámpara-reflector del volumen de reacción. Por otra parte, el reflector parabólico que forma parte del sistema reactor fotoquímico – fuente de radiación – reflector, está construido con láminas de aluminio con tratamiento Alzac. Para evitar las pérdidas de calor durante las experiencias se revistió al reactor con aislante. En los casos de experiencias irradiadas, se ha empleado una lámpara Phillips TL-K40 W/09 N. Las dimensiones y principales características del dispositivo se presentan en la Tabla 2.

	Valor	Unidad
Reactor		
Volumen del líquido	3,00	dm ³
Diámetro	14,20	cm
Altura	18,90	cm
Reflector		
Constante característica de la parábola	2,10	cm
Distancia entre el vértice de la parábola y el reactor	8,40	cm
Longitud	15,81	cm
Lámpara Philips TL 20W/08		
Potencia nominal	20,00	W
Potencia de salida: 310 nm ≤ λ ≤ 420 nm	2,39	W
Diámetro	3,70	cm

Tabla 2: Dimensiones y principales características del fotorreactor de laboratorio.

Procedimiento experimental.

El experimento comienza con la preparación de las soluciones del contaminante: 2,4-D; sulfato férrico (ajustando su valor de pH a un valor de aproximadamente 3 con ácido sulfúrico concentrado) y peróxido de hidrógeno. Luego, al reactor con agua destilada a temperatura ambiente, aislado y oscuro, se vierten las soluciones de 2,4-D y sulfato férrico. Se fija la temperatura del baño a la temperatura de reacción, procurando un calentamiento de 0,4 °C min⁻¹, una vez alcanzada la temperatura de operación deseada se agrega la solución de peróxido de hidrógeno (Carlo Erba ACS, 30%), se deja homogenizar un minuto y se procede a extraer la muestra 0 de la experiencia de reacción. Manteniendo constante la temperatura en el interior del reactor, se continúa con la toma de muestras de la solución reaccionante. En los casos de experiencias irradiadas, las mismas se han realizado mediante el uso de lámparas de luz negra (lámpara Phillips TL-K40 W/09 N) y obtenidas las condiciones de temperatura y homogenizado se toman las muestras 0 y paso siguiente se saca el obturador para permitir el paso de la radiación. Las muestras fueron filtradas con filtro de nylon de 0,22 μm y divididas en cinco alícuotas para las determinaciones de 2,4-D, peróxido de hidrógeno, hierro total en solución, Fe (II) y COT. Las muestras para Fe (II) y peróxido de hidrógeno son pre-tratadas con bifluoruro de amonio, para Fe total con ácido ascórbico y para COT con sulfito de sodio. En el caso de determinación 2,4-D y DPC se agrega metanol en exceso para “congelar” la reacción.

Una vez que la muestra está a temperatura ambiente se determinan sus concentraciones por cromatografía líquida para lo cual se ha empleado la técnica de HPLC en un cromatógrafo marca Waters (modelo 1525), equipado con una columna analítica de fase reversa de 18 carbonos (LC – 18 Supelcosil, Supelco) y un detector de absorbancia dual (Waters 2487). El eluente utilizado fue una mezcla binaria de agua destilada (1 % v / v de ácido acético), metanol y acetonitrilo en proporción 50:50 (Connick y Simoneaux, 1982). La velocidad de flujo de eluente fue de $1\text{cm}^{-3}\text{min}^{-1}$. La detección se realizó a 280 y 236 nm. En el equipo Shimadzu TOC-5000A, se ha determinado el contenido de carbono orgánico total (COT). Por otra parte, la concentración del agente oxidante, peróxido de hidrógeno se analiza por medio de una técnica iodométrica modificada en un espectrofotómetro UV-Vis CARY 100 BIO a 350 nm. El análisis del Fe(II) y el hierro total en solución fue llevado a cabo al emplear el método colorimétrico de la 1,10-fenantrolina a 510 nm.

Resultados de laboratorio.

En las Figuras 2 y 3 se muestra la variación de las concentraciones relativas a las concentraciones iniciales de 2,4-D, DCP (2,4-diclorofenol) y COT (carbono orgánico total) en función del tiempo. Corresponden a los experimentos con 1 ppm de Fe (experimentos: n: 4, 5 y 8, 13 del diseño presentado en la Tabla 1).

