

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL



Degradación de Contaminantes del Agua empleando Reactores Solares a escala Planta Piloto

Conte, Leandro Oscar

FICH

FACULTAD DE INGENIERIA
Y CIENCIAS HIDRICAS

INTEC

INSTITUTO DE DESARROLLO TECNOLÓGICO
PARA LA INDUSTRIA QUIMICA

Tesis de Doctorado **2015**



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas
Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química

DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES DEL AGUA EMPLEANDO REACTORES SOLARES A ESCALA PLANTA PILOTO

Leandro Oscar Conte

Tesis remitida al Comité Académico del Doctorado
como parte de los requisitos para la obtención
del grado de
DOCTOR EN INGENIERIA
Mención Ambiental
de la
UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

2015

Comisión de Posgrado, Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas, Ciudad Universitaria, Paraje "El Pozo",
S3000, Santa Fe, Argentina



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas

Santa Fe, 20 de febrero de 2015.

Como miembros del Jurado Evaluador de la Tesis de Doctorado en Ingeniería titulada *"Degradación de contaminantes del agua empleando reactores solares a escala planta piloto"*, desarrollada por el Ing. Leandro Oscar CONTE en el marco de la Mención "Ambiental", certificamos que hemos evaluado la Tesis y recomendamos que sea aceptada como parte de los requisitos para la obtención del título de Doctor en Ingeniería.

La aprobación final de esta disertación estará condicionada a la presentación de dos copias encuadernadas de la versión final de la Tesis ante el Comité Académico del Doctorado en Ingeniería.

Dr. Rubén Piacentini

Dra. Carolina Lorente

Dr. José Antonio Sánchez Pérez

Dra. Alicia Boix

Santa Fe, 20 de febrero de 2015

Certifico haber leído la Tesis, preparada bajo mi dirección en el marco de la Mención "Ambiental" y recomiendo que sea aceptada como parte de los requisitos para la obtención del título de Doctor en Ingeniería.

Ing. Enrique Albizzati
Codirector de Tesis

Dr. Orlando Alfano
Director de Tesis

ES COPIA.

Dr. JOSÉ LUIS MACOR
SECRETARIO DE POSGRADO
Facultad de Ingeniería y Cs. Hídricas

Universidad Nacional del Litoral
Facultad de Ingeniería y
Ciencias Hídricas

Secretaría de Posgrado

Ciudad Universitaria
C.C. 217
Ruta Nacional N° 168 - Km. 472,4
(3000) Santa Fe
Tel: (54) (0342) 4575 229
Fax: (54) (0342) 4575 224
E-mail: posgrado@fich.unl.edu.ar

Índice General

Resumen.	13
-----------------	----

Capítulo 1. Introducción.

1.1 Contaminantes Emergente.	17
1.1.1 Herbicidas. Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D).	18
1.1.2 Analgésicos. Paracetamol (PCT).	23
1.2 Tratamiento de aguas contaminadas con CEs.	25
1.2.1 Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs). Reacción de foto-Fenton.	25
1.3 Objetivos de la Tesis.	27
1.3.1 Objetivos Generales.	27
1.3.2 Objetivos Específicos.	27

Capítulo 2. Dispositivos de Reacción-Técnicas Analíticas.

2.1 Dispositivos Experimentales.	30
2.1.1 Reactor Tanque.	30
2.1.2 Reactor Anular Concéntrico.	31
2.1.3 Reactor de Placa Plana.	34
2.1.4 Foto-reactor Solar.	39
2.2 Determinaciones Analíticas.	45
2.2.1 Métodos Colorimétricos.	45
2.2.2 Determinación del Carbono Orgánico Total (TOC).	46
2.2.3 Cromatografía Líquida. Detector de Conductividad.	46
2.2.4 Cromatografía Líquida. Detector UV-Vis.	47
2.2.5 Ensayo de Toxicidad.	48
2.2.6 Flujo Incidente de Radiación.	49

Capítulo 3. Modelado de Reactores Foto-Fenton.

3.1 Balances de Materia.	56
3.2 Velocidad Volumétrica de Absorción de Fotones.	59
3.3 Balance de Energía Térmica.	67
3.4 Eficiencias Fotónicas y Cuánticas de Degradación y Mineralización.	71

Capítulo 4. Degradación foto-Fenton del Herbicida 2,4-diclorofenoxiacético. Principio Activo y Herbicida Comercial.

4.1 Modelo cinético.	74
4.2 Reactor de Laboratorio (Reactor Tanque).	80
4.2.1 Balance de Masa.	80
4.2.2 Ensayos Experimentales.	81
4.2.3 Estimación de Parámetros Cinéticos.	85
4.3 Reactor Solar escala Planta Piloto.	91
4.3.1 Modelado del dispositivo experimental.	91
4.3.2 Ensayos Experimentales.	91
4.3.3 Estimación de Parámetros Cinéticos y Térmicos.	93
4.4 Degradación foto-Fenton de un Herbicida Comercial (2,4-D Amina Zamba).	100
4.4.1 Ensayos Reactor de Laboratorio.	100
4.4.2 Ensayos Reactor Solar.	104
4.5 Conclusiones.	107

Capítulo 5. Eficiencias fotónicas para la degradación foto-Fenton del Paracetamol en agua.

5.1 Materiales y Métodos.	111
5.1.1 Materiales.	111
5.1.2 Dispositivo de Reacción.	111
5.1.3 Determinaciones Analíticas.	112
5.2 Ensayos Preliminares.	112
5.2.1 Selección de las concentraciones de reactivos.	112
5.2.2 Condiciones de Agitación.	113
5.2.3 Experimentos de control.	115
5.3 Degradación del PCT. Mineralización del sistema.	116
5.4 Eficiencias Fotónicas.	119
5.4.1 Eficiencias Fotónicas de Degradación.	119
5.4.2 Eficiencias Fotónicas de Mineralización.	121
5.5 Consumo de Agente Oxidante.	122
5.6 Conclusiones.	124

Capítulo 6. Eficiencias fotónicas y cuánticas para la degradación foto-Fenton del Herbicida 2,4-D empleando diferentes complejos de hierro.

6.1 Materiales y Métodos.	128
6.1.1 Materiales.	128
6.1.2 Dispositivo de Reacción. Procedimiento Experimental.	128
6.2 Ensayos Preliminares.	129
6.2.1 Condiciones de reacción.	129
6.2.2 Coeficientes de Absorción Volumétricos.	130
6.3 Degradación foto-Fenton del 2,4-D. Mineralización del Sistema.	134

6.4 Eficiencias fotónicas y cuánticas de degradación y mineralización.	136
6.5 Consumo de Agente Oxidante.	140
6.6 Conclusiones.	143

Capítulo 7. Degradación foto-Fenton del Herbicida 2,4-D en medio acuoso para condiciones de pH próximas a la neutralidad.

7.1 Diagramas de Especiación. Influencia de la relación molar Oxa/Fe y el pH de reacción sobre el comportamiento del sistema.	147
7.2 Modelo Cinético.	151
7.3 Reactor de Laboratorio.	161
7.3.1 Balance de Masa.	161
7.3.2 Ensayos Experimentales. Diseño Factorial Experimental (3^k).	162
7.3.3 Estimación de Parámetros Cinéticos.	175
7.4 Reactor Solar Escala Planta Piloto.	179
7.4.1 Modelado del Dispositivo Experimental.	179
7.4.2 Ensayos Experimentales.	180
7.4.3 Resultados Teóricos y Experimentales.	183
7.5 Conclusiones.	188

Capítulo 8. Conclusiones.

8.1 Degradación foto-Fenton del Herbicida 2,4-diclorofenoxiacético. Principio Activo y Herbicida Comercial.	192
8.2 Eficiencias fotónicas para la degradación foto-Fenton del Paracetamol en agua.	194

8.3 Eficiencias fotónicas y cuánticas para la degradación foto-Fenton del Herbicida 2,4-D empleando diferentes complejos de hierro.	197
8.4 Degradación foto-Fenton del Herbicida 2,4-D en medio acuoso para condiciones de pH próximas a la neutralidad.	197
Anexo I. Publicaciones Científicas.	199
Anexo II. Publicaciones en Congresos.	200
Nomenclatura.	202
Referencias.	205

Índice de Figuras.

Figura 1.1.	(a) Estructura química, y (b) espectro absorción UV-Vis (coeficiente de extinción molar, ϵ) del ácido 2,4-diclorofenoxiacético.	18
Figura 1.2.	(a) Estructura química, y (b) espectro absorción UV-Vis (coeficiente de extinción molar, ϵ) del analgésico acetaminofen.	23
Figura 2.1.	(a) Foto-Reactor tanque, 2) agitador, 3) lámpara, 4) reflector, 5) obturador, 6) fluido refrigerante, 7) toma de muestra y 8) termómetro. (b) Fotografía.	30
Figura 2.2.	(a) Esquema del dispositivo de reacción. (b) Detalle reactor anular concéntrico.	32
Figura 2.3.	Distribución espectral de potencia de salida asociada a las lámparas actínicas Philips modelos TL-K 40W/09 N y TL-DK 36 W/10.	34
Figura 2.4.	Esquema del dispositivo experimental. (1) Foto-reactor de placa plana, 2) "lamp housing", 3) colimador, 4) Intercambiador de calor, 5) baño termostático, 6) bomba de recirculación, 7) tanque de almacenamiento, 8) termómetro, y 9) toma de muestra.	35
Figura 2.5.	Simulador Solar: 1) Colimador, 2) Filtro Líquido, 3) Adaptador, 4) Porta Filtro. (b) Lamp housing: 1) Lámpara Xenón, 2) Reflector Posterior, 3) Condensadores.	36
Figura 2.6.	Comparación del espectro de radiación solar natural (AM 1.5 G) con el de una lámpara de Xenón de 150W, rango 300-800 nm.	37
Figura 2.7.	Filtros de Masa de Aire.	38
Figura 2.8.	(a) Esquema Reactor Planta Piloto. 1) Foto-Reactor Solar, 2) radiómetros, 3) ángulo de inclinación, 4) válvulas, 5) tanque de almacenamiento, 6) bomba de recirculación, 7) termocuplas. (b) Fotografía.	40
Figura 2.9.	(a) Esquema Placa Adquisición de datos. (b) Fotografía interior.	42

Figura 2.10.	Espectrómetro Portátil.	51
Figura 2.11.	Esquema de Funcionamiento del Espectrómetro Portátil.	51
Figura 3.1.	Metodología de trabajo.	54
Figura 3.2.	Componentes de la radiación global incidente sobre una superficie inclinada.	62
Figura 3.3.	Radiación solar incidente sobre una superficie inclinada.	65
Figura 3.4.	Flujos de Radiación directa asociados a la ventana del reactor. q_i , flujos incidentes; q_o , flujos salientes.	68
Figura 4.1.	Concentraciones relativas predichas (línea continua) y experimentales (símbolos) en función del tiempo, para $C_{2,4-D}^0 = 0,13$ mM y 20 °C. (a) Reacción Oscura, $R = 28,5$ y $C_{Fe(III)} = 5$ ppm; (b) Reacción Oscura, $R = 50$ y $C_{Fe(III)} = 1$ ppm y (c) Reacción Irradiada, $Rad = 1$, $R = 28,5$ y $C_{Fe(III)} = 1$ ppm. Símbolos: 2,4-D (\diamond), 2,4-DCP (\square) y HP (\triangle). Fenton ($\diamond, \square, \triangle$), foto-Fenton ($\blacklozenge, \blacksquare, \blacktriangle$).	88
Figura 4.2.	Conversiones del 2,4-D obtenidas para 30 min de reacción, en función de la temperatura de reacción y la concentración de hierro. Valores predichos (superficies) y experimentales (puntos). Símbolos: Fenton (símbolos sin relleno), foto-Fenton (símbolos rellenos), $R = 50$ (círculos), $R = 7$ (diamantes), $Rad = 1$.	90
Figura 4.3.	Predicciones del modelo (línea continua) y datos experimentales (símbolos) en función del tiempo. (a) Temperatura en el tanque de almacenamiento; (b) radiación solar UV; y (c) radiación solar total. Símbolos: Reacciones Irradiadas, $N=1$ ($—, \blacktriangledown$), $N=2$ ($—, \bullet$) y $N=3$ ($—, \blacktriangleleft$); Reacción Oscura, $N=4$ ($---, \nabla$).	96
Figura 4.4.	Concentraciones predichas (línea continua) y experimentales (símbolos) en función del tiempo, para $C_{2,4-D}^0 = 0,13$ mM. (a) Reacción Oscura, $R = 31,6$, $C_{Fe(III)} = 3$ ppm, $T^0 = 30$ °C; (b) Reacción Irradiada, $R = 31,5$, $C_{Fe(III)} = 2,8$ ppm, $T^0 = 28$ °C, (c) Reacción Irradiada, $R = 30,5$, $C_{Fe(III)} = 1$ ppm, $T^0 = 31$ °C, y (d) Reacción Irradiada, $R = 24,6$, $C_{Fe(III)} = 1$ ppm, $T^0 = 33$ °C .	98

	Símbolos: 2,4-D (\diamond), 2,4-DCP (\square) y HP (\triangle). Fenton ($\diamond, \square, \triangle$), foto-Fenton ($\blacklozenge, \blacksquare, \blacktriangle$).	
Figura 4.5.	Eficiencias fotónicas y cuánticas de mineralización evaluadas sobre diferentes condiciones experimentales.	102
Figura 4.6.	Eficiencias fotónicas y cuánticas de mineralización evaluadas para diferentes temperaturas de reacción.	103
Figura 4.7.	Evoluciones temporales del TOC y peróxido de hidrógeno. (a) $T^0 = 27,5$ °C, LST = 12,50 (ensayo realizado el día 16/03/2012); (b) $T^0 = 25$ °C, LST = 12,40 (ensayo realizado el día 17/04/2012).	104
Figura 4.8.	Evolución temporal de la Radiación Total y la temperatura de reacción (tanque de almacenamiento) (a) $T^0=27,5$ °C, LST=12,50 (ensayo realizado el día 16/03/2012); (b) $T^0 = 25$ °C, LST = 12,40 (ensayo realizado el día 17/04/2012).	105
Figura 5.1.	Evolución temporal de las concentraciones de TOC (a) y PCT (b) para diferentes caudales de recirculación.	114
Figura 5.2.	Evolución temporal de las concentraciones de PCT (línea continua) y TOC (línea discontinua).	115
Figura 5.3.	Evolución temporal del PCT. Fenton (símbolos sin relleno), foto-Fenton (símbolos rellenos). (a) $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, (b) $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$.	117
Figura 5.4.	Evolución temporal del TOC. Fenton (símbolos sin relleno), foto-Fenton (símbolos rellenos). (a) $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, (b) $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$.	118
Figura 5.5.	Eficiencias fotónicas de degradación en función de la concentración de agente oxidante para 2,5 min de reacción. Azul: 10 ppm Fe^{2+} , Rojo: 5 ppm Fe^{2+} .	120
Figura 5.6.	Eficiencias fotónicas de mineralización en función de la concentración de agente oxidante para 75 min de reacción. Azul: 10 ppm Fe^{2+} , Rojo: 5 ppm Fe^{2+} .	121
Figura 5.7.	Consumo Específico de Agente Oxidante para 15 min de reacción en función de la concentración de HP. Fenton (rojo), foto-Fenton (azul). (a) $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, (b) $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$.	123

- Figura 6.1.** Evolución temporal del 2,4-D. (a) pH = 3. (b) pH = 5. Símbolos: T = 25 °C (símbolos cerrados) y T = 35 °C (símbolos abiertos). Sulfato Férrico (◆), Oxalato Férrico (■), y Citrato Férrico (▲). 134
- Figura 6.2.** Evolución temporal TOC. (a) pH = 3. (b) pH = 5. Símbolos: T = 25 °C (símbolos cerrados) y T = 35 °C (símbolos abiertos). Sulfato Férrico (◆), Oxalato Férrico (■), y Citrato Férrico (▲). 135
- Figura 6.3.** Consumo Específico Inicial de Agente Oxidante ($\gamma_{H_2O_2/TOC}^0$). Sulfato Férrico (■), Oxalato Férrico (■) y Citrato Férrico (■). 141
- Figura 6.4.** Consumo Mínimo de Agente Oxidante necesario para alcanzar la Mineralización del Sistema ($\gamma_{H_2O_2/TOC}^{min}$). Sulfato Férrico (■), Oxalato Férrico (■) y Citrato Férrico (■). 142
- Figura 7.1.** Diagramas de Especiación para el sistema Hierro-Oxalato en función del pH. (a) Sin Oxalato, (b) Relación Oxa/Fe = 3/1, (c) Relación Oxa/Fe = 6/1, y (d) Relación Oxa/Fe = 10/1. Condiciones: Fe_{total} = 3 ppm (0,054 mM); Oxa_{total} = 0,161, 0,322 y 0,537 mM respectivamente; T = 35 °C. FeOH²⁺ (◆), Fe(OH)_{3(s)} (▲), Fe^(III)(C₂O₄)₂⁻ (●) y Fe^(III)(C₂O₄)₃⁻³ (*). 149
- Figura 7.2.** Coeficientes de Absorción Molar para el sistema Hierro-Oxalato empleando distintas relación de concentraciones molares iniciales Oxalato/Fe⁺³ en función de la longitud de onda (Eje derecho). (- -) Relación Oxa/Fe = 10/1, (- -) Relación Oxa/Fe = 6/1, y (- -) Relación Oxa/Fe = 3/1. Eje izquierdo: potencia de salida del simulador solar acoplado a distintos filtros. (—) Filtro de Agua-Filtro de Aire AM0-Filtro de Aire AM 1.5 (F-1.5D), (—) Filtro de Agua-Filtro de Aire AM0-Filtro de Aire AM 1 (F-1D). Condiciones: pH = 5, T = 35°C. 150
- Figura 7.3.** Conversiones de 2,4-D Predichas Vs Experimentales. Símbolos: Modelo Q₁ (□); Modelo Q₂ (○). 169
- Figura 7.4.** Interacciones TxR. (a) Modelo Q₁. (b) Modelo Q₂. Símbolos: Valores predichos (◇); valores experimentales (○). 170
- Figura 7.5.** Conversiones del 2,4-D obtenidas para 180 min de reacción, en función de la temperatura de reacción y la concentración de 171

- agente oxidante. Valores predichos (superficies) y experimentales (puntos). (a) Modelo Q₁. (b) Modelo Q₂.
- Figura 7.6.** Concentraciones experimentales en función del tiempo para las condiciones óptimas de operación definidas, (a) F1.5D, (b) F1D. Símbolos: 2,4-D (●), 2,4-DCP (■) y porcentaje de inhibición (◆). 173
- Figura 7.7.** Concentraciones predichas (C_{mod}) respecto a sus concernientes valores experimentales (C_{exp}). Símbolos: 2,4-D (○), 2,4-DCP (◇), HP(*) y C₂O₄²⁻ (+). 177
- Figura 7.8.** Concentraciones predichas (línea continua) y experimentales (símbolos) en función del tiempo, para $C^0_{2,4-D} = 0,13mM$; $C^0_{HP} = 6,5mM$ ($R = 50$); $C^0_{C_2O_4^{2-}} = 0,54mM$ y $C^0_{Fe^{3+}} = 0,054mM$. (a) F1.5D, T = 50°C, (b) F1D, T = 50°C. Símbolos: 2,4-D (○), 2,4-DCP (◇), HP(+) y C₂O₄²⁻ (*). 178
- Figura 7.9.** Concentraciones experimentales (■) y estimadas (◆) en función del tiempo para el TOC, (a) R = 7, (b) R = 50, (c) R = 28,5. 182
- Figura 7.10.** Concentraciones predichas (línea continua) y experimentales (símbolos) en función del tiempo, para $C^0_{2,4-D} = 0,13mM$; $C^0_{C_2O_4^{2-}} = 0,54mM$ y $C^0_{Fe^{3+}} = 0,054mM$. (a) R = 7, (b) R = 28,5 y (c) R = 50. Símbolos: 2,4-D (○), 2,4-DCP (◇), HP(*) y C₂O₄²⁻ (+). 184
- Figura 7.11.** Porcentaje de Inhibición en función del tiempo. Símbolos: R = 50 (■) y R = 28,5 (◆). 186

Índice de Tablas.

