

MINERALIZACIÓN DEL HERBICIDA COMERCIAL 2,4-D AMINA EN LABORATORIO Y EN REACTOR SOLAR A ESCALA PILOTO

L. Conte¹, P. Querini², E. Albizzati³, O. Alfano⁴

INTEC, Universidad Nacional del Litoral-CONICET, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina
Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2654, 3000 Santa Fe, Argentina
Tel.: 54 342 4511546. E-mail: lconte@santafe-conicet.gov.ar

Recibido: 03/08/12; Aceptado: 03/10/12

Resumen: Se estudian las eficiencias cuánticas de mineralización para la degradación foto-Fenton del herbicida comercial 2,4-D Amina empleando un reactor de laboratorio. Para todos los ensayos la concentración inicial del contaminante es de 30 ppm expresado en términos de la sal de dimetil amina del ácido 2,4 diclorofenoxiacético (TOC equivalente 13.5 ppm). A partir de los resultados experimentales y los cálculos de la velocidad promedio de absorción de fotones, se computaron las eficiencias cuánticas de mineralización aparente y absoluta. Para 30 min de reacción ($T=25^{\circ}\text{C}$), se alcanzaron valores máximos de eficiencias cuánticas de mineralización aparente y absoluta de 0.378 y 0.590 mol/Einstein, respectivamente. Para ensayos realizados empleando el reactor solar escala planta piloto, la mineralización completa del contaminante es alcanzada luego de 180 min ($R=50$). Además, para condiciones similares de operación solares se obtuvo una reducción 43 % mayor de TOC en la degradación del principio activo respecto al herbicida comercial.

Palabras clave: foto-Fenton, eficiencias cuánticas, herbicida comercial, reactor solar.

INTRODUCCIÓN

Como resultado de la actividad agrícola intensiva, grandes volúmenes de agua que contienen altas cantidades de pesticidas son generados durante la limpieza de equipos fumigadores y recipientes de agroquímicos, produciendo un impacto ambiental negativo. Uno de los plaguicidas frecuentemente empleadas en el control de malezas de hoja ancha es el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). La alta eficacia y el bajo costo relativo han sido responsables del uso continuo de 2,4-D durante varias décadas, generando polémicas entre los beneficios y los daños medioambientales que ocasiona.

El proceso foto-Fenton se ha aplicado con éxito en el tratamiento de residuos líquidos provenientes de diversas actividades agrícolas conteniendo agroquímicos (Ahmed et al., 2011; Al Momani et al., 2007; Malato et al., 2009; Zapata et al., 2010).

En trabajos previos se realizó un estudio teórico y experimental de la degradación foto-Fenton del principio activo, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (Merck ACS, 98%), empleando un reactor solar a escala planta piloto. Previamente en un fotorreactor de laboratorio, se propuso y verificó un modelo cinético del proceso. Se obtuvieron las expresiones de velocidad de reacción del ácido 2,4-D, del 2,4-diclorofenol (principal intermediario de la reacción) y del peróxido de hidrógeno (Conte et al., 2011; Conte et al., 2012; Farias et al., 2009a).

En el presente trabajo, la mineralización foto-Fenton del herbicida comercial 2,4-D Amina Zamba (58.4 g de 2,4-D amina en 100 ml de solución) en un reactor de laboratorio fue estudiada. Se analizan las principales variables que influyen al sistema, tales como temperatura, relación de las concentraciones iniciales molares de peróxido de hidrógeno / ácido 2,4-D equivalente (R), radiación, temperatura y concentración de hierro. Las eficiencias cuánticas de mineralización (aparente y absoluta) fueron calculadas. Además, se realizaron ensayos experimentales empleando el herbicida comercial en un reactor solar a escala planta piloto, determinándose la variación temporal de TOC, peróxido de hidrógeno, radiación solar y temperatura de operación. Los resultados obtenidos para corridas solares similares, empleando el principio activo y el herbicida comercial, fueron comparados.

FOTORREACTOR DE LABORATORIO

Descripción del reactor

El dispositivo empleado fue un reactor tanque perfectamente agitado. El fotorreactor es irradiado desde el fondo con una lámpara actínica, ubicada en el eje focal de un reflector cilíndrico construido con láminas de aluminio y de sección transversal parabólica (Tabla 1).