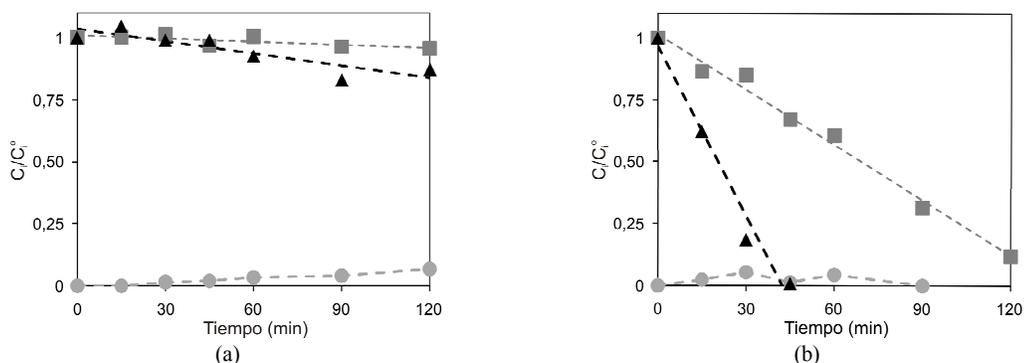


Figura 2: Concentración relativa de 2,4-D (▲); DCP (●) y COT (■) en función del tiempo. a) Fenton, $T = 20\text{ °C}$, $R = 50$ (n: 4); b) foto-Fenton, $T = 20\text{ °C}$, $R = 28,5$ (n: 5).

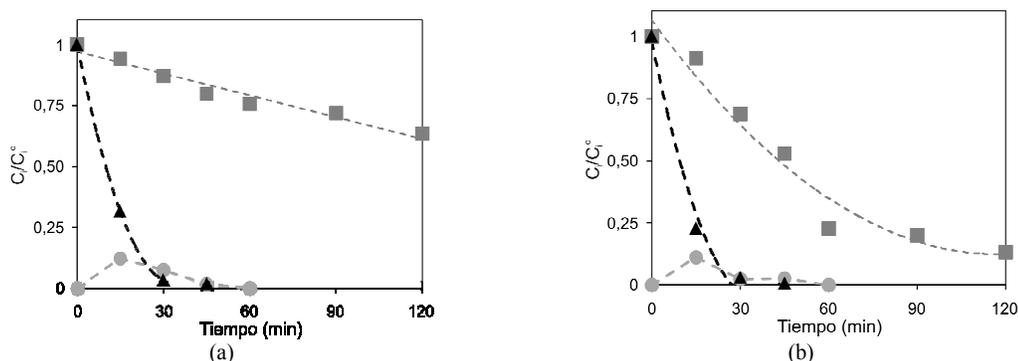


Figura 3: Concentración relativa de 2,4-D (▲); DCP (●) y COT (■) en función del tiempo. a) Fenton, $T = 50\text{ °C}$, $R = 28,5$ (n: 8); b) foto-Fenton, $T = 50\text{ °C}$, $R = 50$ (n: 13).

Al comparar las Figuras 2 (a) y (b) se demuestra el efecto beneficioso de la radiación en la degradación del contaminante. Se obtiene un incremento del 80 % de la conversión del 2,4-D a los 30 min de reacción. En el caso del aumento de la temperatura de 20 a 50 °C en experimentos Fenton (Figuras 2 (a) y 3 (a)), a los 30 min de reacción este efecto ha incrementado la conversión en un 128,6 %. Como puede observarse se obtiene la degradación total del contaminante a los 45 minutos ya sea bajo condiciones de radiación como de alta temperatura. También el efecto beneficioso del aumento de la temperatura se manifiesta en el sistema foto-Fenton, (Figuras 2 (b) y 3 (b)).

Al analizar la variación de COT (carbono orgánico total) en la Tabla 1, en general se muestra como los menores valores de mineralización (conversión a los 120 min de reacción del carbono orgánico total) se presentan a bajas temperaturas y sin radiación. Siendo este valor superior al 85 % en experiencias foto-Fenton realizadas a mayor temperatura. Al comparar las figuras 2(b) y 3(a) se demuestra como la mineralización se favorece principalmente por la radiación.

