

ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE DEGRADACIÓN FOTÓNICA Y CUÁNTICA DEL ÁCIDO PERFLUOROOCCTANOICO (PFOA) APLICANDO EL PROCESO FOTO- FENTON TIPO PERSULFATO

Cabrera Nahuel

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC I)

Director: Conte, Leandro

Codirector: Giménez, Bárbara

Área: Ingeniería

Palabras clave: Contaminantes de Interés Emergente, Procesos Avanzados de Oxidación, Ferrioxalato

INTRODUCCIÓN

El ácido perfluorooctanoico (PFOA) es un compuesto perteneciente a las sustancias perfluoroalquiladas y polifluoroalquiladas (PFAS), las cuales han sido producidas en grandes cantidades durante los últimos 50 años (envases, pinturas, tensoactivos, etc.). Sin embargo, este tipo de sustancias presentan una extrema persistencia ambiental y una vez ingresados al cuerpo se bioacumulan (Borrull, J. y col., 2021). Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) representan una alternativa factible para la degradación de Contaminantes de Interés Emergentes (CIEs), gracias a su eficiencia para transformar moléculas orgánicas complejas en compuestos simples y biodegradables por medio de la generación de especies químicas oxidantes altamente reactivas (Checa-Fernandez, A. y col., 2021). Entre las PAOs se encuentran los procesos Fenton, foto-Fenton y tipo Persulfato. Los dos últimos resultan atractivos dado que permiten utilizar el sol como fuente de energía para la activación fotoquímica. En los Procesos tipo Persulfato (PPS) se pueden generar tanto radicales $SO_4^{-2\cdot}$ como $OH\cdot$. Estos radicales, presentan mecanismos de acción de reacción muy diferentes que permiten un uso complementario de los mismos en las estrategias de degradación (Guo, S. y col., 2020). En el presente estudio se evaluará la degradación del PFOA, utilizando un Proceso tipo Persulfato, a través del cálculo de eficiencias.

OBJETIVOS

- Estudiar el Proceso tipo Persulfato (PPS) aplicado a la remoción de ácido perfluorooctanoico (PFOA) empleando como catalizador al complejo ferrioxalato.
- Obtener los valores de la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA) para los sistemas en estudio.
- Comparar el desempeño de dos fotorreactores diferentes al realizar la degradación del PFOA utilizando persulfato como oxidante, empleando dos parámetros: eficiencia de degradación fotónica y eficiencia de degradación cuántica.

Título del proyecto: Tecnologías avanzadas de oxidación para la eliminación de contaminantes emergentes en aguas residuales.

Instrumento: CAI+D 2020 PI TIPO II Grupos consolidados

Año convocatoria: 2020

Organismo financiador: UNL

Director: Satuf, María Lucila

METODOLOGÍA

Equipamiento y condiciones experimentales empleadas

Se desarrollaron una serie de experimentos a fin de analizar las eficiencias de los distintos sistemas. Se realizaron diversos ensayos experimentales empleando dos fotorreactores de laboratorio. El reactor de placa plana (**Figura 1 (a)**) es de vidrio borosilicato y se encuentra ubicado en un sistema con reciclo que también incluye un tanque de almacenamiento. Un intercambiador de calor conectado a un baño termostático y una bomba centrífuga completan el sistema, de modo de asegurar la temperatura constante y condiciones de mezcla completa, durante la reacción. A su vez, el reactor se encuentra irradiado lateralmente por un simulador solar al que pueden acoplarse diferentes filtros de radiación (Oriel, modelo 9600).

Por otra parte, el reactor tanque es de vidrio Pyrex y la base de cuarzo Suprasil y se encuentra irradiado desde el fondo con una lámpara fluorescente de vapor de mercurio (Philips TL 40 W/09N). Además, se encuentra equipado con un termómetro, un dispositivo de toma de muestra y un agitador de velocidad variable (**Figura 1 (b)**). Asimismo, para garantizar condiciones isotérmicas, el dispositivo se encuentra conectado a un baño termostático.