¹ Becario de Posgrado INTEC UNL CONICET

² Pasante de Grado INTEC UNL

³ Profesor Investigador FIQ UNL

⁴ Profesor Investigador INTEC UNL CONICET

Un agitador mecánico de teflón asegura las condiciones de mezclado en el reactor. El control de temperatura es realizado a través de una serie de serpentines de vidrio conectados a un baño termostático; completan el sistema un elemento obturador de la radiación que aísla el sistema lámpara-reflector del volumen de reacción, un dispositivo de toma de muestra y un termómetro.

Reactor (Pyrex)	
Volumen total de líquido	3000 cm ³
Diámetro	14.2 cm
Altura	18.9 cm
Reflector (Aluminio)	
Constante característica de la parábola	2.1 cm
Longitud	15.8 cm
Lámpara (Philips TLK 40W/09 N)	
Potencia de salida: 315 nm ≤ λ ≤ 380 nm	8.5 W
Diámetro	3.8 cm

Tabla 1. Fotorreactor tanque de laboratorio.

Cada experimento comienza cuando las soluciones de 2,4-D Amino y sulfato férrico son agregadas al reactor. El pH del medio es ajustado a 3 con ácido sulfúrico concentrado. La temperatura del baño termostático se fija según la condición de trabajo, y la solución de peróxido de hidrógeno es agregada al reactor. En el momento en que se extrae la muestra, la misma es filtrada y dividida en alícuotas.

Las mediciones de TOC son realizadas en un equipo Shimadzu TOC-5000A. La concentración del peróxido de hidrógeno se analiza empleando un espectrofotómetro UV-VIS CARY 100 BIO a 350 nm, por medio de una técnica iodométrica modificada. Además, la concentración del hierro total en solución es determinada empleando un método colorimétrico con 1,10-fenantrolina a 510 nm.

Resultados de laboratorio

El flujo de radiación neto sobre la ventana del reactor (q_w) fue evaluado mediante una actinometría, empleando ferrioxalato de potasio en solución acuosa (Murov et al., 1993). Se determinó un valor de $q_w = 1.67 \times 10^{-8}$ Einstein/cm² s.

Se efectuaron ensayos experimentales con diferentes valores de R, concentración inicial de hierro ($C_{Fe^{3+}}^0$) y temperatura de reacción, con el objetivo de evaluar su influencia sobre los niveles de conversión alcanzados.

Para comparar los niveles de mineralización logrados bajo diferentes condiciones de operación, dos eficiencias cuánticas fueron evaluadas (Satuf et al., 2007): la aparente ($\eta_{TOC,app}$) y la absoluta ($\eta_{TOC,abs}$).

$$\eta_{TOC,app} = \frac{\text{cantidad de TOC convertido}}{\text{cantidad de fotones que llegan a la pared del reactor}} = \frac{(TOC_0 - TOC_f)V_T}{q_w A_w \text{Tiempo}} \quad (1)$$

$$\eta_{TOC,abs} = \frac{\text{cantidad de TOC convertido}}{\text{cantidad de fotones absorbidos en el reactor}} = \frac{(TOC_0 - TOC_f)}{\langle e^a(x) \rangle \text{Tiempo}} \quad (2)$$

A_w es el área irradiada, V_T el volumen total del sistema y $\langle e^a(x) \rangle$ la velocidad volumétrica promedio de absorción de fotones en el interior del reactor (Alfano et al., 1985; Conte et al., 2011).

Se presentan en Tabla 2, los valores de $\eta_{TOC,app}$ y $\eta_{TOC,abs}$ para diferentes condiciones de operación. En todos los casos el tiempo de reacción es de 30 min, siendo la temperatura de operación 25° C, excepto para la corrida N6 (35 °C).

Para todos los ensayos realizados, la eficiencia cuántica de mineralización absoluta es mayor a la correspondiente eficiencia cuántica de mineralización aparente. Este resultado indica, que para las condiciones de operación empleadas en el presente trabajo, los fotones que arriban a la ventana del reactor no son totalmente absorbidos en el medio de reacción.