DEGRADACIÓN DE 2,4-D EN UN FOTORREACTOR SOLAR TÉRMICO/FOTOQUÍMICO

Equipamiento solar.

El equipo está constituido por un reactor solar dentro de un sistema con reciclo (Figura 4). El reactor es del tipo placa plana aislado, presenta dos zonas divididas por una placa negra y una ventana que permite el ingreso de la radiación solar UV/Visible e IR. La corriente acuosa contaminada circula por el equipo en dos pasos. Al ingresar recorre en forma transversal el paso inferior a la vez que es calentada. Posteriormente circula axialmente por el paso superior, recibe energía térmica transferida desde la placa y absorbe la radiación solar UV/Visible. Completan el sistema una bomba centrífuga y un tanque de almacenamiento. Los equipos constituyen una unidad compacta de fácil traslado. El reactor se encuentra posicionado mirando al norte geográfico con una inclinación de 30° respecto a la horizontal. Durante todas las corridas solares se midió la radiación UV global y la total con piranómetros marca Kipp and Zonen, modelos CUV3 y CM 11, respectivamente. Las temperaturas se determinaron con termocuplas tipo J colocadas a la salida del tanque y a la entrada y salida del reactor solar. En la Tabla 3 se muestran las características principales del dispositivo experimental.

	Valor	Unidad
Volumen total del líquido	35,00	dm ³
Volumen irradiado	7,50	dm ³
Profundidad del volumen irradiado del reactor	30,00	mm
Espesor de la placa de acrílico	3,20	mm
Área de la ventana	0,25	m ²
Ángulo de inclinación del reactor	30,00	grados

Tabla 3: Principales características del sistema solar de tratamiento de aguas.

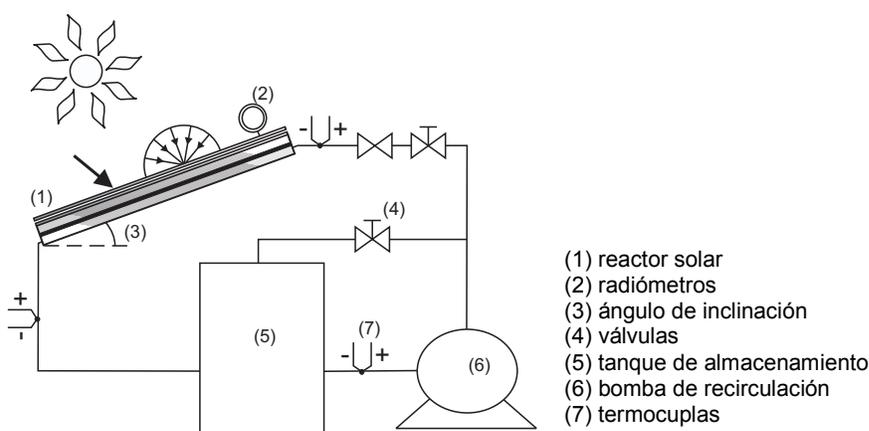


Figura 4: Diagrama del sistema de tratamiento de aguas.

Procedimiento experimental.

Las experiencias solares de degradación fueron realizadas en el mes de diciembre de 2008 en los alrededores de la ciudad de Santa Fe, en días de cielo claro con ausencia de nubes. Cada experimento se inicia cuando el dispositivo de tratamiento se ubica en un lugar despejado, sin la presencia de obstáculos que distorsionen la radiación incidente. Con la ventana del reactor cubierta, se encienden los radiómetros y termocuplas y se llena el tanque de almacenamiento con el agua destilada. Luego se cierra la válvula de paso al reactor y se enciende la bomba con la válvula de reciclo abierta. Seguidamente, se agregan en el tanque las soluciones del contaminante (4000 ml) y sulfato férrico (500 ml), por último la de peróxido de hidrógeno (100 ml); se deja homogeneizar durante 1 min y se toma una muestra. Luego se abre la válvula de paso al reactor, una vez lleno, se toma la muestra correspondiente al tiempo 0 del experimento y se permite el ingreso de la radiación solar al extraer el elemento obturador.