Tabla 2.1.	Dimensiones y principales características del foto-reactor de laboratorio.	31
Tabla 2.2.	Dimensiones y principales características del reactor anular concéntrico.	33
Tabla 2.3.	Dimensiones y principales características del reactor placa plana.	35
Tabla 2.4.	Características principales del reactor solar.	41
Tabla 2.5.	Parámetros Ópticos.	41
Tabla 2.6.	Especificaciones ph-metro Hanna HI 9126.	43
Tabla 2.7.	Especificaciones oxímetro Hanna HI 9146-04N.	44
Tabla 2.8.	Error Global, Límite de Detección y Límite de Cuantificación.	48
Tabla 2.9.	Flujos de Radiación Incidente. Actinometría.	50
Tabla 2.10.	Flujos de Radiación Incidente. Espectroscopía UV-VIS.	52
Tabla 4.1.	Esquema de reacción para la degradación del 2,4-D.	75
Tabla 4.2.	VARIABLES CODIFICADAS, CONDICIONES DE OPERACIÓN Y PORCENTAJES DE CONVERSIÓN PARA EL 2,4-D Y EL TOC.	84
Tabla 4.3.	Parámetros Cinéticos Estimados.	87
Tabla 4.4.	Conversiones de 2,4-D y TOC obtenidas para distintas condiciones experimentales empleando el reactor solar.	92
Tabla 4.5.	Parámetros Térmicos, Reactor Solar.	95
Tabla 4.6.	Eficiencias fotónicas y cuánticas de mineralización.	101
Tabla 4.7.	Conversiones de TOC y HP obtenidas en la degradación del 2,4-D empleando el reactor solar.	106

Tabla 5.1.	Diseño de Experimentos. Condiciones de operación.	116
Tabla 6.1.	Valores del coeficiente de absorción volumétrico total (cm^{-1}) en función de la longitud de onda. Condiciones: $T = 25^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 3$.	130
Tabla 6.2.	Valores del coeficiente de absorción volumétrico total (cm^{-1}) en función de la longitud de onda. Condiciones: $T = 35^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 3$.	131
Tabla 6.3.	Valores del coeficiente de absorción volumétrico total (cm^{-1}) en función de la longitud de onda. Condiciones: $T = 25^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 5$.	131
Tabla 6.4.	Valores del coeficiente de absorción volumétrico total (cm^{-1}) en función de la longitud de onda. Condiciones: $T = 35^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 5$.	132
Tabla 6.5.	Codificación de Ensayos y coeficientes de absorción volumétricos para 350 nm.	132
Tabla 6.6.	Eficiencias de degradación y mineralización para los diferentes sistemas analizados.	137
Tabla 7.1.	Principales equilibrios de especiación. Sistema Hierro-Oxalato.	148
Tabla 7.2..	Esquema de reacción para la degradación del 2,4-D en el sistema Hierro-Oxalato.	152
Tabla 7.3.	Esquema de reacción “simplificado” para la degradación del 2,4-D en el sistema Hierro-Oxalato.	157
Tabla 7.4.	Diseño factorial 3^k y porcentajes de conversión obtenidos para el 2,4-D luego de 180 min de reacción.	165
Tabla 7.5.	Test ANOVA, modelo cuadrático Q_1 .	167
Tabla 7.6.	Test ANOVA, modelo cuadrático Q_2 .	168
Tabla 7.7.	Parámetros Cinéticos Estimados/Optimizados	176
Tabla 7.8.	Conversiones de 2,4-D obtenidas para distintas condiciones experimentales empleando el reactor solar.	181
Tabla 7.9.	Niveles de radiación UV y Total cuantificados experimentalmente y estimados.	184

Resumen.

Los Contaminantes Emergentes (ECs) comprenden una amplia gama de compuestos químicos, pesticidas, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, agentes tensoactivos, plastificantes y aditivos industriales, de los cuales existe una limitada información. La problemática asociada a la contaminación de aguas superficiales y subterráneas, debido al uso creciente de estos ECs (principalmente insecticidas, herbicidas y productos farmacéuticos) se ha incrementado notoriamente en los últimos años. Esto considerando que finalmente se incorporan al medio acuático por diferentes mecanismos. Por ejemplo, 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. Estos residuos, conjuntamente con los generados a partir de la aplicación directa de estos agrotóxicos, ingresan al ambiente por escorrentía superficial o filtración directa en el terreno. Mientras que los fármacos, migran al medio a través de la excreción humana y por los desechos generados en hospitales y laboratorios farmacéuticos.

En la presente Tesis se estudia la factibilidad de aplicar el proceso foto-Fenton en la degradación de diversos contaminantes persistentes (específicamente, el herbicida 2,4-D y el analgésico Paracetamol).

En una primera instancia de trabajo, se desarrolló un estudio teórico y experimental asociado a la degradación foto-Fenton del principio activo ácido 2,4-diclorofenoxiacético empleando un reactor solar a escala planta piloto; esto para condiciones de pH 2,8 (condición de pH “tradicional” para el proceso). Aquí se planteó y validó experimentalmente un modelo cinético tendiente a identificar las etapas de

mayor relevancia asociadas a la foto-degradación del herbicida. Posteriormente, el modelo validado se utilizó para evaluar las variaciones temporales de temperatura y concentración de las especies reactivas empleando un reactor solar escala planta piloto. Se obtuvo una correcta representación de las medidas experimentales con el modelo desarrollado. A partir de los resultados obtenidos empleando el principio activo, se decidió estudiar luego el comportamiento del sistema empleando un herbicida comercial (2,4-D Amina ZAMBA). Esto con el objetivo de evaluar la influencia de los coadyuvantes presentes en los formulados sobre el proceso de degradación.

Considerando la creciente y actual preocupación asociada a la presencia de varios productos farmacéuticos en aguas superficiales y de consumo humano, se decidió evaluar la efectividad del proceso foto-Fenton para la remoción del Paracetamol en medio acuoso. Aquí se desarrolló un trabajo en conjunto con investigadores de la Universidad Politécnica de Cataluña, España. Se analizaron además las eficiencias fotónicas y cuánticas de degradación y mineralización, con el objetivo de identificar las condiciones más eficientes de operación.

Si bien se demuestra en la presente tesis la efectividad del proceso foto-Fenton para la degradación de los ECs estudiados (2,4-D y Paracetamol), se observa que la utilización de sales férricas/ferrosas (por ejemplo sulfato férrico) como fuente de catalizador presenta como principal limitación el estrecho rango de pH para su aplicación (pH óptimo de operación próximo a 2,8). Por lo que se decidió estudiar la efectividad de emplear diversos complejos orgánicos de hierro en el proceso foto-Fenton para condiciones de pH próximas a la neutralidad (pH 5). Se analizaron además las eficiencias fotónicas y cuánticas de degradación y mineralización, y los consumos específicos de agente oxidante con el objetivo de identificar el complejo que presente el mejor comportamiento. Luego, y considerando los resultados obtenidos, se planteó y

validó experimentalmente un nuevo modelo cinético tendiente a identificar las etapas de mayor relevancia asociadas a la foto-degradación del herbicida 2,4-D empleando como fuente de catalizador el oxalato férrico. Este modelo validado se utilizó para evaluar las evoluciones temporales de concentración de las especies reactivas empleando un reactor solar escala planta piloto. Se obtuvo una adecuada representación de las medidas experimentales con el modelo desarrollado. Además, se comprobó la efectividad del proceso foto-Fenton empleando radiación solar y en condiciones de pH próximas a la neutralidad para reducir la toxicidad del efluente tratado.

Capítulo 1. Introducción.

El agua disponible para consumo humano es un recurso natural escaso, indispensable para la vida humana y el sostenimiento del medio ambiente, que, como consecuencia del rápido desarrollo económico mundial y del uso inadecuado que se ha hecho de ella, ha sufrido un preocupante deterioro. Durante décadas, toneladas de sustancias biológicamente activas, sintetizadas para su uso en la agricultura, la industria, la medicina, etc., han sido vertidas al medio ambiente sin reparar en las posibles consecuencias. Al problema de la contaminación del agua, que comenzó a hacerse notable ya a principios del siglo XIX, debe añadirse el problema de la escasez, aspecto éste que está adquiriendo proporciones alarmantes a causa del cambio climático y la creciente desertización que está sufriendo el planeta.

Las medidas legislativas que se han ido adoptando progresivamente para evitar la contaminación del agua han contribuido a paliar parcialmente esta situación (Ley Nacional General de Ambiente N° 25675; Convenio de Basilea 1992; Convenio de Estocolmo 2001 y Convenio de Rotterdam 2004). Sin embargo, su creciente demanda y el descubrimiento continuo de nuevos contaminantes potencialmente peligrosos dejan clara la necesidad de seguir investigando en todas aquellas áreas que puedan contribuir a proteger la salud humana y la del medio ambiente, conseguir un uso sostenible del agua y atenuar los efectos de la sequías y el cambio climático.

1.1 Contaminantes Emergentes.

Los "Contaminantes Emergentes (CEs)" se pueden definir como cualquier sustancia química sintética o de origen natural, o cualquier microorganismo, los cuales no están incluidos en el monitoreo actual de programas de tratamiento de aguas (no regulados), pero que tienen un alto potencial para ingresar al mismo y causar efectos adversos, conocidos o sospechosos, sobre la salud ecológica y humana (Stuart y colab., 2012; Smital, 2008; Gültekin y Ince, 2007).

Los CEs comprenden una amplia gama de compuestos químicos, pesticidas, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, agentes tensoactivos, plastificantes y aditivos industriales, de los cuales existe una limitada información disponible (Murray y colab., 2010; Herrero y colab., 2012).

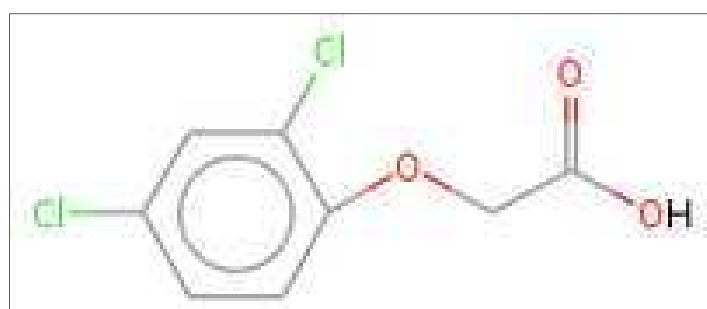
La problemática asociada a la contaminación de aguas superficiales y subterráneas, debido al uso creciente de estos contaminantes emergentes (principalmente insecticidas, herbicidas y productos farmacéuticos) se ha incrementado notoriamente en los últimos años. Esto considerando que finalmente se incorporan al medio acuático por diferentes mecanismos. Por ejemplo, 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. Estos residuos, conjuntamente con los generados a partir de la aplicación directa de estos agrotóxicos, ingresan al ambiente por escorrentía superficial o filtración directa en el terreno. Mientras que los fármacos, migran al medio a través de la excreción humana y por los desechos generados en hospitales y laboratorios farmacéuticos (Poynton y colab., 2009). Por estas razones, muchas de las investigaciones actuales han centrado sus estudios en la aparición de estos CEs en aguas superficiales, por ejemplo, aguas de arroyos (Yao y

colab., 2011), aguas residuales servidas (Rodríguez-Prieto y colab., 2012) y agua potable para consumo humano (Jardim y colab., 2012), entre otras.

1.1.1 Herbicidas. Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D).

Los pesticidas son sustancias o mezclas de sustancias destinadas a prevenir, destruir, repeler o mitigar las plagas (EPA, 2007). El término pesticida se puede utilizar para designar compuestos que sean herbicida, fungicida, insecticida, o algunas otras sustancias utilizadas para controlar plagas.

El 2,4-D (**Figura 1.1**) es un herbicida organoclorado, del tipo sistémico, hormonal, auxínico (regulador de crecimiento) muy común, usado en el control de malezas de hoja ancha. Este tipo de herbicida tiene un mecanismo de acción múltiple, y actúa alterando el balance hormonal normal de las plantas que regula los procesos asociados a su crecimiento como ser la división y elongación celular, la síntesis de proteínas y la respiración (Bauman y colab., 1998). Pertenece a la familia de los ácidos fenólicos.



(a)

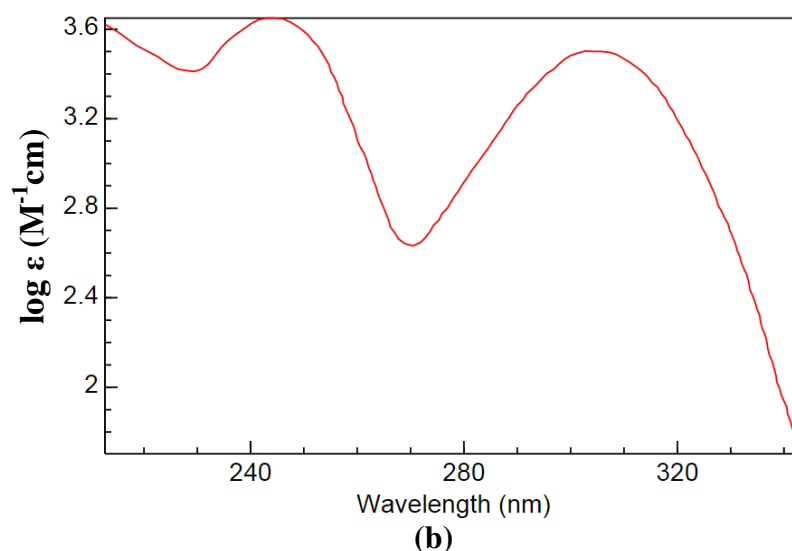


Figura 1.1. (a) Estructura química, y (b) espectro de absorción UV-Vis (coeficiente de extinción molar, ϵ) del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (Fuente, <http://webbook.nist.gov/chemistry>).

Hay muchas formas o derivados (ésteres, aminas, sales) de 2,4-D, los que varían en solubilidad y volatilidad (EXTOXNET, 2002). El 2,4-D se usa rara vez en forma de ácido, por motivos de solubilidad; sus formulaciones comerciales corresponden a las formas más solubles: sales alcalinas, sales de aminas, o ésteres. Las sales son absorbidas rápidamente por las raíces, en tanto que los ésteres son absorbidos principalmente por las hojas; el ingrediente activo es transportado luego a través de toda la planta, actuando como un inhibidor del crecimiento o produciendo desarrollos descontrolados, al imitar a la hormona auxina de la planta (Industry Task Force II On 2,4-D Research Data, 2005). Los ésteres de 2,4-D son altamente volátiles. Esto influye en la efectividad de su aplicación en cultivos seleccionados como blanco, en sus efectos sobre los cultivos cercanos y en el grado de contaminación atmosférico. Mientras que si bien las sales de aminas de 2,4-D son considerablemente menos volátiles que los ésteres, presentan una toxicidad mucho mayor.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) clasifica al 2,4-D como “moderadamente peligroso” (Clase II), perteneciendo a esta misma categoría el endosulfán, el lindano y el paraquat. Sin embargo, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) lo cataloga en el rango Clase I-III, siendo la Clase I la de mayor toxicidad. Más aún, se define la sal de dietilamina como su forma más tóxica (EXTONET, 2002). En esta clasificación, se considera al 2,4-D ligeramente tóxico en forma oral (toxicidad Clase III), y altamente tóxico en el caso de exposición a través de los ojos (toxicidad Clase I).

Los informes de estudios de toxicidad en personas adultas dedicadas a labores agrícolas (exposición ocupacional), han indicado efectos adversos en sangre, hígado y riñones (EPA, 2005). Sus efectos crónicos evaluados en animales son: afecciones en ojos, tiroides, riñones, glándulas suprarrenales, ovarios y testículo. Los estudios en animales de experimentación han demostrado retraso en el desarrollo neuroconductual y cambio en las concentraciones de neurotransmisores en crías expuestas durante el embarazo o la lactancia. Según la EPA no es cancerígeno pero es uno de los 18 químicos cuyo comportamiento en el medio ambiente se registra y estudia de manera exhaustiva. Sin embargo, la Agencia Internacional de la Investigación sobre el Cáncer (que forma parte de la OMS) coloca a todos los herbicidas del tipo cloro-fenoxis, incluido el 2,4-D, como posiblemente carcinogénico para los seres humanos (IARC, 1998).