Corrida	R (-)	$C_{Fe^{3+}}^0$ (ppm)	$\frac{(TOC_0 - TOC_f)}{\text{Tiempo}}$ (mol/cm ³ s)	$\langle e^s(x) \rangle$ (Einstein/cm ³ s)	$\eta_{TOC,app}$ (mol/Einstein)	$\eta_{TOC,abs}$ (mol/Einstein)
N1	28.5	10	2.315×10^{-10}	5.65×10^{-10}	0.263	0.410
N2	50	10	3.241×10^{-10}	5.65×10^{-10}	0.368	0.574
N3	80	10	3.333×10^{-10}	5.65×10^{-10}	0.378	0.590
N4	200	10	2.269×10^{-10}	5.65×10^{-10}	0.257	0.402
N5	28.5	3	0.324×10^{-10}	3.50×10^{-10}	0.037	0.093
N6(*)	28.5	3	2.778×10^{-10}	3.50×10^{-10}	0.315	0.794

(*)T = 35°C

Tabla 2. Condiciones y resultados obtenidos para las corridas de laboratorio, t= 30 min.

La corrida N5, presenta las menores eficiencias de mineralización. Notar que el ensayo es el menos favorecido por la baja temperatura de operación, concentración de hierro y peróxido.

Comparando las corridas N1 y N5, puede apreciarse el importante efecto de la concentración inicial de hierro sobre la reacción foto-Fenton para bajas temperaturas (T=25°C). Valores de $\eta_{TOC,app}$ igual a 0.037 mol/Einstein (o $\eta_{TOC,abs} = 0.093$ mol/Einstein) y 0.263 (o $\eta_{TOC,abs} = 0.410$ mol/Einstein) se logran al incrementar la concentración inicial de hierro de 3 a 10 ppm.

Además, puede observarse un incremento en las eficiencias de mineralización a medida que aumenta el valor de R para el rango 28.5-80 (corridas N1-N3). Sin embargo, para elevadas concentraciones de peróxido de hidrógeno (R=200, corrida N4), la conversión de TOC es menor que para R=80, por lo que se produce una reducción en las eficiencias cuánticas (Figura 1). Notar que para elevadas concentraciones, el peróxido de hidrógeno actúa como “atrapador” de radicales, compitiendo en la degradación del contaminante y reduciendo su velocidad de reacción.

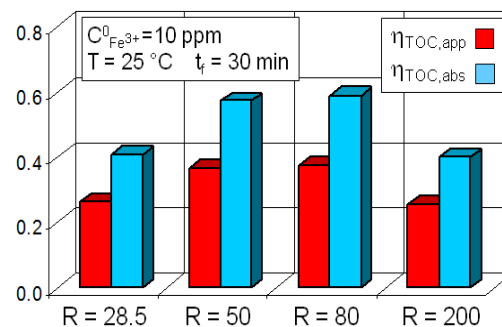


Figura 1. Eficiencias cuánticas de mineralización para diferentes condiciones experimentales.

Contrastando las corridas N5 y N6, puede observarse la influencia de la temperatura de reacción sobre el proceso foto-Fenton (Figura 2). Al incrementar la temperatura de 25 a 35°C, se alcanzan eficiencias de mineralización ocho veces mayores. Este muy importante efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción puede ser aplicado en los reactores solares de descontaminación foto-Fenton.

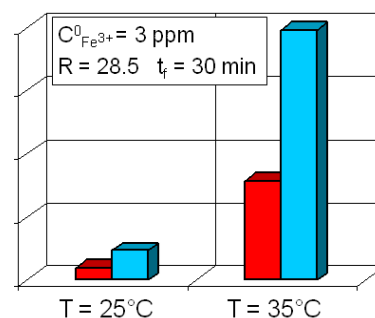


Figura 2. Eficiencias cuánticas de mineralización para diferentes temperaturas de reacción.

Finalmente, considerando un tiempo de reacción de 60 min, se alcanza una conversión de TOC mayor al 80% para las corridas N1-N4 y N6. Además, para 120 min de reacción, la mencionada conversión alcanza valores del 90-100%. Sin embargo, para las condiciones de la corrida N5, su valor no supera el 15%.