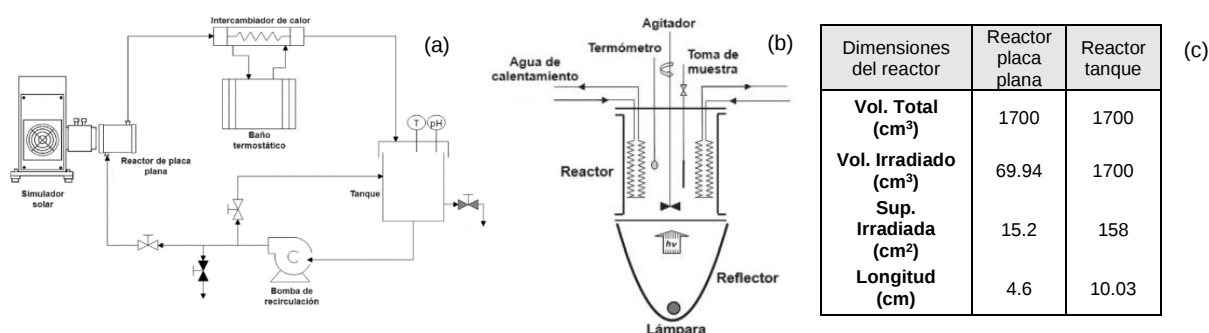


Figura 1: (a) reactor de placa plana; (b) reactor tanque; (c) dimensiones de los reactores

Para todos los ensayos, las concentraciones iniciales de PFOA y PS fueron de 40 y 18550 ppm, respectivamente, el pH 3 y la temperatura 50°C. La concentración inicial de Fe³⁺ fue de 10 o 20 ppm (siempre manteniendo la relación molar Fe/Oxalato = 1/3). El tiempo total de los experimentos fue de 360 min., y las muestras fueron extraídas a tiempos predefinidos (t = 0, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 y 360 min.).

En la **Tabla 1** se presentan las condiciones utilizadas en los experimentos:

Tabla 1. Condiciones utilizadas en cada experimento

Experimento	Reactor	$q_w \times 10^{10}$ (Einstein cm ⁻² s ⁻¹)	$C_{Fe^{3+}}^0$ (ppm)
Run N1	placa plana	607.719	10
Run N2	placa plana	1156.372	10
Run N3	placa plana	607.719	20
Run N4	tanque	68.210	10

Eficiencias Fotónicas y Cuánticas de Degradación

Con el fin de cuantificar y comparar la degradación del PFOA utilizando distintos sistemas, se evaluaron dos eficiencias de degradación: la fotónica (Ec. (1)) y la cuántica (Ec. (2)).

$$\eta_{PFOA,pho} = R_{PFOA}^t \frac{V_T}{q_w A_w} \quad (1)$$

$$\eta_{PFOA,qua} = R_{PFOA}^t \frac{V_T}{V_R \langle e^a(x, t) \rangle_{V_R}} \quad (2)$$

Para evaluar el denominador de la eficiencia de degradación cuántica (Ec. (2)) es necesario conocer el promedio volumétrico de la LVRPA en el volumen irradiado del reactor. Se propuso un modelo unidimensional para calcular la LVRPA espectral en función de la coordenada longitudinal (x) y del tiempo de reacción (t) (Conte L. y col., 2014):

$$e_\lambda^a(x, t) = q_{w,\lambda} \kappa_\lambda(t) \exp[-\kappa_{T,\lambda}(t) x] \quad (3)$$

En la Ecuación 3, $q_{w,\lambda}$ es el flujo de radiación espectral discretizado sobre la ventana del reactor (cuantificado experimentalmente mediante espectrómetro portátil), κ_λ el coeficiente de absorción volumétrico de las especies reactivas (determinado experimentalmente mediante espectrofotómetro) y $\kappa_{T,\lambda}$ el coeficiente de absorción volumétrico total del medio reactivo.

Para obtener el término $e_\lambda^a(x, t)$ a utilizar en la solución numérica, es necesario integrar la Ecuación 3 en el rango del espectro de interés ($\lambda_{min} = 300 \text{ nm} \leq \lambda \leq \lambda_{max} = 500 \text{ nm}$) y así obtener la LVRPA policromática, dado que tanto el espectro de emisión de la fuente de radiación como las propiedades ópticas de las especies reaccionantes (ferrioxalato) son funciones de la longitud de onda. Posteriormente, podemos obtener el promedio volumétrico de la LVRPA policromática en el volumen irradiado del reactor, considerando que la sección del fotorreactor es constante (Ec. (4)):

$$\langle \sum_\lambda e_\lambda^a(x, t) \rangle_{V_R} = \frac{\kappa_\lambda(t) \sum_\lambda q_{w,\lambda} [1 - \exp(-\kappa_{T,\lambda}(t) L_R)]}{L_R \kappa_{T,\lambda}(t)} \quad (4)$$

Donde L_R es la longitud del fotorreactor.