El ingreso del 2,4-D al mercado de plaguicidas, después de la Segunda Guerra Mundial, es considerado como el inicio de la “historia moderna de los herbicidas sintéticos”. Este agroquímico sigue siendo uno de los más vendidos a nivel mundial, recomendado en la agricultura, las plantaciones forestales, e incluso para el cuidado de céspedes y jardines domésticos. Sin embargo, en los últimos años se están imponiendo cada vez más restricciones y prohibiciones para determinados usos en varios países. Por ejemplo, las

provincias del Québec y Ontario (Canadá) han prohibido desde 2006 y 2009 respectivamente el uso y venta de este herbicida (MDDEP, 2005; Ontario Reg. 63/09)). El Departamento de Agricultura de Estados Unidos prohíbe el uso de 2,4-D directamente en el agua o en humedales como pantanos, ciénagas, marismas y pozas (USDA, 1995). Además, la EPA en el año 2005 establece un nivel máximo de 2,4-D permitido en las fuentes de abastecimiento público de agua potable de 7 ppb (Gandhi y Snedeker, 2005). En la República Argentina, existen prohibiciones al uso de formulaciones del tipo éter isobutílico de 2,4-D en las provincias de Chaco, Tucumán, Santiago del Estero, Entre Ríos y Córdoba (CE-PRO-NAT, 2014). Más aún, Córdoba mediante Res. 197/98, Res. 954/98 y Res. 297/00 prohibió el uso de ésteres de 2,4-D bajo cualquier modalidad de aplicación en la mayoría de los departamentos de la provincia. Chaco (Res. 2/01) restringió el uso del 2,4-D en cualquiera de sus formulaciones para aplicaciones aéreas. Tucumán (Res. 619/01) y Santiago del Estero (Res. 022/04) prohíben la venta y uso en toda la provincia del 2,4-D éster y el uso de la formulación dietilamina queda restringido sólo para aplicaciones terrestres. Entre Ríos (Res. 07/03) suspendió el uso del herbicida 2,4-D éster iso-butílico, tanto en aplicaciones terrestres como aéreas, y el uso de la sal dietilamina del 2,4-D se restringe a aplicaciones terrestres.

Debido a las propiedades físico-químicas (principalmente solubilidad y volatilidad) de sus formulaciones, el 2,4-D se combina generalmente con solventes, portadores, o surfactantes y se comercializan en forma de polvos, granulados, emulsiones, o soluciones en aceite o en agua, en una amplia variedad de concentraciones. Las presentaciones comerciales incluyen líquidos, polvos solubles en agua, gránulos de 2,4-D, solo o en mezclas con otros herbicidas como ser glifosato, 2,3,5-T, prometan, dicamba, monurón- TCA, cianato de potasio, 2-cloro-N-isopropilacetanilida, picloram,

entre otros (IARC, 1998). Algunos nombres disponibles para la venta en Argentina, según CASAFE (Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes) son: Herbifen Super (Atanor S.C.A), 2,4-D Amina AGM (AGM Argentina S.A), Academix (Chemotecnica S.A.), Esteron Ultra (Dow Agro Sciences Arg. S.A.) y 2,4-D Icona (Icona San Luis S.A); entre otros.

En cuanto a la persistencia del 2,4-D en el medio ambiente, la misma es en promedio de 10 días en el suelo y agua, pero este período puede ser significativamente mayor en suelos fríos o secos o en lugares donde los microorganismos no están presentes para favorecer su degradación. Muchas formulaciones son degradadas produciendo la forma aniónica, que es soluble en el agua y tiene el potencial de ser significativamente móvil (IPCS, 1984).

Recientemente, CASAFE informó que el consumo de pesticidas en Argentina se incrementó un 858% en los últimos 20 años, pasando de 39 millones a 335 millones de $\text{kg L}^{-1} \text{año}^{-1}$. Para este período de tiempo, la superficie cultivada con cereales y oleaginosas aumentó un 50%, de 20 millones a 30 millones de has, mientras que el rendimiento promedio en los cultivos (tn ha^{-1}) se incrementó solamente en un 30% (UCEMA, 2010). Esto expone la incapacidad del modelo actual de agricultura, el cual se basa en un excesivo uso de agroquímicos, para enfrentar las respuestas adaptativas de la naturaleza, como el surgimiento de resistencia en las malezas. Además, la premisa de que las semillas transgénicas utilizan menos agroquímicos no se puede verificar en la realidad Argentina. Es importante remarcar que el 2,4-D es el segundo pesticida de mayor facturación en ventas a nivel nacional, detrás del Glifosato (CASAFE, 2013).

1.1.2 Analgésicos. Paracetamol (PCT).

Los analgésicos son uno de los fármacos de mayor consumo a nivel mundial. Siendo éstos los que presentan máximos índices de automedicación (ASHP, 1999).

El paracetamol o acetaminofén (N-(4-hidroxifenil) etanamida) es un fármaco con propiedades analgésicas, sin propiedades antiinflamatorias clínicamente significativas (Figura 1.2). Actúa inhibiendo la síntesis de prostaglandinas, mediadores celulares responsables de la aparición del dolor. Se presenta habitualmente en forma de cápsulas, comprimidos, supositorios o gotas de administración oral. Es un ingrediente frecuente de una serie de productos contra el resfriado común y la gripe (Boutaud y colab., 2002).

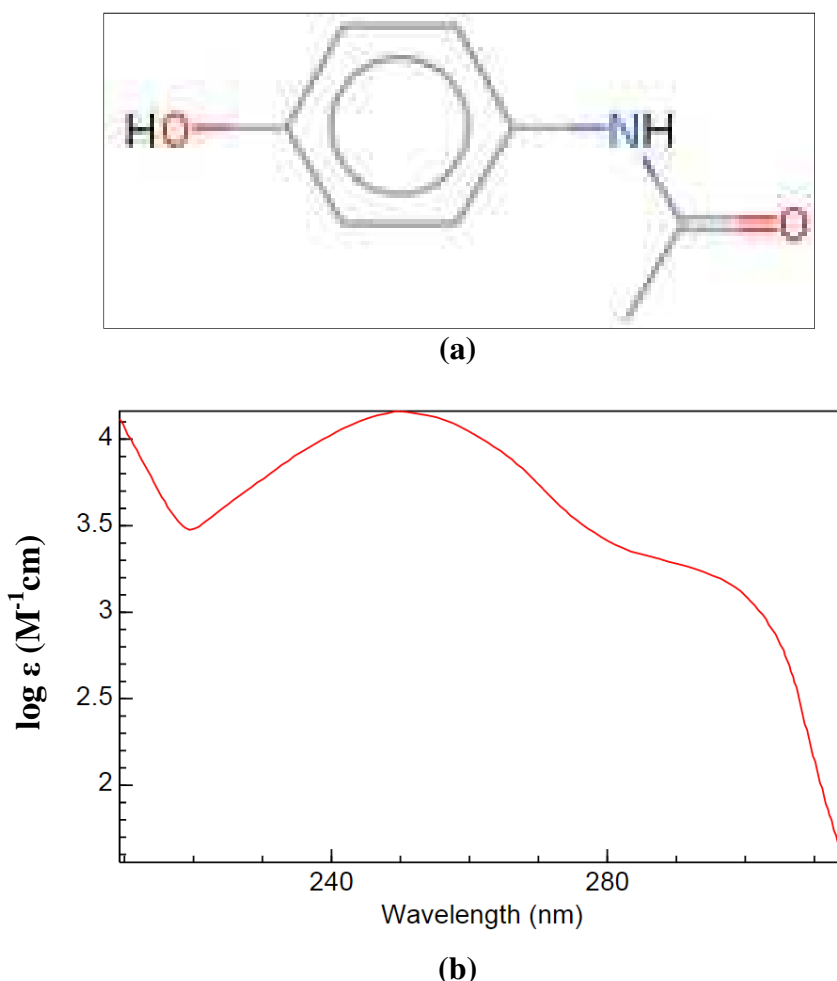


Figura 1.2. (a) Estructura química, y (b) espectro de absorción UV-Vis (coeficiente de extinción molar, ϵ) del analgésico acetaminofén (Fuente, <http://webbook.nist.gov/chemistry>).

Debido a su bajo costo y amplia disponibilidad, el paracetamol es el analgésico más utilizado a nivel mundial. En los países nórdicos, su consumo se incrementó 5 veces entre los años 1978 y 1988, mientras que en los años 1994/95 se registró en estos países un consumo promedio de 20 g hab⁻¹ año⁻¹. Más aún, en el Reino Unido se registró un consumo de 1500 millones de dosis (tabletas de 500 mg) por año en 1967/67 y de 4000 millones de dosis en los años 1993/94. Mientras que, para este mismo período en países como Estados Unidos, Reino Unido, Canadá, Australia y Nueva Zelanda, el consumo fue de 8 g/hab/año (Sheen y colab., 2002).

Este uso desenfrenado de medicamentos, su persistencia y aporte continuo al ambiente, inclusive de sus productos de degradación, está ocasionado muchos efectos no deseados en el medio acuático (Fent y colab., 2008). Más aún, una amplia gama de productos farmacéuticos se ha detectado en aguas superficiales y subterráneas (Barnes y colab., 2008), y algunos de ellos (como el ibuprofeno, el diclofenaco y el paracetamol) en aguas potables (Gil y colab., 2012). Además, existen evidencias de impactos negativos sobre los organismos acuáticos no destinatarios, como ser, mortalidad, errores en la muda o eclosión, deformidades anatómicas, cambios subletales en el crecimiento de las plantas, cambios en las proporción sexual de los organismos superiores, modificaciones en los ciclos biogeoquímicos, etc. (Gil y colab., 2012; Iannacone y Alvariño, 2009; Bila y Dezotti, 2003; Kratz, 2008).

Específicamente, se han realizado estudios de investigación en varios países (Dinamarca, Inglaterra, Noruega, Australia) donde se ha demostrado que el paracetamol representa un riesgo significativo para el medio ambiente (Stuer-Lauridsen y colab., 2000; Younghee y colab., 2007; Quesada Peñate y colab., 2009).

1.2 Tratamiento de aguas contaminadas con CEs.

Debido a sus propiedades físico-químicas, estos compuestos recalcitrantes resisten en grado variable a los procesos de degradación fotoquímicos, químicos o bioquímicos naturalmente presentes en el medio ambiente, por lo que su tiempo de vida media puede ser elevado (Goolsby y colab., 1997; Spliid y Koppen, 1998; Kreuger y colab., 1999, Gültekin y Ince, 2007).

Los tratamientos de aguas residuales empleando métodos convencionales no son del todo satisfactorios en la degradación de estos ECs, al punto que se ha detectado que muchos compuestos persisten sin alteración alguna aún después de aplicar tratamientos terciarios (Broséus y colab., 2009, Petrovic y colab., 2003).

Diversos estudios han demostrado que los tratamientos biológicos convencionales, no consiguen degradar completamente a los pesticidas ni a la mayoría de los productos farmacéuticos comúnmente utilizados por el hombre. Esto considerando su baja biodegradabilidad y la toxicidad o la tendencia a inhibir los microorganismos presentes en estos sistemas biológicos (Gogate y Pandit, 2004; Fent y colab, 2006).

1.2.1 Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs). Reacción de foto-Fenton.

Considerando la incapacidad manifiesta de los procesos convencionales de depuración, resulta de suma importancia identificar y evaluar la eficiencia de otras tecnologías para el tratamiento de aguas contaminadas con estos CEs.

Dentro de los procesos más estudiados a nivel mundial, y con mayores proyecciones de aplicación se encuentran los PAOs. Éstos se basan en la generación de especies químicas oxidantes y altamente reactivas, capaces de transformar las moléculas orgánicas más complejas en compuestos más simples y biodegradables. Entre los más

estudiados se encuentran los procesos ozono-UV, peróxido de hidrógeno-UV, dióxido de titanio-UV y foto-Fenton (Comninellis y colab., 2008).

La reacción de Fenton consiste en un sistema químicamente complejo que involucra la generación de especies altamente oxidantes a partir de la reacción de sales/complejos de hierro y peróxido de hidrógeno. La velocidad de oxidación es incrementada considerablemente al irradiar la mezcla con UV ó UV/Visible: esta reacción es denominada foto-Fenton.

Existen varios trabajos en los que se ha estudiado la capacidad del proceso foto-Fenton para destruir diversos contaminantes orgánicos (Pignatello y colab., 2006; Malato y colab., 2009). Específicamente, se ha demostrado la efectividad de este proceso en la degradación del herbicida 2,4-D (Peller y colab., 2004; Conte y colab., 2012, 2014) y del paracetamol (Trovó y colab., 2008; Durán y colab., 2011; Yamal-Turbay y colab., 2014).

Además, la posibilidad de usar en este sistema una fuente de energía renovable, abundante y limpia como la solar, significa un valioso fundamento ambiental y económico para su estudio y aplicación (Malato y colab., 2007). Se han podido degradar muchos compuestos persistentes empleando el proceso foto-Fenton con radiación solar, por ejemplo pesticidas (Farré y colab., 2008; Trovó y colab., 2013; Conte y colab., 2012), tinturas (García-Montaña y colab., 2008) y compuestos derivados de la industria farmacéutica (Radjenovic y colab., 2009).

Sin embargo, la utilización de sales férricas/ferrosas (por ejemplo sulfato férrico) en la reacción foto-Fenton homogénea tradicional, presenta como principal limitación el estrecho rango de pH para su aplicación (el pH óptimo de operación se encuentra alrededor de 2,8). Recientemente se ha comprobado la efectividad de emplear complejos de hierro en la degradación foto-Fenton de herbicidas para condiciones de

pHs próximas a la neutralidad (Katsumata y colab., 2006; Monteagudo y colab., 2011; Vedrenne y colab., 2012; Conte et al., 2014) y compuestos farmacéuticos persistentes (Carra y colab., 2013).

1.3 Objetivos de la Tesis.

1.3.1 Objetivos Generales.

La energía solar es la fuente de energía renovable con mayores perspectivas y aplicaciones a corto plazo en el tratamiento de aguas contaminadas. Por lo tanto, es fundamental el desarrollo de sistemas tecnológicos solares que puedan usar los procesos fotoquímicos de forma eficiente y económica.

Esta línea de investigación, propone un estudio detallado de las condiciones de operación asociadas al tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos persistentes (específicamente, herbicida 2,4-D y el analgésico paracetamol) empleando el proceso foto-Fenton solar.

1.3.2 Objetivos Específicos.

1. Desarrollar modelos cinéticos asociados a la degradación foto-Fenton de los contaminantes estudiados. Estos modelos deberán considerar los principales efectos que influyen el comportamiento del sistema, **(i)** flujo de radiación UV-Vis incidente, **(ii)** concentraciones de contaminante (principios activos y formulados comerciales), agente oxidante (peróxido de hidrógeno) y de hierro (en forma de sal o acomplexado), y **(iii)** condiciones de operación (temperatura de reacción y pH).

2. Trabajo experimental a escala laboratorio, planteando los diseños de experimentos pertinentes. Esta etapa incluye además, el diseño, construcción y montaje de un nuevo dispositivo experimental ó la adaptación de reactores existentes en el grupo de investigación.
3. Estimar los parámetros cinéticos resultantes de los modelos planteados previamente, empleando algoritmos de optimización no lineales. Aquí, será necesario resolver los balances de materia para las especies reactivas. Además se deberá contar con una evaluación precisa del campo de radiación incidente sobre la ventana del reactor, y conocer la variación espacial de radiación absorbida en el medio.
4. Modelado del reactor solar a escala piloto propuesto para el proceso de descontaminación foto-Fenton. Esta actividad comprende, **(i)** predicción de la radiación solar que incide sobre la ventana del reactor, **(ii)** planteo de los balances de materia, de energía térmica, cinética de la reacción química y campo de radiación, **(iii)** resolución numérica del modelo.
5. Verificación experimental del modelo planteado para la descripción del proceso de degradación empleando el reactor solar. Evaluar el comportamiento del sistema bajo variables condiciones de operación.
6. Análisis teórico y experimental de la eficiencia de degradación y mineralización obtenida para los distintos sistemas analizados. Esto con el objeto de identificar las variables óptimas de operación para el proceso foto-Fenton.
7. Obtener las principales conclusiones de la Tesis Doctoral.

Capítulo 2. Dispositivos de Reacción-Técnicas Analíticas.

En el presente capítulo de tesis, se describen en primera instancia los dispositivos experimentales empleados para el estudio de la degradación foto-Fenton de los contaminantes evaluados. Se emplearon tres tipos de reactores en escala laboratorio. Un reactor “batch” completamente agitado iluminado desde el fondo mediante lámpara UV con un reflector parabólico. Un reactor anular concéntrico con un reciclo externo: en este caso la lámpara UV se ubicó en el eje de dos cilíndricos concéntricos. Y un tercer reactor de placas planas con reciclo externo, iluminado lateralmente con un simulador solar (Rad UV-Vis). Además, se empleó un reactor solar en escala planta piloto. Aquí, el reactor de tipo placa plana se encuentra dentro de un sistema de reciclo. Este dispositivo fue patentado por su capacidad de captar radiación UV-Vis e Infrarroja y degradar un contaminante orgánico.

Se detallan además, las técnicas analíticas empleadas y desarrolladas para la cuantificación de las especies reactivas durante los ensayos experimentales. Para las determinaciones realizadas se emplearon Analizadores de Carbono Orgánico Total, Sistemas de Cromatografía Líquida y Espectrofotómetros, entre otros.

2.1 Dispositivos Experimentales.

2.1.1 Reactor Tanque.

El reactor tanque discontinuo cilíndrico está construido de vidrio Pyrex y la base (fondo del reactor) en cuarzo Suprasil (**Tabla 2.1**). La fuente de radiación que irradia el fondo del reactor es una lámpara tubular Phillips TL-K40 W/09 N ubicada en el eje focal de un reflector cilíndrico construido con láminas de aluminio de sección transversal parabólica. Un agitador mecánico de teflón ubicado en el centro del compartimiento cilíndrico, provisto de un variador de velocidad, asegura las condiciones requeridas de mezclado. El control de temperatura se realiza 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 (**Figura 2.1**).