FOTORREACTOR SOLAR

Descripción del dispositivo

Los ensayos se realizaron en el reactor escala planta piloto, operando con reciclo, mediante una bomba centrífuga de alto caudal y un tanque de almacenamiento (Figura 3). El dispositivo se posiciona mirando al norte, inclinado a 30 ° respecto a la horizontal.



Figura 3. Fotografía del reactor solar piloto.

El experimento comienza ubicando el reactor en un lugar despejado, sin la presencia de obstáculos que distorsionen la radiación incidente. Con la ventana del reactor cubierta, se conectan los radiómetros y termocuplas, y se llena el tanque de almacenamiento con agua destilada. Seguidamente, se agregan en el tanque las soluciones del contaminante y sulfato férrico, por último la de peróxido de hidrogeno homogeneizando la mezcla reaccionante. Luego se abre la válvula de paso al reactor, y una vez lleno se toma la primera muestra y se permite el ingreso de la radiación solar sobre el reactor. Se toman periódicamente mediciones de temperatura, radiación global y radiación UV, a la vez que se extrae una muestra de la mezcla reactiva. Las técnicas analíticas corresponden a las empleadas en los experimentos de laboratorio.

El reactor usado fue diseñado para absorber las radiación solares UV, VIS e IR, mientras que los reactores de descontaminación en general operan aprovechando sólo la radiación UV-VIS (Conte et al., 2012; Farias et al., 2009b). La captación de radiación IR solar tiene por objeto aumentar la temperatura de la solución, y favorecer la velocidad de degradación de las sustancias contaminantes.

Resultados a escala piloto

En la Figura 4 se presentan las variaciones temporales en la concentración de TOC y peróxido de hidrógeno, alcanzadas para diferentes condiciones experimentales, empleando el herbicida comercial.

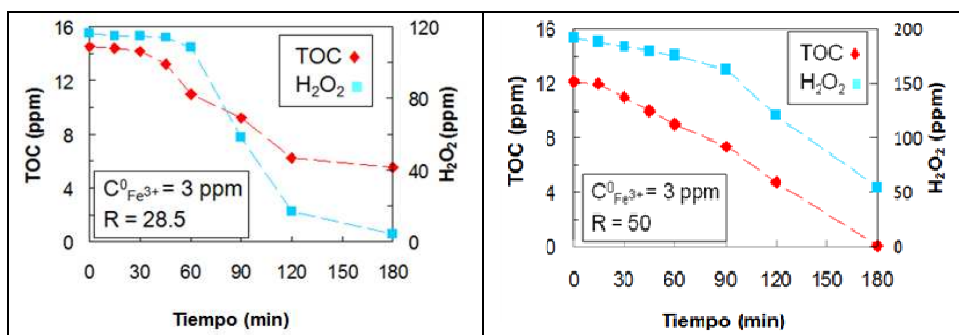


Figura 4. Variaciones temporales en la concentración de TOC y peróxido de hidrógeno (corridas solares).

Para una baja concentración de peróxido de hidrógeno (R=28.5), el agente oxidante es completamente consumido, no alcanzándose una conversión total del TOC (sólo 62 %). Sin embargo, para R=50 se observa una conversión total de TOC (mineralización de la materia orgánica) luego de 180 min de reacción.

La Figura 5 muestra la variación de radiación solar total y de la temperatura en el reactor piloto.