Se tomaron mediciones de temperatura en el tanque, radiación global y UV a la vez que se extrajo un volumen de la mezcla reactiva. Las muestras de Fe (II) y Fe total se analizan luego de cada medida, mientras que las de 2,4-D, COT y peróxido de hidrógeno se estudian al finalizar la experiencia. Las técnicas analíticas corresponden a las empleadas en los experimentos de laboratorio. En la Tabla 4 se detallan las corridas experimentales realizadas a escala planta piloto y las conversiones porcentuales de 2,4-D y COT a los 30 y 210 minutos de reacción, respectivamente. También se muestran los resultados para el peróxido de hidrógeno (P).

n	Día	Hora de inicio (h)	R	Fe (ppm)	T (°C)	Reacción	Conversiones (%)			
							X _{2,4-D,30}	X _{P,30}	X _{COT,210}	X _{P,210}
1	03.12.2008	12,7	31,5	2,8	28,0	irradiada	95,1	22,7	91,6	99,3
2	04.12.2008	12,9	31,6	3,0	30,2	no irradiada	18,2	0,3	44,3	42,4
3	05.12.2008	12,9	30,5	1,0	31,3	irradiada	61,7	10,6	99,0	92,1
4	15.12.2008	10,9	24,6	1,0	32,7	irradiada	59,7	4,6	99,5	98,4
5	16.12.2008	11,2	6,6	1,5	30,7	irradiada	60,0	16,5	83,5	98,5
6	17.12.2008	10,7	6,6	3,0	30,7	irradiada	100,0	53,5	80,1	99,4

Tabla 4: Condiciones de operación de las experiencias solares de degradación de 2,4-D y conversiones porcentuales de los reactivos.

Resultados de experiencias solares.

En las Figuras 5 y 6 se muestran las variaciones de las concentraciones relativas a las concentraciones iniciales de 2,4-D y COT en función del tiempo del tratamiento solar; los valores de la temperatura del sistema medidos en cada experiencia solar y las mediciones de la radiación solar UV y radiación solar total.