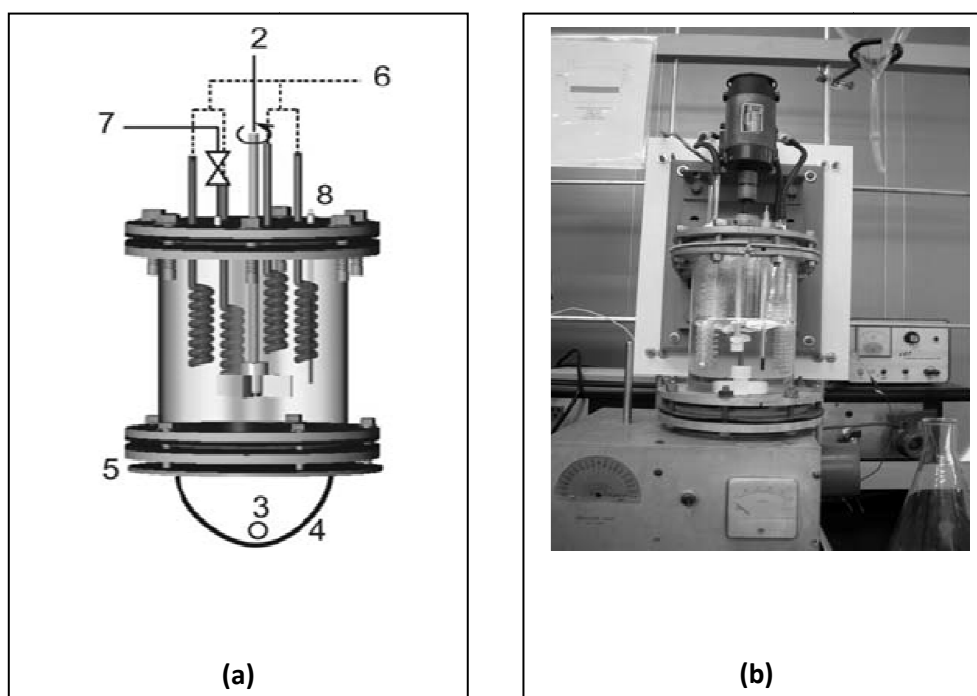


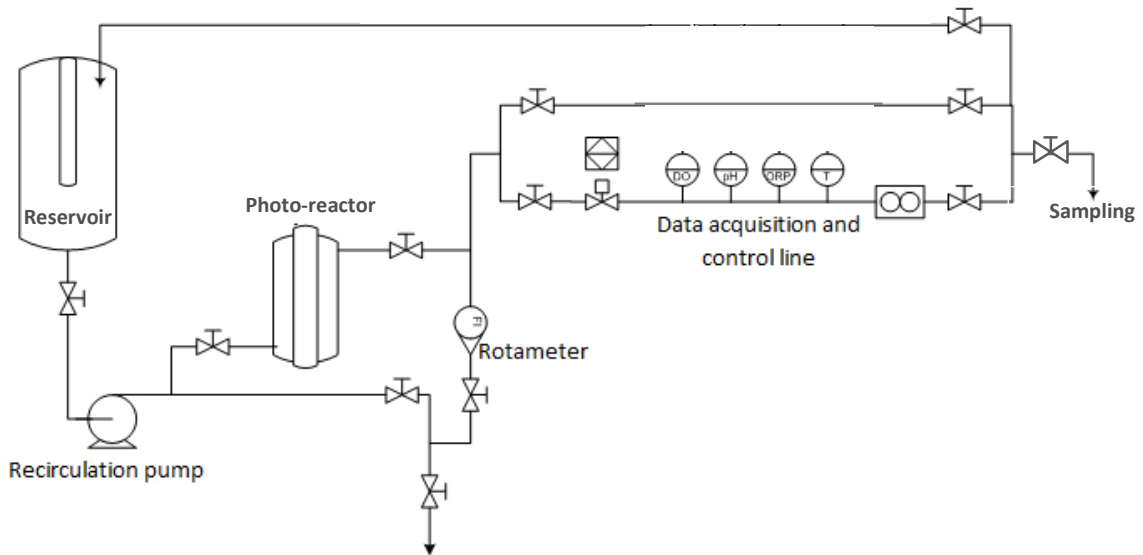
Figura 2.1. (a) Foto-Reactor tanque, 2) agitador, 3) lámpara, 4) reflector, 5) obturador, 6) fluido refrigerante, 7) toma de muestra y 8) termómetro. (b) Fotografía

Tabla 2.1. Dimensiones y principales características del foto-reactor de laboratorio.

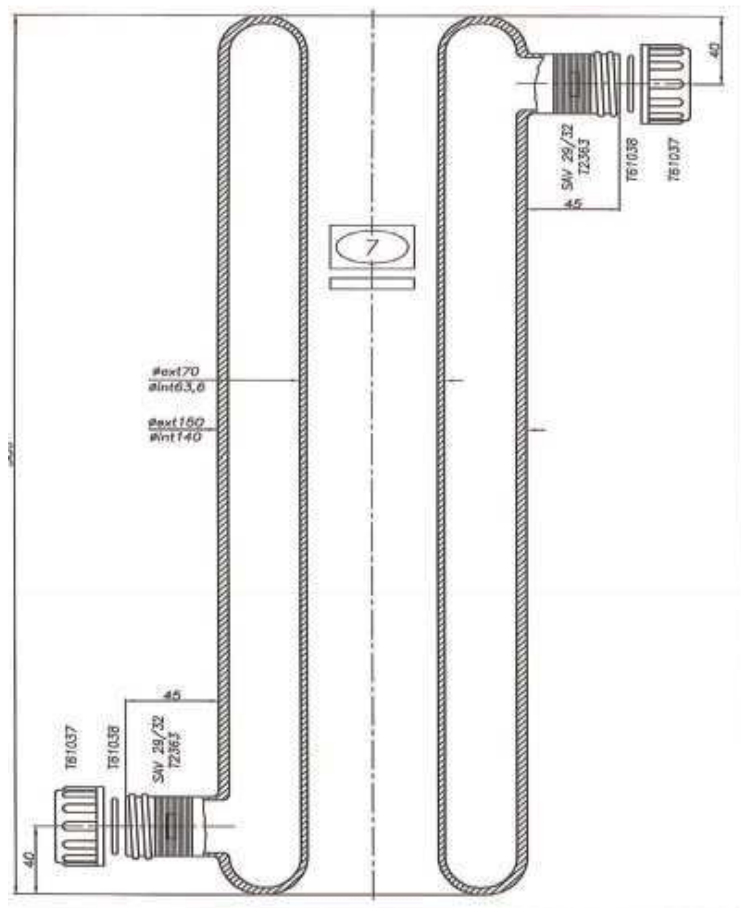
	Valor	Unidad
Reactor (Pyrex)		
Volumen de líquido	3	L
Diámetro	14,2	cm
Altura	18,9	cm
Reflector (Aluminio)		
Constante Característica de la Parábola	2,1	cm
Distancia entre el vértice de la parábola y el reactor	8,4	cm
Longitud	15,81	
Lámpara Actínica Philips TL-K 40W/09 N		
Potencia Nominal	40	W
Potencia de Salida: $315 \text{ nm} \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$	8,8	W
Diámetro	3,8	cm

2.1.2 Reactor Anular Concéntrico.

El dispositivo experimental está compuesto por un depósito de almacenamiento, el reactor propiamente dicho y un sistema de recirculación que garantiza condiciones de mezcla perfecta (**Figura 2.2**). El reactor fotoquímico anular se compone de dos cilindros dispuestos concéntricamente (uno exterior de vidrio Pyrex y uno interior de cuarzo). La fuente de radiación, una lámpara actínica Philips TL-DK 36W/10 (Potencia de Salida, 315-400 nm, 7,4 W) se encuentra sobre el eje del cilindro interior. El reactor está asociado a un depósito exterior de Pyrex (**Tabla 2.2**). Además, se cuenta con un sistema de adquisición de datos online.



(a)



(b)

Figura 2.2. (a) Esquema del dispositivo de reacción. (b) Detalle reactor anular concéntrico.

Tabla 2.2. Dimensiones y principales características del reactor anular concéntrico.

	Valor	Unidad
Reactor		
Volumen de líquido	5,77	L
Altura Total	50	cm
Altura Irradiada	13	cm
Superficie Irradiada	285,9	cm ²
Cilindro Exterior		
Diámetro Exterior	15	cm
Diámetro Interior	14	cm
Cilindro Interior		
Diámetro Exterior	7	cm
Diámetro Interior	63,6	cm
Volumen total del sistema	15	L

Cabe aclarar, que este dispositivo se encuentra instalado en el laboratorio de ingeniería química de la Escuela Universitaria de Ingeniería y Técnica Industrial de Barcelona, España. Entidad con la cual se realizó un trabajo conjunto asociado a la degradación foto-Fenton del paracetamol.

Además, se presenta en la **Figura 2.3** la distribución espectral de potencia de salida asociada a las lámparas actínicas Philips mencionadas en el presente capítulo de tesis. Esto es, modelos TL-K 40W/09 N y TL-DK 36W/10. Es importante remarcar que su pico de emisión está próximo a las 370 nm.

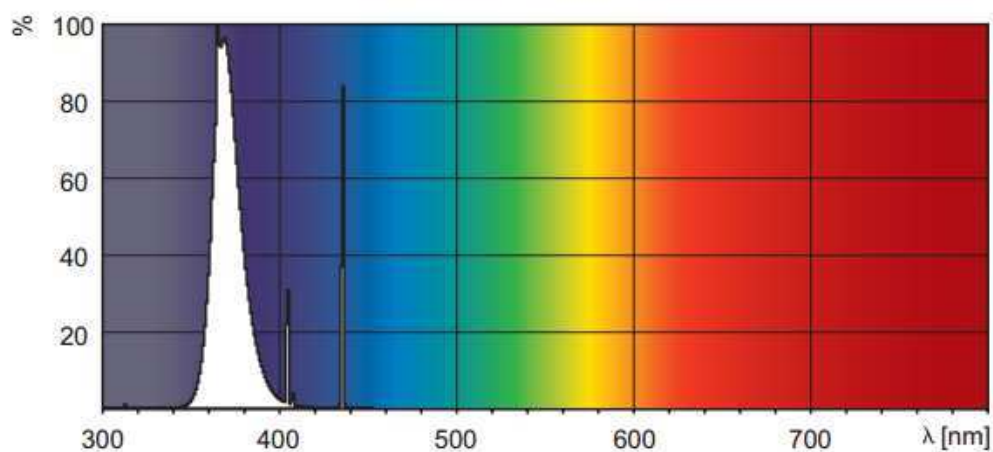


Figura 2.3. Distribución espectral de potencia de salida asociada a las lámparas actínicas Philips modelos TL-K 40W/09 N y TL-DK 36W/10.

2.1.3 Reactor de Placa Plana.

Un esquema del reactor experimental de placa plana se presenta en la **Figura 2.4**. Este reactor es de vidrio borosilicato y sección transversal circular y se encuentra irradiado desde uno de los lados por un simulador solar marca ORIEL modelo 9600.

El sistema incluye un tanque de almacenamiento de vidrio borosilicato, que está equipado con un sistema de muestreo, un termómetro y un control del pH. Además, la configuración experimental presenta un intercambiador de calor conectado a un baño termostático para mantener constante la temperatura durante la reacción, y una bomba centrífuga para lograr un alto caudal de recirculación que asegure condiciones de mezcla completa (**Tabla 2.3**).

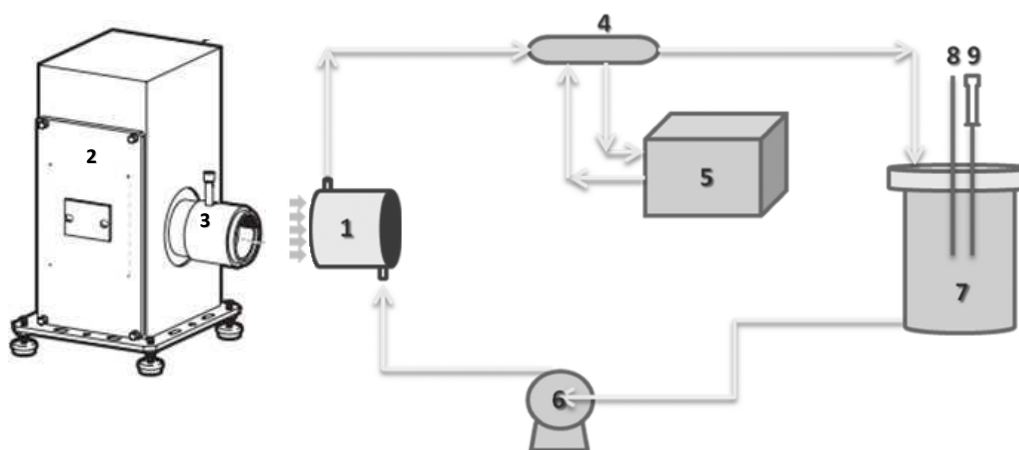


Figura 2.4. Esquema del dispositivo experimental. (1) Foto-reactor de placa plana, 2) “lamp housing”, 3) colimador, 4) Intercambiador de calor, 5) baño termostático, 6) bomba de recirculación, 7) tanque de almacenamiento, 8) termómetro, y 9) toma de muestra.

Tabla 2.3. Dimensiones y principales características del reactor placa plana.

	Valor	Unidad
Reactor		
Volumen Irradiado	69,94	cm ³
Diámetro	4,40	cm
Longitud	4,6	cm
Simulador Solar Oriel 9600		
Potencia Nominal (Xenón “Ozone Free”)	150	W
Potencia Salida (sin filtros)		
230-280 nm	11,5	mW
280-320 nm	27	mW
320-400 nm	85	mW
400-700 nm	430	mW
Bomba Recirculación		
Caudal	85	cm ³ s ⁻¹
Volumen Total de Líquido	3	L

El simulador solar (Figura 2.5) está equipado con una lámpara de Xenón libre de ozono (“ozone free”) de 150 W, y produce un haz colimado (colimador) de 33 mm de

diámetro. A su vez, sobre el colimador del dispositivo se pueden acoplar distintos filtros (filtros de aire, filtros líquidos y filtros de atenuación) al mismo tiempo que es factible re-direccionar el haz con un set de espejos reflectores.

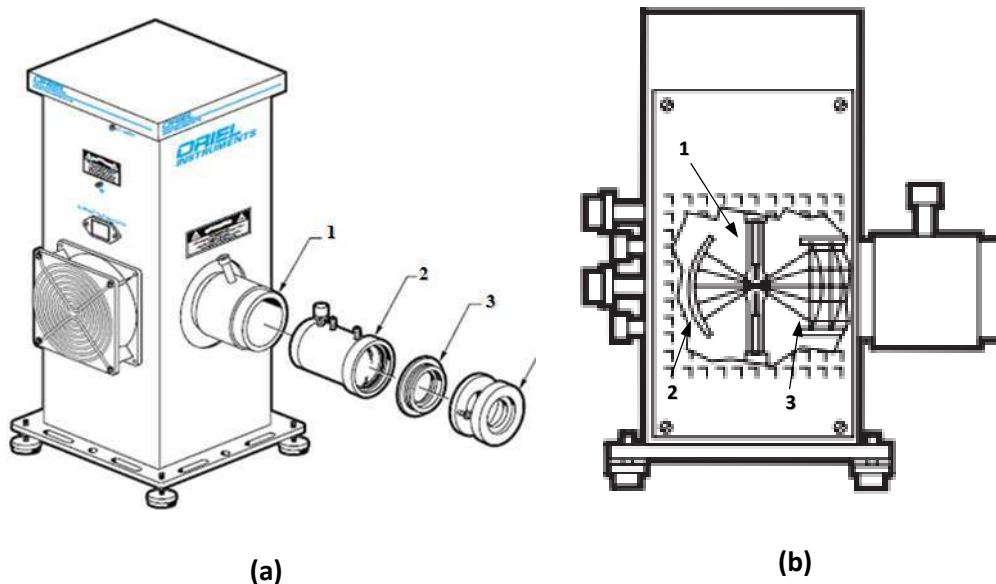


Figura 2.5. (a) Simulador Solar: 1) Colimador, 2) Filtro Líquido, 3) Adaptador, 4) Porta Filtro. (b) Lamp housing: 1) Lámpara Xenón, 2) Reflector Posterior, 3) Condensadores (Fuente, Newport Company).

Se presenta en **Figura 2.6** una representación esquemática del espectro de emisión de una lámpara de Xenón de 150 W (intensidad 100 mW cm^{-2}), en comparación con la intensidad natural de la luz solar (AM 1.5G) en el rango de longitudes de onda 300-800 nm (Shaban y colab., 2012). Se observa de la **Figura 2.6** una estrecha correlación entre los espectros presentados.

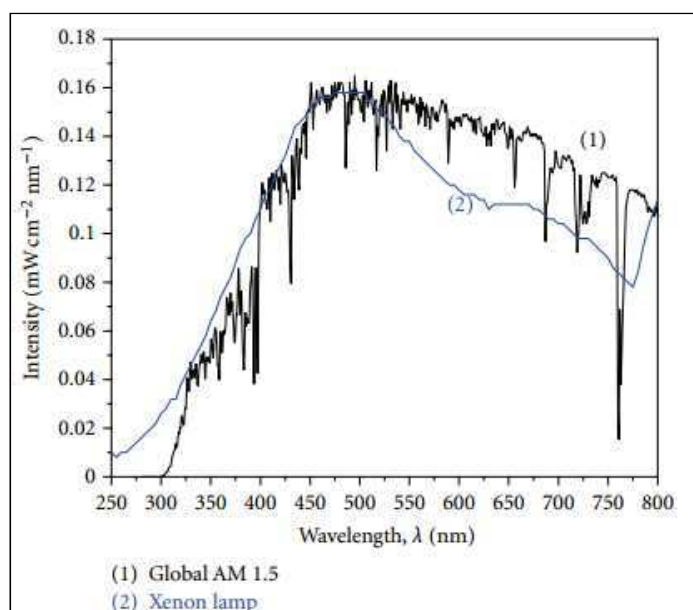


Figura 2.6. Comparación del espectro de radiación solar natural (AM 1.5 G) con el de una lámpara de Xenón de 150W, rango 300-800 nm (Fuente, Shaban y colab., 2012)

Los filtros posibles de utilizar en el simulador solar antes descrito pueden clasificarse en tres subgrupos, de acuerdo a su función específica:

A. Filtros de Masa de Aire.

Aquí es importante resaltar que la radiación solar atraviesa la atmósfera antes de llegar a la superficie terrestre y se altera por el aire, el vapor de agua, los aerosoles en suspensión, y otros elementos presentes en la atmósfera. Estos efectos varían dependiendo del “espesor de atmósfera” que la radiación solar ha de atravesar. Para especificar esta distancia se utiliza el concepto de masa de aire (Air Mass, AM) que es el espesor de la atmósfera terrestre que recorre la radiación solar expresado como múltiplo del camino que recorrería en una dirección perpendicular a la superficie terrestre. Cuando el Sol está en su posición más alta, la masa de aire (AM) atravesada es mínima y vale 1 a nivel del mar. Se indica como AM 1. El valor AM 0 se utiliza para especificar las condiciones sobre una superficie normal al Sol fuera de la atmósfera terrestre (**Figura 2.7**).

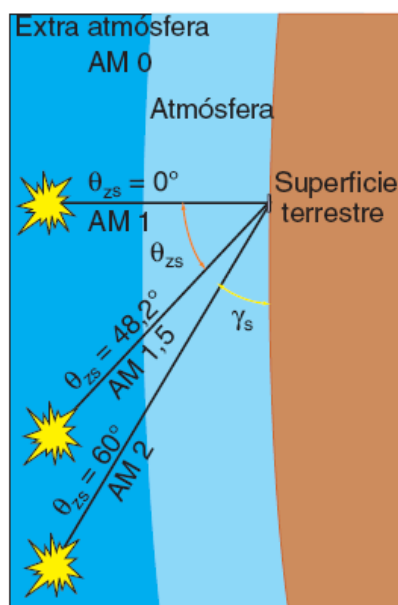


Figura 2.7. Filtros de Masa de Aire (Fuente, Newport Company).

A partir de la ecuación 2.1 se puede calcular la masa de aire asociada a distintas posiciones solares,

$$AM = \frac{1}{\sin \gamma_s} = \frac{1}{\cos \theta_{zs}} \quad (2.1)$$

Siendo γ_s el ángulo de elevación solar y θ_{zs} el ángulo cenital (Z).