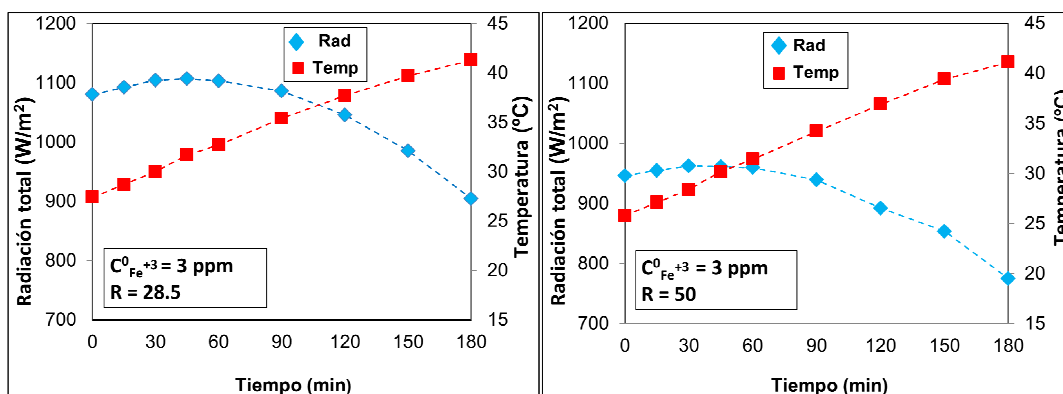


Figura 5. Radiación total y temperatura de reacción en las corridas solares.

La radiación solar recibida es muy alta en ambos casos. La radiación máxima es 1107 W/m^2 , y la mínima 775 W/m^2 . En lo relacionado con el comportamiento térmico, el incremento de temperatura promedio en el reactor es $14.6 \text{ }^\circ\text{C}$, pero debe tenerse en cuenta que existe un cierto aporte térmico de la bomba centrífuga.

Se presentan en Tabla 3, las conversiones de TOC (X_{TOC}) y Peróxido (X_{PER}) obtenidas en el reactor solar, para la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (Conte et al., 2012; Farias et al., 2009a) y el herbicida comercial (2,4-D Amina ZAMBA). Ambas corridas fueron realizadas con valores similares de R, $C_{\text{Fe}^{3+}}^0$, radiación solar, temperatura y concentración inicial de contaminante.

Contaminante	R (-)	$C_{\text{Fe}^{3+}}^0$ (ppm)	Conversiones (%)			
			$X_{\text{TOC},60}$	$X_{\text{PER},60}$	$X_{\text{TOC},180}$	$X_{\text{PER},180}$
Herbicida comercial	28.5	3	24.30	7.10	62.00	96.40
Principio activo	31.5	2.8	68.70	51.7	88.70	99.00

Tabla 3. Comparación de la degradación solar del herbicida comercial y el principio activo.

Puede observarse, que luego de 180 min de reacción, el consumo de peróxido en ambos casos es cercano al 100 %. Sin embargo, una reducción 43 % mayor de TOC en la degradación del principio activo es obtenida (88.7 % para el principio activo y 62.0 % para el herbicida comercial). Además, tanto para el principio activo como para el herbicida comercial, se consumen aproximadamente 12.5 g de peróxido por g de TOC eliminado. Es importante notar que el menor valor de la conversión de TOC, se debe a los coadyuvantes que acompañan al principio activo en la formulación comercial.

CONCLUSIONES

- Con los ensayos realizados en el reactor de laboratorio, se comprueba la eficiencia de la reacción foto-Fenton en la degradación del herbicida comercial 2,4-D Amina en solución acuosa.
- A los 30 min de reacción, operando con $R=80$ y 10 ppm de hierro ($T=25^\circ\text{C}$), la eficiencia cuántica aparente del proceso es máxima ($0.378 \text{ mol/ Einstein}$), mientras que la eficiencia cuántica absoluta es mayor ($0.590 \text{ mol/ Einstein}$). Se alcanzan eficiencias de mineralización ocho veces mayores al incrementar la temperatura de 25 a 35°C ($C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 3 \text{ ppm}$ y $R=28.5$).
- Para $R=28.5$ se verifica la importante contribución del aumento en la concentración de hierro a la mineralización. También, se constata el efecto negativo de trabajar a elevadas concentraciones de peróxido de hidrógeno. Para $C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 10 \text{ ppm}$, las eficiencias cuánticas de mineralización obtenidas para $R=200$, son un 30% menores a las alcanzadas con un valor de $R=80$.
- En los ensayos realizados con bajo contenido de hierro ($C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 3 \text{ ppm}$) en el reactor solar piloto, se obtuvo una conversión de TOC cercana al 100 % luego de 180 min de reacción ($R=50$); dicha conversión fue sólo del 62 % para $R=28.5$.
- El reactor solar tiene un comportamiento térmico que beneficia la descontaminación dado que se logran aumentos de temperatura de casi $5 \text{ }^\circ\text{C}$ en cada hora de operación. Este incremento está asociado a los elevados valores de radiación observados y la contribución de la bomba que forma parte del sistema.
- Para condiciones similares de operación solares, la conversión de TOC observada para el herbicida comercial es un 43% menor a la obtenida con el principio activo. Debe tenerse en cuenta la presencia de los coadyuvantes adicionados al agroquímico comercial.