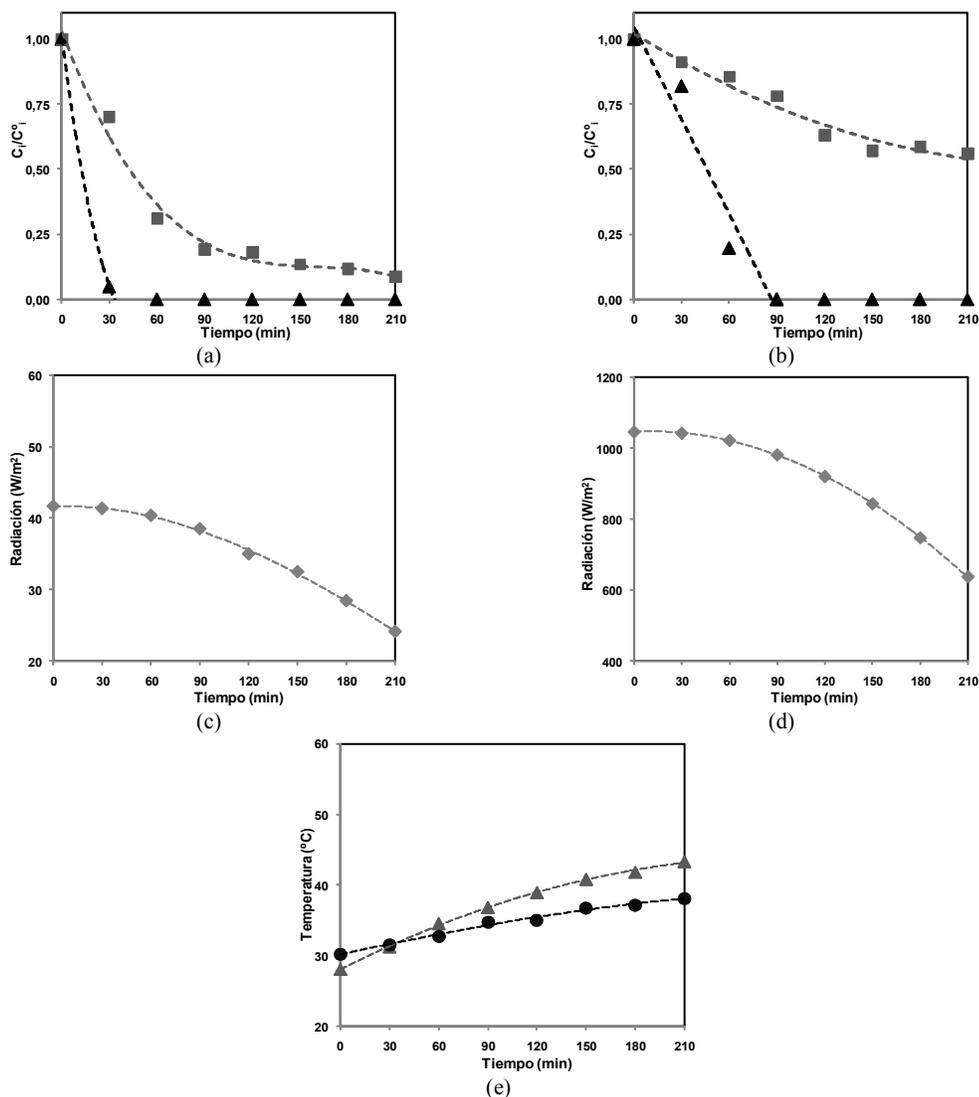


Figura 5. Concentración relativa de 2,4-D (▲) y COT (■) en función del tiempo en las experiencias de degradación solar n1 (a) y n2 (b); (n1 (♦)) radiación UV (c), radiación total (d) y temperaturas del sistema (n1 (▲), n2 (●)) (e).

La radiación solar produjo un incremento de un 143,2 % en la conversión de 2,4-D en el reactor solar (Figuras 5 (a) y (b)) a los 30 min del tratamiento. Al comparar las experiencias realizadas con las mayores concentraciones de Fe (III) (Tabla 4, experimentos n1 y n6) se observa que una mayor relación peróxido de hidrógeno / 2,4-D no favorece la degradación solar del contaminante. Además, en las experiencias donde sólo se ha variado la concentración de Fe(III) (Figuras 6 (a) y (b)) puede observarse una mayor velocidad de degradación del contaminante cuando se incrementa la concentración del hierro de 1 a 3 ppm para R = 6,6.

Es importante destacar que a los 120 minutos del tratamiento solar no se observó la presencia del contaminante ni de su intermediario principal (2,4-DCP).

Al analizar la variación de COT se observa una baja reducción del contenido de carbono orgánico total en ausencia de radiación después de 210 minutos de reacción. Para todos los experimentos irradiados esta reducción fue mayor al 80 %, a los 210 min de reacción. Sin embargo, sólo se obtuvo la mineralización completa del herbicida cuando no se consumió el peróxido de hidrógeno.