B. Filtros de Paso.

Estos filtros, permiten el paso a ciertas bandas del espectro. Por ejemplo,

- “Atmospheric Attenuation Filter”, sólo permite el paso de longitudes de onda superiores a 290 nm.
- “Vis-IR Bandpass Blocking Filter”, bloquea la fracción Vis-IR del espectro, permitiendo sólo el paso de la fracción UV.

C. Filtros Líquidos.

Estos filtros se utilizan para remover distintas fracciones del espectro de emisión de la lámpara que son indeseables. La fracción removida dependerá exclusivamente de las propiedades del líquido de llenado empleado en el filtro. Por ejemplo, si se emplea agua destilada, esta dejará pasar la banda del espectro correspondiente a los 250-950 nm,

reteniendo la fracción IR. Otras soluciones de llenado pueden ser en base a sulfatos de níquel o cobalto.

Para los ensayos experimentales realizados en el *Reactor de Placa Plana*, se analizaron distintas combinaciones de los filtros antes mencionados, seleccionándose las siguientes:

1. Filtro de Agua-Filtro de Aire AM0-Filtro de Aire AM1.5D (F1.5D).
2. Filtro de Agua-Filtro de Aire AM0-Filtro de Aire AM1D (F1.D).

Con estas combinaciones definidas, se pretende simular las condiciones atmosféricas frecuentemente encontradas sobre la ciudad de Santa Fe, Argentina. Para la selección de estos filtros se consideraron los niveles de radiación incidentes sobre un reactor solar escala planta piloto cuantificados en ensayos previos del grupo. Esto considerando el período de máxima radiación incidente (mediodía), para un día claro de verano y condiciones de humedad relativa estándares (30 - 60 %).

2.1.4 Foto-reactor Solar.

El dispositivo utilizado es un reactor solar dentro de un sistema con reciclo (**Figura 2.8 y Tabla 2.4**). El reactor propiamente dicho es del tipo placa plana aislado. El mismo presenta dos zonas divididas por una placa negra y una ventana que permite el ingreso de la radiación solar UV/Visible e IR (**Tabla 2.5**). La corriente acuosa contaminada circula por el equipo en dos pasos. Inicialmente recorre en forma transversal el paso inferior a la vez que es calentada. Posteriormente se traslada axialmente por el paso superior, recibiendo la energía térmica transferida desde la placa y al mismo tiempo 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. Es importante destacar, que este dispositivo ha sido patentado recientemente

como “Reactor Solar para Descontaminación de Aguas” bajo licencia N° P-080103697.

(Farias y colab., 2008).

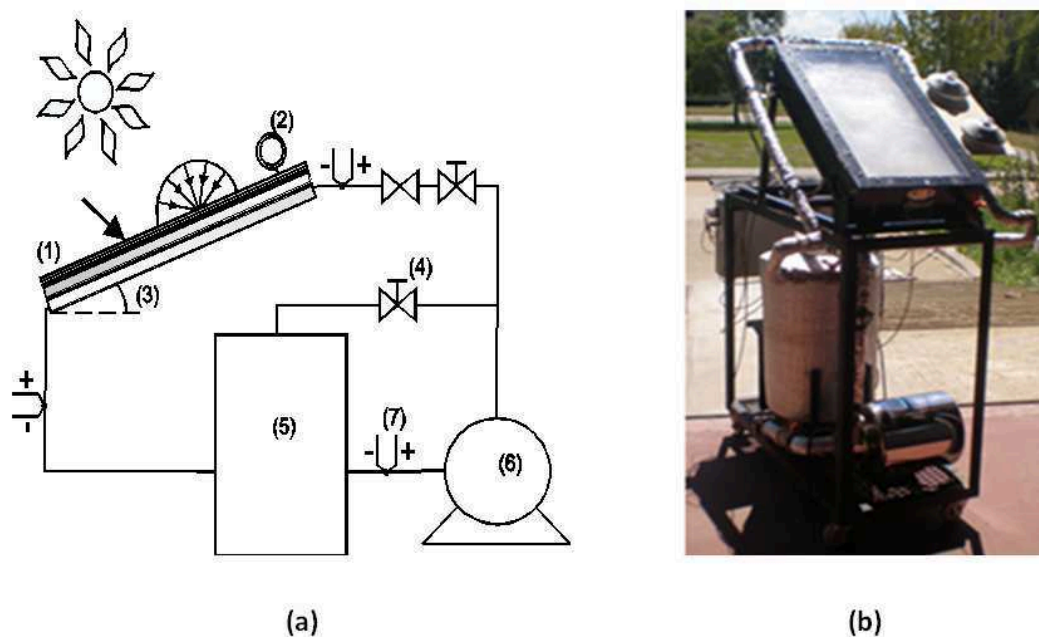


Figura 2.8. (a) Esquema Reactor Planta Piloto. 1) Foto-Reactor Solar, 2) radiómetros, 3) ángulo de inclinación, 4) válvulas, 5) tanque de almacenamiento, 6) bomba de recirculación, 7) termocuplas. (b) Fotografía

Con el objetivo de mejorar la calidad/cantidad de datos relevados asociados al comportamiento del reactor solar (temperatura, radiación UV y Total, pH y Oxígeno Disuelto) se construyó una placa de adquisición de datos (**Figura 2.9**). La misma permite registrar datos on-line de las variables antes mencionadas en intervalos de tiempos del orden de segundos.

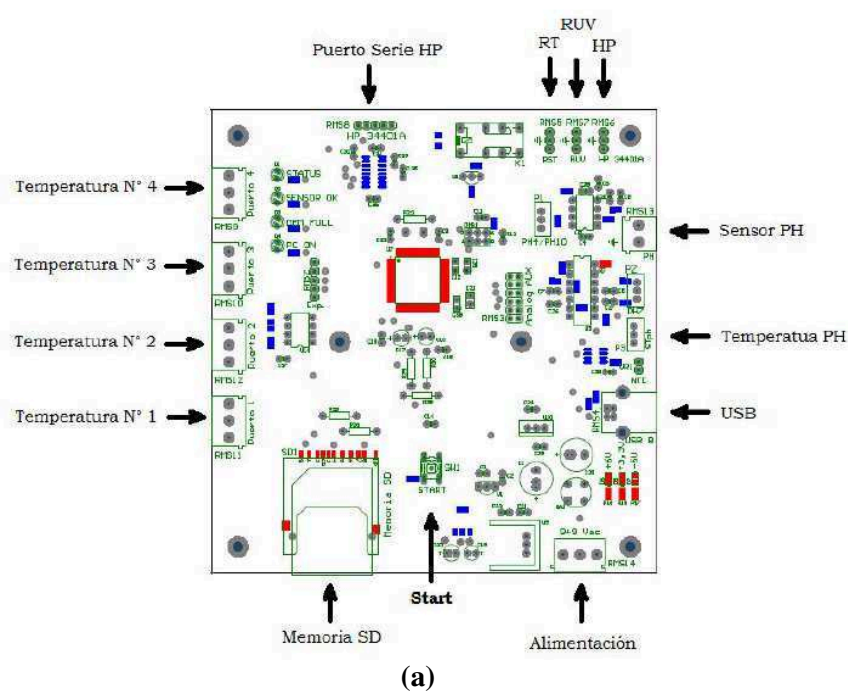
Tabla 2.4. Características principales del reactor solar.

	Valor/Cantidad	Unidad
Reactor		
Volumen Irradiado	7,5	L
Profundidad líquido irradiado	30	mm
Espesor placa acrílico	3,2	mm
Área de ventana	0,25	m ²
Ángulo Inclinación	30	grados
Dispositivos de Medición		
Controladores de temperatura Novus M322	4	
Termocuplas Pt 100	4	
Radiómetro CM11 Kipp y Zonen (rad. Global Total). $305 < \lambda < 2800$ nm	1	
Radiómetro UV3 Kipp y Zonen (rad. UV Total). $315 < \lambda < 378$ nm	1	
pH metro Hanna HI 98160	1	
Volumen Total de Líquido	35	L

Tabla 2.5. Parámetros Ópticos.

	Valor/Cantidad	Unidad
Reflectividad Placa Acrílico	1,49	
Transmitancia Placa Acrílico		
$\lambda = 300$ nm	0,6	
$\lambda = 350$ nm	0,87	
$\lambda = 360$ nm	0,89	
$\lambda = 373$ nm	0,9	
$\lambda = 400$ nm	0,9	
Reflectividad Agua	1,33	
Reflectividad Aire	1	
Ángulo Acimutal (sentido horario desde el Norte)	0	grados

Para cuantificar las variaciones de temperatura dentro del dispositivo de reacción (transiciones de temperatura en el foto-reactor solar y tanque de almacenamiento), y la temperatura ambiental circundante, se adquirieron y acoplaron cuatro termo-resistencias Pt-100 conectadas a sus respectivos controladores Novus M322. Estos termistores de acero inoxidable poseen un rango de trabajo de -50 a 300 °C, y una precisión de 0,7 °C. Los controladores seleccionados, se pueden vincular a una red de comunicación con protocolo MODBUS mediante el bus RS-485. Esta característica, permite una transmisión directa e inmediata de los datos cuantificados hacia una PC, empleando un software de control el cual debe establecer el protocolo de comunicación.





(b)

Figura 2.9. (a) Esquema Placa Adquisición de datos. (b) Fotografía interior.

Además, y considerando la relevancia de la variable pH para el sistema reaccionante evaluado, se adquirió un ph-metro Hanna HI 98160 (Tabla 2.6). Acoplado a este controlador, se adquirió: (i) un electrodo de vidrio HI 1230B/C, el cual presenta una doble referencia interna de Ag/AgCl y un cuerpo de polieterimida (PEI) resistente a condiciones ambientales agresivas, y (ii) una termo-resistencia Hanna HI 7662 para realizar las correcciones por temperatura correspondientes.

Tabla 2.6. Especificaciones ph-metro Hanna HI 9126.

	Descripción
Rango	pH: -4,00 a 19,99 Temperatura: -20 a 120 °C
Resolución	pH: 0,01 pH Temperatura: 0.1 °C desde -10 a 120 °C / 1 °C por debajo de -10 °C
Precisión	pH: ± 0,01 pH Temperatura: ± 0,2 °C desde 0 a 70 °C / ± 1°C fuera del rango mencionado
Compensación de Temperatura	Automática o manual

El pH-metro descrito permite registrar/almacenar más de 500 medidas completas (valor-fecha-hora), y mediante un puerto de comunicación RS-232 conectarse a una PC para transferir los datos almacenados en forma directa como planilla de cálculo.

Con respecto a la cuantificación y almacenamiento de los datos asociados a la radiación incidente (Total y UV) sobre el dispositivo de reacción, se acoplaron los Radiómetros CM11 y UV3 Kipp y Zonen, a un multímetro digital Hewlett Packard HP 34401A. Luego, los datos relevados por este multímetro fueron transmitidos mediante puerto RS-232 y protocolo SCPI a la placa de adquisición.

Por último, cabe mencionar que se ha adquirido y acoplado al reactor solar un oxímetro Hanna HI 9146-04N asociado con un electrodo de membrana selectivo Hanna 76407/4F (**Tabla 2.7**). Es importante aclarar, que la cuantificación de las variaciones del oxígeno disuelto (OD) durante el transcurso de la reacción, permitirán establecer una correlación directa con el consumo efectivo del peróxido de hidrógeno (reactivo de mayor costo). Luego, a partir de esta información se podrán definir las condiciones óptimas asociadas a la dosificación del agente oxidante.

Tabla 2.7. Especificaciones oxímetro Hanna HI 9146-04N.

	Descripción
	OD: 0-45 mg L ⁻¹
Rango	% Saturación: 0 - 300%
	Temperatura: 0 - 50 °C
	OD: 0,01 mg L ⁻¹
Resolución	% Saturación: 0,1 %
	Temperatura: 0,1 °C
Precisión	OD: ± 1,50 % F.R.
	Temperatura: ± 0,5 °C
Compensación de Temperatura	Automática o manual
Compensación Salinidad	0 - 80 g L ⁻¹

2.2 Determinaciones Analíticas.

Se presenta a continuación un resumen con las técnicas analíticas aplicadas y/o desarrolladas para la cuantificación de las especies reaccionantes. Además, se detalla la metodología realizada para la cuantificación de los flujos de radiación incidentes sobre los dispositivos de reacción antes descritos.

2.2.1 Métodos Colorimétricos.

Para todas las determinaciones basadas en reacciones colorimétricas se empleó un espectrofotómetro UV-Vis CARY 100 BIO.

La concentración de peróxido de hidrógeno se obtuvo empleando una técnica iodométrica modificada (Allen y colab., 1952). Básicamente, el método se basa en la cuantificación ($\epsilon_{\max} = 350nm$) del yodo generado (coloración amarillenta) a partir de la oxidación catalítica (molibdato de amonio) de un yoduro metálico (medio alcalino) por el peróxido de hidrógeno presente en solución.

El coeficiente de extinción de la solución coloreada, varía ligeramente según el rango de concentraciones de trabajo:

- $0,59 \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (esto para un rango de concentraciones de peróxido de $100\text{-}250 \text{ mg L}^{-1}$).
- $0,64 \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (esto para un rango de concentraciones de peróxido de $0\text{-}100 \text{ mg L}^{-1}$).

La determinación del Fe^{+2} se basa en la capacidad de la 1,10-fenantrolina de formar un fuerte complejo coloreado (color rojizo) con este catión (APHA, 1995) en un medio con pH ácido (Buffer de Acetato de Sodio). Luego se cuantifica la absorbancia a 510 nm . El coeficiente de extinción de la solución coloreada es de $1,11 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Para la determinación del hierro total en solución se emplea el mismo principio, reduciendo previamente todo el hierro existente en la muestra con ácido ascórbico (Gernjak y colab, 2006). Luego, el Fe^{+3} se determina por diferencia.

Es importante aclarar, que este método aplica satisfactoriamente en los ensayos donde se emplearon distintos complejos orgánicos como fuente de hierro para el proceso.

2.2.2 Determinación del Carbono Orgánico Total (TOC).

Básicamente, esta determinación se basa en la oxidación total de la muestra, cuantificándose en primer lugar el Carbono Total y luego el Carbono Inorgánico, por lo que es posible determinar el TOC por diferencia entre las mediciones anteriores.

El equipo empleado es un analizador Shimadzu TOC-5000A.

Con el objetivo de “congelar la reacción” y evitar que el sistema continúe reaccionando, se agrega un agente reductor muy fuerte (Sulfito de Sodio), que reduce rápidamente todos los posibles compuestos oxidantes presentes en el medio.

2.2.3 Cromatografía Líquida. Detector de Conductividad.

Se empleó este equipamiento para la cuantificación de los iones oxalato. A partir de las notas de aplicación proporcionadas por el proveedor (Thermo Scientific) de la columna analítica (IonPac AS4A-SC Analytical Column), se identificó un eluente (1,8 mM carbonato/1,7 mM bicarbonato) que permitió obtener una excelente separación de picos acorde a las especies iónicas existentes en el sistema reaccionante.

La cuantificación de los iones oxalato se determinó indirectamente a partir de una curva de calibrado elaborada para el rango de concentraciones de trabajo (5 - 50 ppm oxalato).

2.2.4 Cromatografía Líquida. Detector UV-Vis.

La cuantificación del ácido 2,4-D y su principal intermediario de reacción, el 2,4-dicloro fenol (2,4-DCP), se realizaron empleando 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) y acetonitrilo en proporción 50:50 (Connick y Simoneaux, 1982). La velocidad de flujo de eluente (método isocrático) fue de $1 \text{ cm}^{-3} \text{ min}^{-1}$. La detección se realizó a 280 y 236 nm. Las muestras para análisis, son pre-tratadas con metanol para “congelar” la reacción. Luego, las concentraciones de estas sustancias son establecidas indirectamente a partir de las curvas de calibrado elaboradas para el rango de concentraciones de trabajo.

En cuanto a la evolución del Paracetamol, su concentración fue cuantificada empleando un cromatógrafo marca Agilent (serie 1200) equipado con un detector UV-DAD. La fase estacionaria fue una columna analítica de 18 carbonos (Akady C-18, de 150 x 4,6 mm) calefaccionada a 25 °C, y el detector de arreglo de diodos fue configurado a 243 nm. La fase móvil empleada fue una mezcla metanol:agua, en una proporción 25:78. La velocidad de flujo de eluente (método isocrático) fue de $0,4 \text{ cm}^{-3} \text{ min}^{-1}$, siendo la inyección de las muestras en forma manual. Las muestras para análisis, son pre-tratadas con sulfito de sodio y metanol para “congelar” la reacción. Luego, las concentraciones de estas sustancias son establecidas indirectamente a partir de las curvas de calibrado elaboradas para el rango de concentraciones de operación.

Para todas las determinaciones realizadas, se estimó el error global asociado en cada una de las medidas realizadas de acuerdo a la metodología desarrollada por Miller y colab.,

2001. En **Tabla 2.8** se presenta un resumen con los principales parámetros estadísticos asociados a las distintas curvas de calibrado empleadas.

Tabla 2.8. Error Global, Límite de Detección y Límite de Cuantificación.

Curva de Calibrado	Error Global Máximo (mg L ⁻¹)	Límite de Detección (mg L ⁻¹)	Límite de Cuantificación (mg L ⁻¹)
TOC 2 - 10 mg L ⁻¹	0,395	0,230	0,751
TOC 10 - 40 mg L ⁻¹	1,145	0,650	2,181
2,4-D 0 - 50 mg L ⁻¹	0,161	0,130	0,430
PCT 0 - 50 mg L ⁻¹	0,450	0,550	1,830
Oxalato 5 - 50 mg L ⁻¹	2,811	2,623	6,780
HP 0 - 100 mg L ⁻¹	6,720	4,051	7,168
HP 100 - 300 mg L ⁻¹	8,583	6,175	9,256
Fe ⁺² 0 - 10 mg L ⁻¹	0,216	0,201	0,600

2.2.5 Ensayo de Toxicidad.

El ensayo de toxicidad empleado se basa en los cambios de la bioluminiscencia natural de la bacteria *Vibrio fischeri* como un indicador no específico de la toxicidad asociado a las sustancias presentes en la muestra analizada.

Vibrio fischeri (de la familia Vibrionaceae, especie *Photobacterium phosphoreum*) es una bacteria gram negativa, anaerobia facultativa y cuya característica más representativa es la bioluminiscencia. La luz emitida por estas bacterias (490 - 505 nm) es el resultado de la interacción de la enzima luciferasa, la flavina reducida, y un aldehído de cadena larga en presencia de oxígeno. La energía metabólica generada en esta vía se convierte en energía química, a través del sistema de transporte de electrones, en luz visible. Esta vía metabólica está intrínsecamente ligada a la respiración celular, por lo que la interrupción del metabolismo celular normal causa una disminución en la producción de luz (Hernando y colab., 2007). La inhibición de la bioluminiscencia para la bacteria *Vibrio fischeri* se estandarizó y está disponible comercialmente (Microtox®).