REFERENCIAS

- Alfano O., Romero R., Cassano A. (1985). A cylindrical photoreactor irradiated from the bottom. I. Radiation flux density generated by a tubular source and a parabolic reflector. *Chemical Engineering Science*, 40, 2119-2127.
- Ahmed B., Limem E., Abdel-Wahab A., Bensalah N. (2011). Photo-Fenton treatment of actual agro-industrial wastewaters. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50, 11, 6673-6680.
- Al Momani F. A., Shawaqfeh A. T., Shawaqfeh M. S. (2007). Solar wastewater treatment plant for aqueous solution of pesticide. *Solar Energy*, 81, 10, 1213-1218.
- Conte L., Farias J., Albizzati E., Alfano O. (2011). Tratamiento de un herbicida comercial por el proceso foto-Fenton. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 15, 3.87-3.92.
- Conte L., Farias J., Albizzati E.; Alfano O. (2012). Photo-Fenton degradation of the herbicide 2,4-D in laboratory and solar pilot-plant reactors. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 51, 4181-4191.
- Farias J., Barlatey A., Albizzati E., Alfano O. (2009a). Degradación foto-Fenton del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 13, 03.39 -03.46.
- Farias J., Rossetti G., Albizzati E., Alfano O. (2009b). Reactor solar para descontaminación de aguas. Patente 080103697, República Argentina. *Boletín de Patentes INPI*, N° 559, 48.
- Malato S., Fernández-Ibañez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recents overview and trends. *Catalysis Today*, 147, 1-59.
- Murov S., Carmichael I., Hug L. (1993). *Handbook of Photochemistry*, 2nd ed., 299-305. Marcel Dekker, New York.
- Satuf M., Brandí R., Cassano A., Alfano, O. (2007). Quantum efficiencies of 4-chlorophenol photocatalytic degradation and mineralization in a well-mixed slurry reactor. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 46, 43-51.
- Zapata A., Oller I., Rizzo L., Hilgert S., Maldonado M.I., Sánchez-Pérez J.A., Malato S. (2010). Evaluation of operating parameters involved in solar photo-Fenton treatment of wastewater: Interdependence of initial pollutant concentration, temperature and iron concentration. *Applied Catalysis B: Environmental*, 97, 292-298.

ABSTRACT

A study of the quantum efficiency of the photo-Fenton mineralization of a commercial herbicide 2,4-D amine in a laboratory reactor is presented. All the experimental runs were performed with an initial concentration of contaminant of 30 ppm expressed in terms of the dimethyl amine salt of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (equivalent to 13.5 ppm TOC). A set of experimental runs were performed to study the effects of the operating parameters on the Total Organic Carbon (TOC) conversion as a function of time. Different values of the hydrogen peroxide and ferric iron initial concentrations, and reaction temperatures were studied. From the experimental results and the average photon absorption calculations for the photo-Fenton treatment of this commercial herbicide, apparent and absolute quantum efficiencies of mineralization were defined and computed. For 25 °C and a reaction time equal to 30 min, maximum apparent and absolute quantum efficiencies of mineralization equal to 0.378 and 0.590 mol/Einstein, respectively, were obtained. Results of the commercial herbicide degradation using a solar reactor at pilot plant scale are also presented. The complete mineralization of pollutants is achieved after 180 min of reaction ($R = 50$). In addition, for similar solar operating conditions, a 43% greater TOC reduction was achieved for the degradation of the active principle with respect to the commercial herbicide.

Keywords: Photo-Fenton, quantum efficiency, commercial herbicide, solar reactor.