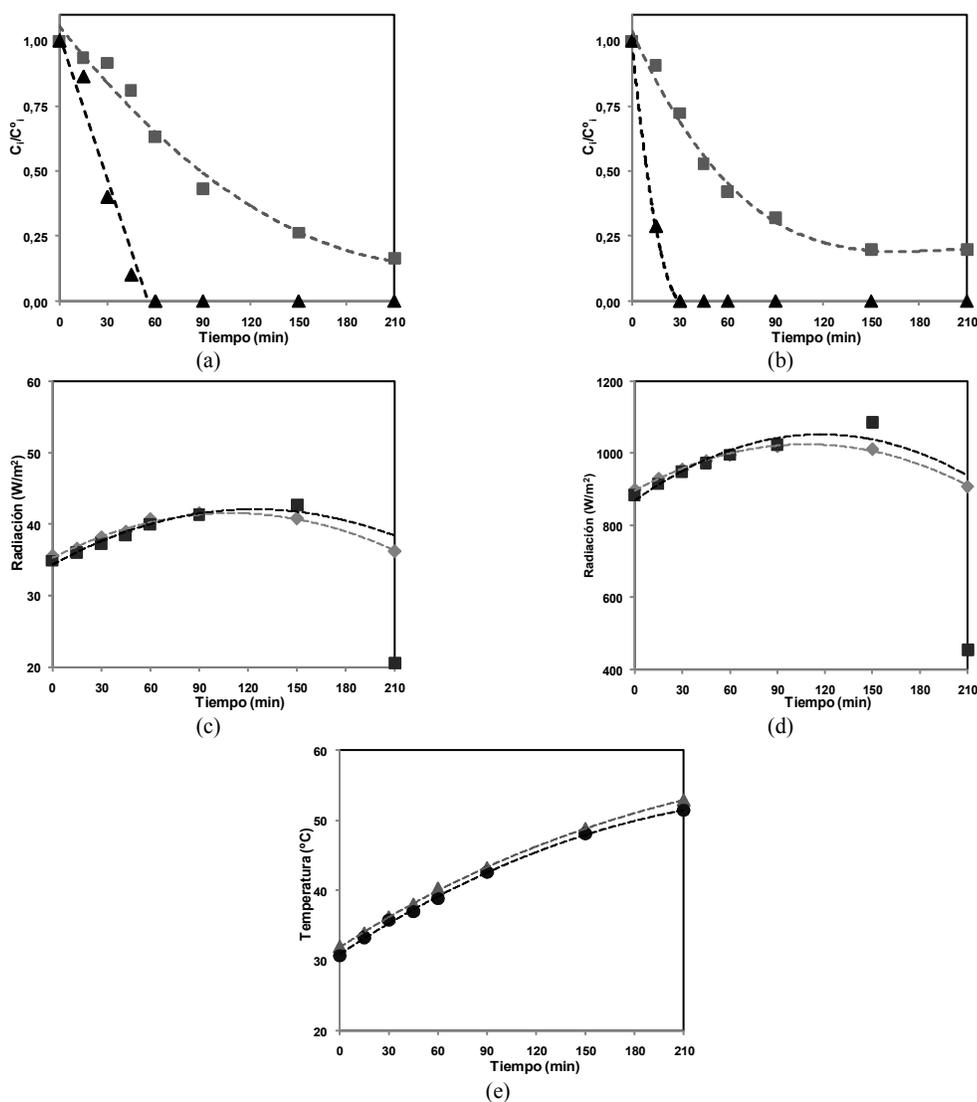


Figura 6. Concentración relativa de 2,4-D (▲) y COT (■) en función del tiempo en las experiencias de degradación solar n5 (a) y n6 (b); (n5 (◆); n6 (■)) radiación UV (c), radiación total (d) y temperaturas del sistema (n5 (▲), n6 (●)) (e).

CONCLUSIONES

Se determinó la eficiencia del sistema Fenton en la degradación de un herbicida y se evaluó la degradación y mineralización del mismo en distintas condiciones de operación para su posterior empleo en un reactor solar para la descontaminación de corrientes acuosas.

En un reactor de laboratorio discontinuo a temperatura constante, perfectamente agitado e irradiado desde su base (foto-Fenton) y no irradiado (Fenton) se estudió la degradación del herbicida 2,4-D.

Mediante los experimentos de laboratorio se demostró que el efecto de la temperatura es comparable al de la radiación sobre la reacción de Fenton. Además, el aumento de la temperatura incrementa la velocidad de degradación de 2,4-D de los sistemas Fenton y foto-Fenton.

Se estudió la degradación del herbicida 2,4-D bajo condiciones de días de cielo claro en un reactor solar a escala planta piloto en un sistema discontinuo, perfectamente agitado e irradiado (reacción foto-Fenton) y no irradiado (reacción Fenton).

En forma experimental se demostró el aumento de la velocidad de degradación del 2,4-D en presencia de radiación UV/Visible e IR solar mediante la comparación de reacciones irradiadas y oscuras. La conversión del contaminante incrementó un 143 % cuando se operó el reactor bajo condiciones irradiadas.

Se obtuvieron resultados de mineralización del contaminante para distintas condiciones de operación. En todos los experimentos irradiados la reducción de la carga de carbono orgánico total es superior al 80 %. Sin embargo, la mineralización total es factible en experimentos en los que no se consumió el peróxido de hidrógeno.