La toxicidad de la muestra analizada puede expresarse como,

- Concentración Efectiva del contaminante que cause una reducción del 50% en la bioluminiscencia inicial de la muestra (CE_{50}), o
- Porcentaje de Inhibición de la actividad bioluminiscente para distintos tiempos de exposición (5, 10 o 15 minutos).

2.2.6 Flujo Incidente de Radiación.

Con el objetivo de cuantificar la radiación incidente sobre la ventana de los dispositivos experimentales empleados (reactores de laboratorio), se emplearon dos técnicas de cuantificación, Actinometría Química y Espectroscopía UV-Vis.

A. Actinometría Química.

Aquí se analiza la foto-reducción de un actinómetro ampliamente usado, el ferrioxalato de potasio en solución acuosa (Murov y colab., 1993).



La cantidad de ión ferroso producido se cuantifica a través de la técnica espectrofotométrica descrita en **Sección 2.2.1**.

La ventaja que presenta este actinómetro respecto a otros empleados, es que absorbe en un amplio rango de longitudes de onda, permitiendo abarcar el espectro de emisión de las lámparas comúnmente utilizadas (275 - 580 nm).

Para cuantificar la radiación incidente sobre el *Reactor Tanque* de laboratorio descrito en **sección 2.1.1**, se realizó una actinometría. La expresión de balance de materia para el actinómetro en este dispositivo de reacción (**ecuación 2.3**) se obtuvo considerando: (i) la única reacción presente en el sistema viene dada por la foto-reducción del actinómetro (**ecuación 2.2**), (ii) reactor discontinuo, que opera en condiciones de mezcla perfecta,

siendo su volumen (V) totalmente irradiado, (iii) absorción de radiación considerando un modelo 1-D,

$$\frac{dC_{act}(t)}{dt} = \langle R_{act}^{hom}(t) \rangle_V = \Phi_{\lambda}^{act} \langle e_{\lambda_{act}}^a(x,t) \rangle_V = \Phi_{\lambda}^{act} \frac{q_W \sum_{\lambda} f_{\lambda} [1 - \exp(-\kappa_{act,\lambda}(t) L_R)]}{L_R} \quad (2.3)$$

En la ecuación 2.3, Φ_{λ}^{act} es el rendimiento cuántico primario asociado a la foto-reducción del actinómetro, $\kappa_{act,\lambda}$ es el coeficiente de absorción volumétrico del actinómetro, q_W el flujo neto de radiación sobre la ventana del reactor, f_{λ} la función de distribución normalizada asociada a la potencia de salida de la fuente de radiación, y L_R es la longitud del reactor.

Luego, si consideramos que la radiación incidente es totalmente absorbida por el dispositivo (longitudes de onda menores a 430 nm, altas concentraciones de actinómetro y paso óptico mayor a 5 cm), se obtiene una expresión simplificada para el cálculo del flujo neto de radiación (q_W),

$$\frac{dC_{Fe^{+2}}(t)}{dt} = \Phi_{\lambda}^{act} \frac{q_W}{L_R} \quad (2.4)$$

Considerando los desarrollos anteriores (ecuación 2.4), se presenta en la **Tabla 2.9** un resumen con los resultados obtenidos.

Tabla 2.9. Flujos de Radiación Incidente. Actinometría.

Dispositivo Experimental	Flujo Incidente (Einsten cm ⁻² s ⁻¹)
Reactor Tanque.	
Lámpara Philips TLK 40W/09 N	1,6 x 10 ⁻⁸
Reactor Anular Concéntrico.	
Lámpara Philips TL 36W/10-DK	1,96 x 10 ⁻⁸

B. Espectroscopia UV-Vis.

Se empleó un Espectrómetro Portátil modelo USB 2000+UV-Vis-ES (Ocean Optics) acoplado con una fibra óptica para la colección de la luz (**Figura 2.10**).



Figura 2.10. Espectrómetro Portátil (Fuente, Ocean Optic Company).

Este dispositivo permite obtener medidas de absorbancia y transmitancia, reflexión, emisión, irradiancia y fluorescencia en un amplio rango de longitudes de onda (200-1100 nm). Se presenta en la **Figura 2.11** un esquema asociado al funcionamiento del espectrómetro mencionado.

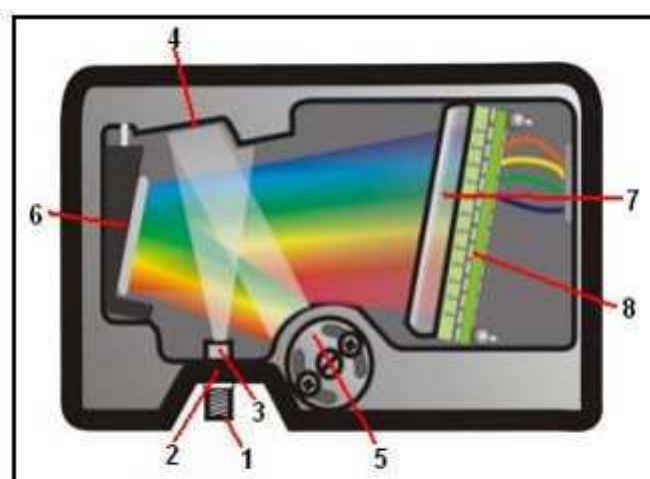


Figura 2.11. Esquema de Funcionamiento del Espectrómetro Portátil (Fuente, Ocean Optic Company).

La luz colectada y transmitida por la fibra óptica, ingresa al banco óptico a través del conector (1). Luego, a través de una abertura rectangular (2) se regula la cantidad de luz

que ingresa al banco óptico, la cual controla además la resolución espectral. El filtro (3) restringe la radiación incidente según el espectro de radiación de interés previamente definido. Un espejo colimador (4) re-direcciona el haz hacia la rejilla (5) del espectrómetro, aquí la luz se difracta y se direcciona hacia el espejo concentrador (6). Luego, el sistema de detección del dispositivo (7) y (8), transforma la señal óptica en una respuesta eléctrica. Esta respuesta eléctrica es luego traducida por el software del espectrómetro (a partir de curvas de calibrado integradas) según las variables de lectura especificadas por el operador.

Se presenta en la **Tabla 2.10** un resumen con los resultados obtenidos al emplear el simulador solar en forma conjunta con las distintas combinaciones de filtros pre-seleccionadas. Cabe destacar que según especificaciones del proveedor, el error asociado a la cuantificación de la irradiancia por el espectrómetro portátil USB 2000+UV-Vis-ES es menor al 5 % (rango 400-1100 nm).

Tabla 2.10. Flujos de Radiación Incidente. Espectroscopía UV-VIS.

Dispositivo Experimental	Flujo Incidente (Einsten cm⁻² s⁻¹) 300 - 500 nm
Reactor de Placa Plana. Simulador Solar	
• F1.5D	1,03 x10 ⁻⁷
• F1.D	1,58 x10 ⁻⁷

Capítulo 3. Modelado de Reactores Foto-Fenton.

Se presenta una descripción detallada de la metodología empleada para el modelado de reactores, en escala laboratorio y planta piloto, aplicados a la descontaminación de agua mediante el proceso foto-Fenton. Esto, considerando los fundamentos de las reacciones químicas (mecanismos de reacción) y los fenómenos de transporte (materia y energía).

La metodología de trabajo propuesta se resume en **Figura 3.1**.

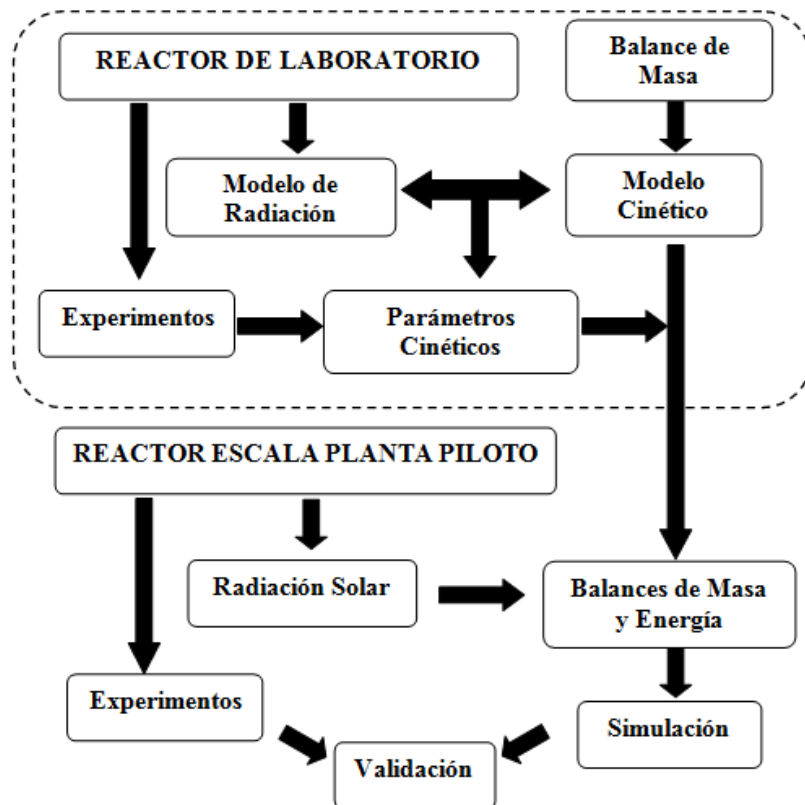


Figura 3.1. Metodología de trabajo.

El primer paso consiste en desarrollar una expresión cinética que represente la degradación foto-Fenton del contaminante en un reactor de laboratorio. Dicha expresión debe ser independiente de los valores de emisión de la fuente de radiación, de la configuración del reactor y de las condiciones experimentales de funcionamiento. Para lograr este objetivo, el modelo cinético propuesto debe basarse en un esquema de reacción detallado que considere además los principales efectos que influyen en el comportamiento del sistema, (i) flujo de radiación UV-Vis que llega a la ventana del reactor, (ii) concentraciones de contaminante, agente oxidante (peróxido de hidrógeno) y de hierro (en forma de sal o acomplexado), y (iii) la temperatura de reacción. Para conocer la evolución temporal (teórica) de las especies reaccionantes en el reactor de laboratorio, será necesario resolver los balances de materia para dichas especies.

Además, se deberá contar con una evaluación precisa del campo de radiación incidente sobre la ventana del reactor, y conocer la fracción de radiación absorbida en el medio. Por último, y con el objetivo de estimar los parámetros cinéticos que mejor ajustan a los resultados experimentales, se aplica un algoritmo de optimización no lineal. Cabe aclarar que los parámetros de Arrhenius también se estiman con este procedimiento numérico.

El segundo paso consiste en la simulación y validación experimental del reactor solar (planta piloto) para la degradación foto-Fenton del contaminante en agua. En una primera instancia, es necesario resolver los balances de materia y energía térmica para poder predecir las concentraciones de las especies reactivas y la temperatura de reacción. Para resolver estos balances, se incorporará directamente el modelo cinético obtenido en la primera etapa de la metodología. Además, será necesario considerar los flujos de radiación solar, tanto directa como difusa, incidentes sobre la ventana del reactor. Estos flujos representan las condiciones de contorno para la solución de la ecuación de transferencia de radiación en el interior del reactor. Aquí pueden ser aplicados distintos códigos computacionales. Por último, y con el objetivo de validar la metodología propuesta, los datos obtenidos a partir de ensayos experimentales en el reactor, se comparan con los correspondientes resultados simulados.

3.1 Balances de Materia.

Para el modelado de los reactores de laboratorio y planta piloto, se requiere la resolución de las ecuaciones de balance considerando sistemas multi-componentes. Además, es importante señalar que dentro del dispositivo de reacción deben considerarse zonas irradiadas y oscuras.

En primera instancia, se escribe la expresión diferencial general del balance de materia para el componente “i” (**ecuación 3.1**).

$$\frac{\partial C_i(\underline{x}, t)}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot \underline{N}_i(x, t) = R_i(\underline{x}, t) \quad (3.1)$$

Luego, se puede integrar el balance sobre todo el volumen de líquido en el sistema (V) y aplicar el Teorema de la Divergencia sobre el término de flujos molares (**ecuación 3.2**).

$$\int_V \frac{\partial C_i(\underline{x}, t)}{\partial t} dV + \int_A \underline{N}_i(\underline{x}, t) \cdot \underline{n} dA = \int_V R_i(\underline{x}, t) dV \quad (3.2)$$

Teniendo en cuenta que un reactor discontinuo no tiene corrientes de entrada ni de salida (sistema cerrado), el segundo término en el lado izquierdo de la **ecuación 3.2** es nulo (Rossetti y colab., 2002). Además, es posible aplicar en el primer término de la **ecuación 3.2** el Teorema del Transporte y, dividiendo el volumen del sistema en dos términos: volumen de líquido irradiado (V_{irr}), y volumen de líquido no irradiado (V_{nonirr}), se obtiene,

$$\frac{d}{dt} \int_{V_{irr}} C_i(\underline{x}, t) dV + \frac{d}{dt} \int_{V_{nonirr}} C_i(\underline{x}, t) dV = \int_{V_{irr}} R_i(\underline{x}, t) dV + \int_{V_{nonirr}} R_i^T(\underline{x}, t) dV \quad (3.3)$$

En la **ecuación 3.3**, los términos R_i and R_i^T representan las reacciones fotoquímicas y térmicas del componente “i”. Aplicando el Teorema de los Promedios Volumétricos sobre todos los términos de la **ecuación 3.3**,

$$\langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{irr}} = \frac{1}{V_{irr}} \int_{V_{irr}} C_i(\underline{x}, t) dV \quad (3.4)$$

$$\langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{nonirr}} = \frac{1}{V_{nonirr}} \int_{V_{nonirr}} C_i(\underline{x}, t) dV \quad (3.5)$$

$$\langle R_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{irr}} = \frac{1}{V_{irr}} \int_{V_{irr}} R_i(\underline{x}, t) dV \quad (3.6)$$

$$\langle R_i^T(\underline{x}, t) \rangle_{V_{nonirr}} = \frac{1}{V_{nonirr}} \int_{V_{nonirr}} R_i^T(t) dV = R_i^T(t) \quad (3.7)$$

Es importante observar, que para el segundo y tercer término de la **ecuación 3.7**, se ha considerado la reacción térmica (R_i^T) independiente de la posición (\underline{x}).

Sustituyendo las **ecuaciones 3.4-3.7** en la **ecuación 3.3**, y dividiendo por el volumen total de líquido en el sistema (V),

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{V_{irr}}{V} \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{irr}} + \frac{V_{nonirr}}{V} \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{nonirr}} \right] = \frac{V_{irr}}{V} \langle R_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{irr}} + \frac{V_{nonirr}}{V} R_i^T(t) \quad (3.8)$$

Cabe destacar, que para los dispositivos de laboratorio, *Reactor Anular Concéntrico* y *Reactor de Placa Plana*, y para el *Foto-reactor Solar*, el volumen irradiado es mucho menor que el volumen total de líquido en el sistema ($V_{irr} \ll V$). Mientras que para el *Reactor Tanque*, todo el volumen se encuentra irradiado ($V_{irr} = V$). Además, si se considera la concentración C_i uniforme (condiciones de mezcla perfecta), la misma podrá ser extraída del promedio volumétrico expresado en el segundo término del lado izquierdo de la **ecuación 3.8**. Luego,

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{V_{irr}}{V} \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_R} + \frac{V_{nonirr}}{V} C_i(t) \Big|_{V_{nonirr}} \right] \cong \frac{d}{dt} \left[\frac{V_{nonirr}}{V} C_i(t) \right] \cong \frac{dC_i(t)}{dt} \quad (3.9)$$

Finalmente, sustituyendo la **ecuación 3.9** en la **ecuación 3.8**, se alcanza la expresión general del balance de materia asociado a un componente genérico “*i*” con su respectiva condición inicial,

$$\frac{dC_i(t)}{dt} = \frac{V_{irr}}{V} \langle R_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{irr}} + \frac{V_{nonirr}}{V} R_i^T(t) \quad (3.10)$$

$$C_i = C_i^0 \quad t = 0 \quad (3.11)$$

Aquí resulta necesario destacar dos aspectos, (i) el primer término del lado derecho de la **ecuación 3.10** está asociado a la degradación foto-Fenton del componente “*i*” en el volumen irradiado. Esto, involucra tanto las reacciones térmicas como las fotoquímicas, y (ii) el segundo término del lado derecho de la **ecuación 3.10** representa la degradación del componente “*i*” asociada exclusivamente con la reacciones térmicas (Fenton) que ocurren en el volumen de líquido no irradiado del sistema.

A partir de los desarrollos anteriores, puede concluirse que los reactores empleados en la presente tesis, tanto en escala laboratorio como planta piloto, corresponden a dos categorías bien diferenciados: (a) reactor con el volumen totalmente irradiado, y (b) reactores que presentan una fracción del volumen total de líquido irradiado y otra no irradiada.

Las condiciones empleadas en el caso (a) aplican para el *Reactor Tanque* descrito en **Capítulo 2** de la presente tesis. Aquí la ecuación general de balance para cada una de las especies reaccionantes “*i*” se puede expresar como,

$$\frac{dC_i(t)}{dt} = \langle R_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{irr}} \quad (3.12)$$

Mientras que, las condiciones del caso (b), son representativas del *Reactor Anular Concéntrico*, del *Reactor de Placa Plana* y del *Foto-reactor Solar*, descritos en el **Capítulo 2** de la presente tesis. Aquí, las **ecuaciones 3.10 y 3.11** aplican directamente.

Debe tenerse en cuenta además, que la expresión para la velocidad de reacción del componente “i” ($R_i(\underline{x}, t)$), incluida en las **ecuaciones 3.10 y 3.12** es una función de:

(i) la concentración del agente oxidante y la del hierro (férrico/ferroso) libre o acomplexado, (ii) del rendimiento cuántico primario de la reacción, y (iii) de la Velocidad Volumétrica Local de Absorción de Fotones (LVRPA).

3.2 Velocidad Volumétrica de Absorción de Fotones.

Para el modelado y diseño de foto-reactores, en diferentes escalas de operación, resulta de transcendental importancia la evaluación del campo de radiación presente en estos reactores. El campo de radiación, expresado en términos de la LVRPA, se puede introducir en las expresiones cinéticas, obteniéndose de esta forma las ecuaciones de velocidad de reacción independientes de las condiciones experimentales de radiación.