Finalmente, considerando que la especie que presenta mayores coeficientes de absorción de radiación en el sistema es $Fe^{3+}(C_2O_4)_3^{3-}$ se obtiene la siguiente ecuación (Ec. (5)):

$$\langle \sum_\lambda e_\lambda^a(x, t) \rangle_{V_R} = \frac{\sum_\lambda q_{w,\lambda} [1 - \exp(-\alpha_{Fe^{3+}(C_2O_4)_3^{3-}, \lambda} C_{Fe^{3+}(C_2O_4)_3^{3-}}(t) L_R)]}{L_R} \quad (5)$$

RESULTADOS

Los valores obtenidos de LVRPA en los distintos experimentos se muestran en la **Tabla 2**. Se observa que el mayor valor de LVRPA se obtiene cuando se utiliza el reactor de placa plana sin uso del filtro. A su vez, para el caso del reactor tanque el valor obtenido es considerablemente más bajo que para el resto de los casos debiéndose principalmente a que el flujo de radiación incidente resulta inferior.

Tabla 2. Valores de LVRPA obtenidos

Experimento	$\langle e^a(x, t) \rangle_{V_R} \times 10^{10}$ (Einstein $cm^{-3}s^{-1}$)
Run N1	57.823
Run N2	244.053
Run N3	80.384
Run N4	6.353

A su vez, se presentan en la **Tabla 3** las eficiencias de degradación fotónica y cuántica para cada experimento a $t = 180$ min. y $t = 360$ min.

Se observa que los mayores valores de eficiencia, tanto fotónica como cuántica, se obtienen para el caso del reactor de placa plana con filtro (Run N1) y concentración inicial de $\text{Fe}^{3+} = 10$ ppm, destacándose una eficiencia cuántica de 0.817 a $t = 180$ min. y de 0.811 a $t = 360$ min. Por otra parte, vemos que cuando se utilizó el reactor de placa plana sin filtro (Run N2) y el reactor tanque (Run N4) las eficiencias no superaron el 15%.

Tabla 3: eficiencia fotónica y eficiencia cuántica a $t = 180$ min. y $t = 360$ min.

t = 180 min.				t = 360 min.			
Experimento	$R_{PFOA}^{180} (mg L^{-1} min^{-1})$	Eficiencias de degradación		Experimento	$R_{PFOA}^{360} (mg L^{-1} min^{-1})$	Eficiencias de degradación	
		$\eta_{PFOA,pho}$	$\eta_{PFOA,qua}$			$\eta_{PFOA,pho}$	$\eta_{PFOA,qua}$
Run N1	4.827	0.358	0.817	Run N1	4.791	0.355	0.811
Run N2	3.566	0.139	0.143	Run N2	3.689	0.144	0.148
Run N3	3.330	0.247	0.405	Run N3	4.085	0.303	0.497
Run N4	1.387	0.088	0.088	Run N4	1.900	0.121	0.120

CONCLUSIONES

Fue presentado un estudio teórico y experimental de la degradación del contaminante PFOA utilizando un complejo de hierro (ferrioxalato) como fuente de hierro, y dos dispositivos de reacción. El efecto de distintas variables (tipo de reactor, uso de filtro o no, concentración de Fe^{3+}) en el funcionamiento de los distintos sistemas fue evaluada. Se observó que a todos los tiempos presentados los mejores valores de eficiencia se obtuvieron al utilizar el reactor de placa plana con filtro y concentración inicial de $\text{Fe}^{3+} = 10$ ppm, mientras que las menores eficiencias se obtienen utilizando el reactor tanque. Una opción a considerar en el futuro sería utilizar el reactor tanque con una lámpara que proporcione un flujo de radiación mayor.

En conclusión, el tipo de reactor y concentración inicial de Fe^{3+} demostraron ser factores que influyen en la eficiencia de degradación del ácido perfluorooctanoico. Se sugiere el desarrollo de investigaciones complementarias que se centren en analizar el comportamiento del proceso bajo diversas condiciones operativas, así como estudios orientados a optimizar los distintos sistemas, además de la futura aplicación en reactores solares escala planta piloto.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Borrull, J. y col.**, 2021. *Presence, behaviour and removal of selected organic micropollutants through drinking water treatment*. Chemosphere. 276: p. 130023.
- Checa-Fernandez, A. y col.**, 2021. *Application of Chelating Agents to Enhance Fenton Process in Soil Remediation: A Review*. Catalysts. 11(6).
- Conte, L. y col.**, 2014. *Photonic and quantum efficiencies for the homogeneous photo-Fenton degradation of herbicide 2,4-D using different iron complexes*. J Chem Technol Biotechnol 89:1967–1974.
- Guo, S. y col.**, 2020. *Hydroxyl radical-based and sulfate radical-based photocatalytic advanced oxidation processes for treatment of refractory organic matter in semi-aerobic aged refuse biofilter effluent arising from treating landfill leachate*. Chemosphere. 243: p. 125390.