REFERENCIAS

- Chirón S., Fernández-Alba A.R., Rodríguez A., García-Calvo E. (2000). Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Water Research*, 34, 366-377.
- Comninellis C., Kapalka A., Malato S., Parson S.A., 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.
- Connick W.J. y Simoneaux M. (1982). Determination of (2,4- dichlorophenoxy)acetic acid and of 2,6-dichlorobenzonitrile in water by high-performance liquid chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 30, 258-260.
- Farias J., Rossetti G.H., Albizzati E.D., Alfano O.M. (2007). Solar degradation of formic acid: temperature effects on the photo-Fenton reaction. *Industrial Engineering Chemistry Reseach* 46, 7580-7586.
- Farias J., Rossetti G.H., Albizzati E.D., Alfano O.M. (2008). Reactor solar para descontaminación de aguas. Patente: Instituto Nacional de la Propiedad Intelectual P-080103697, Agosto 26, 2008.
- Farias J., Albizzati E.D., Alfano O.M. (2009). Kinetic study of the photo-Fenton degradation of formic acid. Combined effects of temperature and iron concentration. *Catálisis Today* 144, 117-123.
- Farias J., Albizzati E.D., Alfano O. M. (2009). Modeling and Experimental Verification of a Solar Reactor for the Photo-Fenton Treatment. 5th International Conference Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, Berlín, Alemania.
- García-Montaña J., Pérez-Estrada L., Oller I., Maldonado M., Torrades F., Peral J. (2008). Pilot plant scale reactive dyes degradation by solar Photo- Fenton and biological processes. *Journal of Photochemical and Photobiology A: Chemistry*, 195, 205-214.
- Gernjak W., Fuerhacker M., Fernández-Ibáñez P., Blanco J., Malato S. (2006). Solar photo-Fenton treatment-process parameters and process control. *Applied Catalysis B: Environmental* 64, 121-130.
- Hammerly J.A. (2003). Medio ambiente y normas ambientales de la provincia de Santa Fe, Centro de ediciones técnicas del Colegio de Ingenieros Especialistas de la Provincia de Santa Fe Distrito I.
- Lapertot M., Pulgarín C., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Pérez-Estrada L., Oller I., Gernjak W., Malato S. (2006). Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. *Water Research*, 40, 1086-1094.
- Peller J., Wiest O., Kamat P. V. (2004). Hydroxyl radical's role in the remediation of a common herbicide, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4- D). *Journal of Physical Chemistry A*, 108, 10925-10933.
- Paggi S.J., Paggi J.C., Martínez M.J., Alfano O.M., Cassano A.E. (2005). Degradación del 2,4-D con el proceso UV-peróxido de hidrógeno. Evaluación de la toxicidad aguada. Actas del XIV Congreso Argentino de Catálisis, Santa Fe, Argentina, Octubre 18 – 21, 2005 (en CD).
- Pignatello J.J. (1992). Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, 26, 944-951.
- Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36, 1-84.
- Sun Y. y Pignatello J.J. (1993a). Photochemical reactions in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺ / H₂O₂ / UV. *Environmental Science Technology* 27, 304-310.
- Torrades F., Pérez M., Mansilla H.D., Peral J. (2003). Experimental desing of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. *Chemosphere* 53, 1211-1220.
- Zapata, A.; Velegraki, T.; Sánchez-Pérez, J. A.; Mantzavinos, D.; Maldonado, M. I.; Malato, S. (2009). Solar Photo-Fenton Treatment of Pesticides in Water: Effect of Iron Concentration on Degradation and Assessment of Ecotoxicity and Biodegradability. *Applied Catalysis B: Environmental* 88, 448-454.

ABSTRACT

The photo-Fenton treatment is very efficient for decontamination of water with agrochemicals. In this work the degradation of 2,4-D herbicide has been study. The temperature and radiation effects produced on the herbicide oxidation to different iron concentrations and hydrogen peroxide to 2,4-D ratios has been analyzed in the laboratory. Next, the degradation in a pilot-plant photoreactor that captures the thermal and photochemical solar radiation is studied. The conversion enhancement of 128.6 % is achieved when the temperature is increased in non-irradiated lab experiments. The enhancement greater than 80 % is obtained in irradiated experiments at the lowest temperature. The solar radiation produced a conversion enhancement of 143.2 % after 30 min of reaction time in the pilot-plant reactor and the 2,4-D total mineralization is possible after 210 min of treatment time.

Keywords: solar radiation, photo-Fenton treatment, decontamination, agrochemicals, solar reactor.