A partir de la Ecuación General de Transferencia Radiativa (RTE) (Ozisik 1973; Cassano y colab. 1995; Siegel y Howell 2002), se puede escribir:

$$\frac{dI_\lambda(\underline{x}, \underline{\Omega}, t)}{ds} = - \underbrace{\kappa_\lambda I_\lambda(\underline{x}, \underline{\Omega}, t)}_{\text{ABSORCIÓN}} - \underbrace{\sigma_\lambda I_\lambda(\underline{x}, \underline{\Omega}, t)}_{\text{SCATTERING-OUT}} + \underbrace{\frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) I_\lambda(\underline{x}, \underline{\Omega}', t) d\Omega'}_{\text{SCATTERING-IN}} \quad (3.13)$$

Donde, I_λ es la distribución espectral de intensidades de radiación, s la coordenada lineal a lo largo de la dirección $\underline{\Omega}$, Ω el ángulo sólido, κ_λ el coeficiente de absorción espectral, σ_λ el coeficiente volumétrico de “scattering”, y p la función de fase.

Cabe aclarar, que en el desarrollo de la **ecuación 3.13**, se han considerado dos suposiciones importantes: (i) estado estacionario para el campo de radiación, y (ii) emisión de radiación nula (relativas bajas temperaturas de operación). La mencionada ecuación presenta dos términos sumideros (absorción y “scattering-out”) y un término fuente (“scattering-in”) sobre su término derecho.

Es importante aclarar además, que para todos los ensayos experimentales desarrollados en la presente tesis doctoral, sólo estarán presentes fenómenos de absorción de radiación, considerando medios no dispersivos (medio acuoso homogéneo, $\sigma_\lambda = 0$). A partir de las consideraciones anteriores, la **ecuación 3.13** puede expresarse como,

$$\frac{dI_\lambda(\underline{x}, \underline{\Omega}, t)}{ds} = -\kappa_\lambda I_\lambda(\underline{x}, \underline{\Omega}, t) \quad (3.14)$$

Resolviendo la **ecuación 3.14**, se obtendrá la intensidad de radiación para una dada longitud de onda. Luego, se podrá computar la LVRPA ($e_\lambda^a(\underline{x}, t)$). Para esto, será necesario resolver en primera instancia la siguiente ecuación,

$$e_\lambda^a(\underline{x}, t) = \kappa_\lambda \int_{\Omega} I_\lambda(\underline{x}, \underline{\Omega}, t) d\Omega \quad (3.15)$$

Luego, para una radiación policromática, se debe realizar una integración en todo el rango de longitudes de onda de interés.

$$e^a(\underline{x}, t) = \int_{\lambda} \kappa_\lambda \int_{\Omega} I_\lambda(\underline{x}, \underline{\Omega}, t) d\Omega d\lambda \quad (3.16)$$

Alfano y colab. (1985) propusieron y verificaron experimentalmente un modelo de radiación tridimensional para resolver la distribución espacial de los fotones absorbidos en un foto-reactor de similares características al del *Reactor Tanque*. Los autores

demonstraron que las variaciones del campo de radiación asociadas a las coordenadas radial y angular, son despreciables para determinados parámetros ópticos y geométricos. Por lo que, se propuso un modelo unidimensional para calcular la LVRPA espectral en función de la coordenada longitudinal (x) y del tiempo de reacción (t). A partir de las consideraciones anteriores, es posible re-definir la **ecuación 3.15**,

$$e_{\lambda}^a(x, t) = \kappa_{\lambda}(t) q_w f_{\lambda} \exp(-\kappa_{T, \lambda}(t) x) \quad (3.17)$$

En la **ecuación 3.17**, κ_{λ} es el coeficiente de absorción volumétrico de las especies reactivas, q_w el flujo neto de radiación sobre la ventana del reactor, f_{λ} la función de distribución normalizada asociada a la potencia de salida de la fuente de radiación, y $\kappa_{T, \lambda}$ el cociente de absorción volumétrico total del medio reactivo.

Integrando la **ecuación 3.17** en el rango del espectro de interés ($\lambda_{\min} \leq \lambda \leq \lambda_{\max}$) se obtiene la LVPRA policromática,

$$e^a(x, t) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} e_{\lambda}^a(x, t) d\lambda \cong \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x, t) \quad (3.18)$$

Este rango de interés está determinado por, (i) el espectro de emisión de la fuente de radiación, (ii) la fracción de radiación transmitida por la ventana del reactor, y (iii) el coeficiente de absorción de las especies reactivas (variación espectral en rango UV-Vis).

Finalmente, es posible computar el promedio volumétrico de $e_{\lambda}^a(x, t)$ en el volumen irradiado del reactor (V_R) considerando una sección constante del mismo,

$$\langle e^a(x, t) \rangle_{V_R} = \frac{\kappa_{\lambda}(t) q_w \sum_{\lambda} f_{\lambda} [1 - \exp(-\kappa_{T, \lambda}(t) L_R)]}{L_R \kappa_{T, \lambda}(t)} \quad (3.19)$$

donde L_R es la longitud del foto-reactor.

Rossetti y colab., 2002 demostraron experimentalmente, que para un dispositivo experimental de similares características al *Reactor de Placa Plana*, la variación de la LVRPA con las coordenadas radial y angular es despreciable. Luego aplica directamente para este dispositivo la **ecuación 3.19**.

Para el cálculo de la LVRPA (**ecuación 3.16**) asociada al *Foto-Reactor Solar*, se debe conocer en primera instancia el flujo de radiación (directa y difusa) sobre el nivel del suelo (**Figura 3.2**) para superficies inclinadas. Estos flujos representan la condición de borde para la resolución de la RTE.

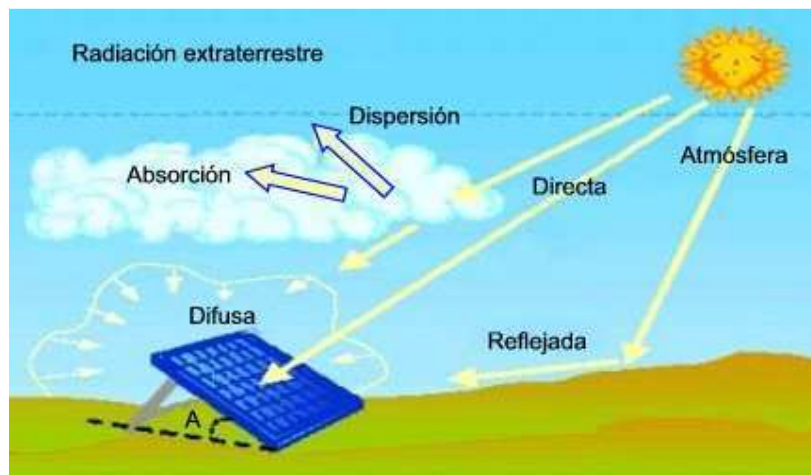


Figura 3.2. Componentes de la radiación global incidente sobre una superficie inclinada (Fuente, Catálogo EcoPotencia).

En términos generales, se pueden utilizar dos tipos de enfoques para el cálculo del flujo de radiación incidente en estos dispositivos: (i) sofisticados códigos rigurosos (también llamados códigos RTE), por ejemplo MODTRAN (Anderson y colab., 1993) o TUV (Madronich y Flocke 1997), y (ii) simples códigos computacionales parametrizados, como el Modelo Espectral Solar Simple (SPCTRAL2, Bird y Riordan 1986) o el

Modelo Simple para la Transferencia de Radiación Atmosférica (SMARTS2, Gueymard 1995).

En la presente tesis se han empleado los códigos computacionales parametrizados. Básicamente, estos modelos consideran que la radiación global incidente sobre una superficie horizontal ubicada a nivel del suelo ($q_{G,\lambda}$), viene dada por la siguiente expresión,

$$q_{G,\lambda} = q_{B,\lambda} \cos Z + q_{D,\lambda} \quad (3.20)$$

Donde, $q_{B,\lambda}$ representa la radiación espectral directa a nivel del suelo sobre una superficie horizontal, Z el ángulo cenital, y $q_{D,\lambda}$ la radiación espectral difusa sobre una superficie horizontal.

Para condiciones de cielo despejado (sin nubosidad), esta radiación espectral directa ($q_{B,\lambda}$) viene dada por la **ecuación 3.21**,

$$q_{B,\lambda} = H_{o,\lambda} D T_{r,\lambda} T_{a,\lambda} T_{w,\lambda} T_{o,\lambda} T_{u,\lambda} \quad (3.21)$$

donde $H_{o,\lambda}$ es la radiación solar extraterrestre para una distancia media sol-tierra, D el factor de corrección distancia sol-tierra, y $T_{i,\lambda}$ la función de transmitancia para la atmósfera sobre una dada longitud de onda λ . El subíndice “ i ” representa distintos procesos de extinción de radiación posibles de ocurrir en la atmósfera: scattering Rayleigh ($i=r$), extinción por aerosoles ($i=a$), absorción por vapor de agua ($i=w$), absorción por ozono ($i=o$), y mezcla uniforme de gases ($i=u$). Además, el código SMARTS2 permite incluir en la **ecuación 3.21** una función de transmitancia adicional asociada a la absorción del dióxido de nitrógeno ($T_{n,\lambda}$).

Además, para condiciones de cielo despejado, la radiación espectral difusa ($q_{D,\lambda}$) viene dada por la **ecuación 3.22**,

$$q_{D,\lambda} = q_{r,\lambda} + q_{a,\lambda} + q_{g,\lambda} \quad (3.22)$$

Siendo, $q_{r,\lambda}$ scattering Rayleigh, $q_{a,\lambda}$ scattering por aerosoles, y $q_{g,\lambda}$ la reflexión múltiple entre el suelo y el aire (“backscattering”).

En las referencias citadas sobre estos códigos computacionales, se indican diferentes expresiones específicas para calcular cada una de las funciones y parámetros a ser introducidos en las **ecuaciones 3.21** y **3.22**.

Sin embargo, al momento de evaluar la radiación solar espectral incidente sobre una superficie inclinada, es necesario realizar cálculos adicionales considerando que dicha superficie recibe: (i) radiación difusa sólo de una fracción del cielo, (ii) radiación reflejada desde el suelo (Gueymard, 1995). Por lo tanto, la radiación solar total espectral en un plano inclinado viene dada por la **ecuación 3.23**.

$$q_{T,\lambda} = q_{B,\lambda} \cos \vartheta_i + R_d q_{D,\lambda} + \rho_{g,\lambda} R_r q_{G,\lambda} \quad (3.23)$$

donde, $\rho_{g,\lambda}$ es la reflectancia local del suelo en las cercanías de donde está ubicada la superficie inclinada, y ϑ_i el ángulo de incidencia de los rayos solares sobre dicha superficie. En el segundo y tercer término de la **ecuación 3.23**, R_d y R_r son factores de conversión. R_d determina el modelo que resuelve la radiación difusa; para cortas longitudes de onda se usa un modelo isotrópico; sin embargo, para el resto del espectro se emplea un modelo anisotrópico. R_r , es una función del ángulo de inclinación y calcula la proporción de la radiación global que es reflejada por el suelo. Las expresiones matemáticas para el cálculo de $\rho_{g,\lambda}$ y los factores de conversión (R_d , R_r)

definidos en la **ecuación 3.23** pueden encontrarse en Gueymard (1995). La expresión para el cálculo del ϑ_i viene dada por la **ecuación 3.24**.

$$\cos \vartheta_i = \cos S \cos Z + \text{sen}S \text{Sen}Z \cos(\chi - \chi_s) \quad (3.24)$$

Siendo, S el ángulo de inclinación de la superficie, χ_s el ángulo acimutal de la superficie, χ el ángulo acimutal del sol (**Figura 3.3**).

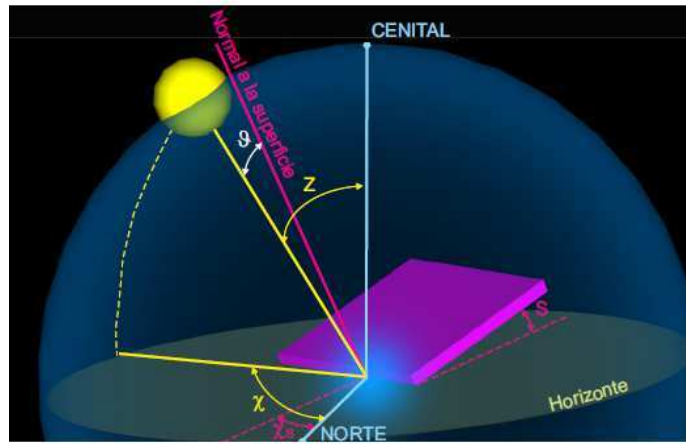


Figura 3.3. Radiación solar incidente sobre una superficie inclinada.

A partir de las consideraciones anteriores, es posible calcular el valor de la LVRPA monocromática suponiendo que la ventana del reactor solar es irradiada por una fracción de radiación directa ($e_{B,\lambda}^a(x,t)$) y otra difusa ($e_{D,\lambda}^a(x,t)$). Luego, la LVRPA espectral viene dada por las **ecuaciones 3.25-3.27**.

$$e_{\lambda}^a(x,t) = e_{B,\lambda}^a(x,t) + e_{D,\lambda}^a(x,t) \quad (3.25)$$

$$e_{B,\lambda}^a(x,t) = \kappa_{\lambda}(t) q_{B,\lambda}(t) Y_{B,\lambda}(\mu_i) \exp\left[-\kappa_{T,\lambda}(t) x / \mu_{ref}\right] \quad (3.26)$$

$$e_{D,\lambda}^a(x,t) = 2\kappa_{\lambda}(t) q_{D,\lambda}(t) Y_{D,\lambda}(\mu_i) E\left[\kappa_{T,\lambda}(t), x\right] \quad (3.27)$$

donde, $Y_{B,\lambda}$ y $Y_{D,\lambda}$ son las transmitancias espectrales de radiación directa y difusa. Además, μ_{ref} y μ_i representan los cosenos de los ángulos de refracción e incidencia sobre la ventana del reactor, y $E(t,x)$ es la función integral exponencial de segundo orden.

La transmitancia espectral asociada a la radiación directa sobre la ventana del reactor, la cual está compuesta por dos placas de acrílicos (**Figura 3.4**), viene dada por la **ecuación 3.28** (Siegel y Howell, 2002).

$$Y_{B,\lambda}(\mu_i) = \frac{\Upsilon_{1,\lambda}(\mu_i)\Upsilon_{2,\lambda}(\mu_i')}{1 - \Re_{1,\lambda}(\mu_i)\Re_{2,\lambda}(\mu_i')} \quad (3.28)$$

Siendo, $Y_{B,\lambda}$ la relación entre el flujo de radiación que deja pasar la ventana del reactor ($q_{o,22}$), respecto al incidente ($q_{i,11}$).

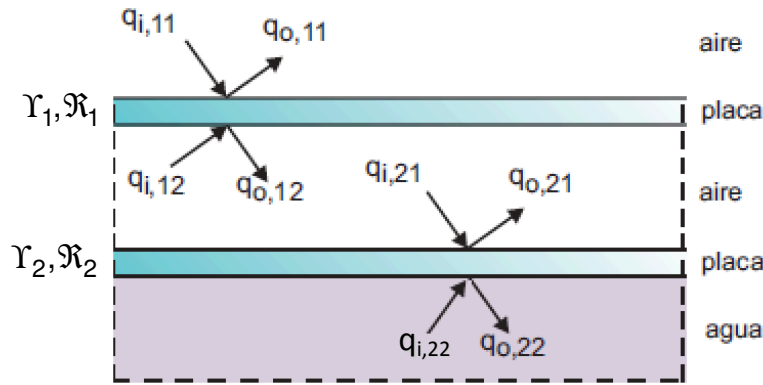


Figura 3.4. Flujos de Radiación directa asociados a la ventana del reactor. q_i , flujos incidentes; q_o , flujos salientes.

En la **ecuación 3.28**, $\Upsilon_{i,\lambda}$ y $\Re_{i,\lambda}$ ($i = 1, 2$) representan las transmitancia y reflectancia directas para cada uno de las placas de acrílico presentes en la ventana del reactor solar.

Las expresiones para su cálculo se detallan en las **ecuaciones 3.29-3.32** (Siegel y Howell, 2002).

$$\Upsilon_{1,\lambda} = \frac{\tau_\lambda (1 - \rho_{a-p})^2}{1 - \tau_\lambda^2 (\rho_{a-p})^2} \quad (3.29)$$

$$\Re_{1,\lambda} = \rho_{a-p} + \frac{\tau_\lambda^2 (1 - \rho_{a-p}) \rho_{a-p}}{1 - \tau_\lambda^2 (\rho_{a-p})^2} \quad (3.30)$$

$$\Upsilon_{2,\lambda} = \frac{\tau_{\lambda}(1-\rho_{a-p})(1-\rho_{p-w})}{\left[1-\tau_{\lambda}^2(\rho_{a-p})(\rho_{p-w})\right]} \quad (3.31)$$

$$\mathfrak{K}_{2,\lambda} = \rho_{a-p} + \frac{\tau_{\lambda}^2(1-\rho_{a-p})\rho_{p-w}}{\left[1-\tau_{\lambda}^2(\rho_{a-p})(\rho_{p-w})\right]} \quad (3.32)$$

$$\tau_{\lambda}(\mu_{ref}) = \exp\left[-\kappa_{\lambda}(t)\frac{e}{\mu_{ref}}\right] \quad (3.33)$$

Siendo, ρ_{a-p} y ρ_{p-w} las reflectividades para las interfaces aire-placa y placa-agua, y e el espesor de la placa. Para el cálculo de las reflectividades interfaciales se empleó la ecuación de Fresnel, mientras que la relación entre los ángulos incidentes y de refracción fue determinada a partir de la ecuación de Snell.

Finalmente, para la radiación difusa, los resultados pueden ser simplificados definiendo un ángulo de incidencia equivalente. Para un amplio rango de condiciones controladas en aplicaciones de colectores solares, este ángulo es de 60° (Duffie y Beckman, 1991). Es decir, la radiación directa incidente con un ángulo de 60° proporciona el mismo valor de transmitancia que la radiación difusa isotrópica. Luego,

$$Y_D = Y_B [\mu_i = \cos(60^{\circ})] \quad (3.34)$$

3.3 Balance de Energía Térmica.

Para todos los ensayos realizados en los reactores de laboratorio, las condiciones de temperatura de reacción fueron controladas. Esto es, un régimen de operación isotérmico.

Por otro lado, el reactor solar construido es capaz de utilizar además de la fracción de radiación solar UV-Vis (reacción fotoquímica) la porción del espectro correspondiente

al infrarrojo cercano. De esta forma, se producen importantes incrementos de temperatura durante el transcurso de la reacción (condiciones no-isotérmicas). Este hecho tiene una influencia directa en el rendimiento del sistema, debido a los efectos positivos que tiene la temperatura sobre la velocidad de reacción térmica. En consecuencia, resulta necesario resolver el balance de energía en el dispositivo de reacción.

Una expresión muy utilizada para determinar el comportamiento de colectores solares planos discontinuos es la desarrollada por Duffie y Beckman, 1991,

$$Q_C = A_C F_R \left[(\tau\alpha)_{ef} q_T - U_C (T_C - T_a) \right] \quad (3.35)$$

En la ecuación 3.35, Q_C representa la energía efectiva colectada por el dispositivo, A_C el área expuesta del colector, F_R el factor de eficiencia del colector (compensa las diferencias de temperatura entre el fluido y la placa del colector), q_T la radiación incidente total, U_C el coeficiente global de transferencia de calor, T_C la temperatura promedio del colector, y T_a la temperatura ambiente. Además, el producto de la transmitancia y absorbancia $((\tau\alpha)_{ef})$ está asociado a la fracción de radiación efectivamente absorbida por el colector.

Sin embargo, considerando el arreglo constructivo del dispositivo, resulta necesario plantear un modelo dinámico para representar su comportamiento térmico. Esto es, un modelo que considere no sólo el comportamiento del reactor propiamente dicho, sino también el del tanque de almacenamiento y el sistema de impulsión:

Reactor (R)

$$C_R \frac{dT}{dt} + \dot{m}_f (Ts - Te)_R = F_R (\tau\alpha)_{ef} A_R q_T - F_R U_R A_R (T - T_a) \quad (3.36)$$

Tanque de Almacenamiento y Sistema de Impulsión (TK)

$$C_{TK} \frac{dT}{dt} + \dot{m}_f (Ts - Te)_{TK} = -U_{TK} A_{TK} (T - T_a) + Q_p \quad (3.37)$$

En las **ecuaciones 3.36 y 3.37**, las capacidades caloríficas de los distintos componentes del medio han sido agrupadas (C_R y C_{TK}), y serán referenciadas a la temperatura media del fluido (Amer y Nayak, 1999). Siendo además, \dot{m}_f el caudal másico de fluido, U_R y U_{TK} los coeficientes globales de transferencia de calor, Q_p el calor aportado por la bomba de circulación, y $(Ts - Te)$ la diferencia neta de temperaturas del fluido en cada uno de los sectores del dispositivo (R y TK).

Con el objetivo de evaluar el comportamiento de la temperatura en el dispositivo de reacción (termocuplas ubicadas en la entrada y salida del reactor, y en el tanque de almacenamiento), se realizaron diversos ensayos experimentales asociados al calentamiento de agua bajo condiciones oscuras o irradiadas. No se observó, para ninguna de las condiciones de operación evaluadas, diferencias significativas entre las temperaturas de entrada y salida del fluido al reactor, y la temperatura en el tanque de almacenamiento. Luego, es posible agrupar las **ecuaciones 3.36 y 3.37**,

$$\frac{dT}{dt} = \frac{F_R (\tau\alpha)_{ef}}{C_T} A_R q_T - \frac{(F_R U_R A_R + U_{TK} A_{TK})}{C_T} (T - T_a) + \frac{Q_p}{C_T} \quad (3.38)$$

$$T = T^0 \quad t = 0 \quad (3.39)$$

Siendo, C_T la capacidad térmica efectiva del dispositivo ($C_T = C_R + C_{TK}$) y, T^0 la temperatura inicial presente en el sistema.

Además, y con el objetivo de simplificar la notación re-agrupando parámetros, la **ecuación 3.38** puede ser escrita como,

$$\frac{dT}{dt} = \Omega A_R q_T(t) - \Gamma [T - T_a(t)] + K \quad (3.40)$$

Donde,

$$\Omega = \frac{\eta_0}{C_T} \quad \Gamma = \frac{(F_R U_R A_R + U_{TK} A_{TK})}{C_T} \quad K = \frac{Q_P}{C_T} \quad (3.41)$$

Siendo, η_0 la eficiencia óptica del reactor ($\eta_0 = F_R (\tau\alpha)_{ef}$).

Es importante remarcar, que tanto la radiación incidente total (q_T) como la temperatura ambiente (T_a), son variables durante el transcurso de la reacción, es por esto que se las ha identificado como función del tiempo en la **ecuación 3.40**.

Respecto al significado físico de los términos presentados en la **ecuación 3.40**, debe tenerse en cuenta que, **(i)** el primer término está asociado a la radiación solar absorbida por el sistema, **(ii)** el segundo representa las pérdidas de energía térmica hacia los alrededores, y **(iii)** el tercer término corresponde al ingreso de calor desde la bomba de circulación al sistema.

Como resultado de los desarrollos presentados en el presente capítulo de tesis, se publicó el siguiente capítulo de libro: *Alfano, O.M; Albizzati, E.D; Conte, L.O; Editores: Detlef Bahnemann y Peter Robertson. "Modelling of Photo-Fenton Solar Reactors for Environmental Applications". The Handbook of Environmental Chemistry: Environmental Photochemistry Part III. Springer, 2013.*

3.4 Eficiencias Fotónicas y Cuánticas de Degradación y Mineralización.

En la presente tesis doctoral, se ha estudiado la degradación foto-Fenton de diversos contaminantes orgánicos empleando dispositivos de reacción en escala laboratorio y planta piloto. A su vez, los múltiples ensayos experimentales fueron realizados para variadas condiciones de operación (temperatura, radiación, pH, concentración/especiación de hierro, concentración de agente oxidante, etc.). Luego, y con el objetivo de comparar el funcionamiento de los distintos sistemas antes mencionados, se evaluaron dos eficiencias de degradación: la fotónica ($\eta_{i,pho}$) y la cuántica ($\eta_{i,qua}$) (Satuf y colab., 2007, Benzaquén y colab., 2012).

$$\eta_{i,pho} = \frac{\text{cantidad del compuesto } i \text{ convertido}}{\text{cantidad de fotones incidente sobre la pared del reactor}} = R_i^t \frac{V_T}{q_W A_W} \quad (3.42)$$

$$\eta_{i,qua} = \frac{\text{cantidad del compuesto } i \text{ convertido}}{\text{cantidad de fotones absorbidos en el medio de reacción}} = R_i^t \frac{V_T}{V_R \langle e^a(x,t) \rangle_{V_R}} \quad (3.43)$$

Siendo, V_T el volumen total del reactor, V_R el volumen irradiado, q_W el flujo neto de radiación promediado sobre la ventana del reactor (A_W), y $\langle e^a(x,t) \rangle_{V_R}$ la velocidad volumétrica local promedio de absorción de fotones (LVRPA) en el interior del reactor.

En las ecuaciones 3.42 y 3.43, $R_i^t = \left. \frac{dC_i}{dt} \right|_t$ representa la velocidad instantánea de descomposición del compuesto “i” evaluada para un tiempo de reacción “t”.

Capítulo 4. Degradación foto-Fenton del Herbicida 2,4- diclorofenoxiacético. Principio Activo y Herbicida Comercial.

En el presente capítulo de tesis, se desarrolla un estudio teórico y experimental asociado a la degradación foto-Fenton del principio activo ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) empleando un reactor solar a escala planta piloto. En una primera instancia de trabajo, se verificó experimentalmente un modelo cinético propuesto para la degradación foto-Fenton del herbicida. Las expresiones de velocidad de reacción del ácido 2,4-D, del 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) principal intermediario de reacción, y del peróxido de hidrógeno (HP) fueron obtenidas. Luego, a partir del modelo cinético propuesto y los datos experimentales, se estimaron los parámetros cinéticos aplicando un procedimiento de regresión no lineal. Se estudió además, la influencia de variables tales como temperatura, relación de las concentraciones iniciales de $H_2O_2/2,4-D$ (R), nivel de radiación, concentración de hierro, y pH, sobre la eficiencia del sistema. Posteriormente, el modelo validado se utilizó para evaluar las variaciones temporales de temperatura y concentración de las especies reactivas empleando el reactor solar escala planta piloto. Aquí fue necesario resolver en forma simultánea los balances de materia y energía asociados, simulando además la radiación incidente (difusa y directa) sobre el reactor. Se obtuvo una correcta representación de las medidas experimentales con el modelo desarrollado.

A partir de los resultados obtenidos para el 2,4-D (principio activo), se decidió estudiar el comportamiento del sistema empleando un herbicida comercial (2,4-D Amina ZAMBA). Se realizó un estudio experimental en laboratorio con el objetivo de determinar las condiciones experimentales más propicias para evaluar luego el comportamiento del sistema en el reactor solar escala planta piloto. Con el objetivo de comparar la eficacia del proceso de mineralización bajo diferentes condiciones de operación, se evaluaron las eficiencias de mineralización, fotónicas y cuánticas.

Para todos los ensayos realizados, la concentración estudiada del contaminante fue de 30 ppm 2,4-D (expresado en términos del ácido 2,4-diclorofenoxiacético o la sal de dimetil amina del ácido 2,4 diclorofenoxiacético, según la experiencia realizada). Cabe resaltar que esta concentración definida corresponde al valor promedio que se obtendría en el efluente de enjuague, producido luego de lavar los envases del herbicida aplicando la técnica del triple lavado (CASAFE).

4.1 Modelo cinético.

Diversos estudios han sido publicados en la literatura específica, asociados a los intermediarios de reacción presentes en la degradación foto-Fenton del 2,4-D (Sun y Pignatello, 1993a; Brillas y colab., 2000; Peller y colab., 2004; Yu y colab., 2006). En dichos trabajos, se reportan los siguientes intermediarios estables: 2,4-DCP, 4-clorocatecol, 2-clorohidroquinona, 2,4-diclorofenoles hidroxilados, 4,6-diclororesorcinol, 2,4-cloroanisola, 1,2,4-trihidroxibenceno, entre otros. Peller y colab. (2004) atribuyeron la formación del 2,4-DCP, a la adición del radical oxidrilo sobre el anillo aromático del 2,4-D (etapa inicial), seguida por la pérdida del grupo alcóxido. Los demás intermediarios informados (2,4-diclorofenoles hidroxilados, 4-clorocatecol y 2-clorohidroquinona), resultan del ataque de los radicales sobre el 2,4-DCP.

A partir de la revisión bibliográfica previamente informada, se propone un modelo cinético para la degradación Fenton y foto-Fenton del 2,4-D (**Tabla 4.1**).

Tabla 4.1. Esquema de reacción para la degradación del 2,4-D.

Número	Etapas de Reacción	Constante Cinética
0	$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + OH^\bullet + H^+$	$\Phi_{Fe(II),\lambda}$
1	$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^\bullet$	k_1
2	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^\bullet$	k_2
3	$H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	k_3
4	$Fe^{2+} + HO^\bullet \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	k_4
5	$H_2O_2 + HO_2^\bullet \rightarrow HO^\bullet + H_2O + O_2$	k_5
6	$2HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$	k_6
7	$2HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	k_7
8	$HO_2^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H_2O + O_2$	k_8
9	$Fe^{3+} + HO_2^\bullet \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$	k_9
10	$Fe^{2+} + HO_2^\bullet + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	k_{10}
11	$2,4-D + HO^\bullet \rightarrow 2,4-DCP$	k_{11}
12	$2,4-DCP + OH^\bullet \rightarrow QH_2$	k_{12}
13	$QH_2 + HO^\bullet \rightarrow products$	k_{13}
14	$QH_2 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + QH^\bullet + H^+$	k_{14}
15	$QH^\bullet + Fe^{3+} \rightarrow Q + Fe^{2+} + H^+$	k_{15}

Con el objetivo de obtener las expresiones matemáticas asociadas a la velocidad de reacción para el 2,4-D, el 2,4-DCP y HP, se realizaron diversas suposiciones tendientes a identificar las etapas relevantes del proceso y simplificar el mecanismo de reacción: (i) las reacciones de terminación radical-radical son despreciables respecto a las reacciones de propagación (Sun y Pignatello, 1993a y b), (ii) la reacción del radical hidroxilo con el Fe(II) es despreciable debido a las bajas concentraciones de hierro empleadas (Pignatello y colab., 2006), (iii) la etapa de reacción 5 es lenta comparada con otras reacciones asociadas al radical HO_2^\bullet y puede ser despreciada (Pignatello y colab.,

2006), (iv) la reacción de los intermediarios quinónicos (QH₂) con el radical hidroxilo es despreciable si se la compara con la reacción de estos intermediarios y el Fe³⁺ (Nichela y colab., 2010), (v) la aproximación de estado estacionario cinético puede ser aplicada para las especies radicalarias altamente reactivas, como ser OH[•] y QH[•], (vi) las concentraciones de Fe²⁺ y de los intermediarios quinónicos es muy baja, y (vii) el oxígeno disuelto en el medio reaccionante se encuentra siempre en exceso.

A partir de las suposiciones antes descriptas (i-vii), las expresiones de velocidad de reacción para las n especies reactivas ($n = 8$) pueden escribirse a partir de la siguiente representación matricial,

$$\mathbf{R}(x, t) = \mathbf{S} \cdot \mathbf{K}'(x, t) \quad (4.1)$$

Donde, $\mathbf{R}(x, t)$ es la matriz de velocidad de reacción para las n especies reactivas, \mathbf{S} la matriz de los coeficientes de reacción, y $\mathbf{K}'(x, t)$ la matriz de las velocidades de reacción asociada a cada etapa elemental descripta por la ley de acción de masas. Luego, la **ecuación 4.1** puede ser escrita como,

$$R(x, t) = \begin{bmatrix} R_{2,4-D}(x, t) \\ R_{2,4-DCP}(x, t) \\ R_{QH_2}(x, t) \\ R_{Fe^{2+}}(x, t) \\ R_{Fe^{3+}}(x, t) \\ R_{HP}(x, t) \\ R_{OH^\bullet}(x, t) \\ R_{QH^\bullet}(x, t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k_1 C_{Fe^{3+}} C_{HP} \\ k_2 C_{Fe^{2+}} C_{HP} \\ k_3 C_{OH^\bullet} C_{HP} \\ k_{11} C_{OH^\bullet} C_{2,4-D} \\ k_{12} C_{OH^\bullet} C_{2,4-DCP} \\ k_{14} C_{QH_2} C_{Fe^{3+}} \\ k_{15} C_{QH^\bullet} C_{Fe^{3+}} \\ \bar{\Phi}_{Fe(II)} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) \end{bmatrix} \quad (4.2)$$

donde,

$$R_{Fe^{2+}}(x, t) = -R_{Fe^{3+}}(x, t) \quad (4.3)$$

En la **ecuación 4.2**, $R_i(x,t)$ y C_i representan la expresión de velocidad de reacción y la concentración molar para cada una de las especies reactivas i ($i= 2,4\text{-D}$, $2,4\text{-DCP}$, QH_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} , HP , OH^\bullet , QH^\bullet). Siendo $\bar{\Phi}_{\text{Fe(II)}}$, el rendimiento cuántico primario promediado para el rango de longitudes de onda de interés, y $e_\lambda^a(x)$ la Velocidad Volumétrica Espectral de Absorción de Fotones (LVRPA).

Para obtener las expresiones matemáticas asociadas a la velocidad de reacción de cada una de las especies reactivas ($R_i(x,t)$), es necesario resolver la **ecuación 4.2**. Aquí, se adopta la condición de estado estacionario cinético para las especies radicalarias altamente reactivas y aquellas especies que se encuentran en muy bajas concentraciones,

$$R_{\text{QH}^\bullet}(x,t) = k_{14}C_{\text{QH}_2}C_{\text{Fe}^{3+}} - k_{15}C_{\text{QH}^\bullet}C_{\text{Fe}^{3+}} = 0 \quad (4.4)$$

$$R_{\text{OH}^\bullet}(x,t) = \bar{\Phi}_{\text{Fe(II)}} \sum_{\lambda} e_\lambda^a(x) + k_2C_{\text{Fe}^{2+}}C_{\text{HP}} - k_3C_{\text{OH}^\bullet}C_{\text{HP}} - k_{11}C_{\text{OH}^\bullet}C_{2,4\text{-D}} - k_{12}C_{\text{OH}^\bullet}C_{2,4\text{-DCP}} = 0 \quad (4.5)$$

$$R_{\text{QH}_2}(x,t) = k_{12}C_{\text{OH}^\bullet}C_{2,4\text{-DCP}} - k_{14}C_{\text{QH}_2}C_{\text{Fe}^{3+}} = 0 \quad (4.6)$$

$$R_{\text{Fe}^{2+}}(x,t) = \bar{\Phi}_{\text{Fe(II)}} \sum_{\lambda} e_\lambda^a(x) + k_1C_{\text{Fe}^{3+}}C_{\text{HP}} - k_2C_{\text{Fe}^{2+}}C_{\text{HP}} + k_{14}C_{\text{QH}_2}C_{\text{Fe}^{3+}} + k_{15}C_{\text{QH}^\bullet}C_{\text{Fe}^{3+}} = 0 \quad (4.7)$$

A partir de las **ecuaciones 4.4-4.6**,

$$k_{12}C_{2,4\text{-DCP}}C_{\text{OH}^\bullet} = k_{14}C_{\text{QH}_2}C_{\text{Fe}^{3+}} = k_{15}C_{\text{QH}^\bullet}C_{\text{Fe}^{3+}} \quad (4.8)$$

Luego, reemplazando la **ecuación 4.8** en la **ecuación 4.7**, y resolviendo el sistema de **ecuaciones 4.5 - 4.7**, se define una expresión para la concentración de Fe^{+2} ,

$$(4.9)$$

$$C_{Fe^{2+}} = \left(\frac{\bar{\Phi}_{Fe(II)} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) \left(1 + 2 \frac{k_{12} C_{2,4-DCP}}{\alpha_1} \right) + k_1 C_{Fe^{3+}} C_{HP}}{k_2 C_{HP} \left(1 - 2 \frac{k_{12} C_{2,4-DCP}}{\alpha_1} \right)} \right)$$

Siendo,

$$\alpha_1 = k_3 C_{HP} + k_{11} C_{2,4-D} + k_{12} C_{2,4-DCP} \quad (4.10)$$

Luego, a partir de las **ecuaciones 4.5, 4.9 y 4.10**,

$$C_{OH^{\bullet}} = \left(\frac{2 \bar{\Phi}_{Fe(II)} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) + k_1 C_{Fe^{3+}} C_{HP}}{\alpha_1 - 2 k_{12} C_{2,4-DCP}} \right) \quad (4.11)$$

Por último, a partir de las **ecuaciones 4.2 y 4.11**, se obtiene la expresión final de velocidad de reacción para el 2,4-D,

$$R_{2,4-D}(x,t) = R_{2,4-D}^T(t) + \bar{\Phi}_{Fe(II)} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) \left(-\frac{2}{\delta} \right)$$

El mismo procedimiento antes descrito se aplica para la obtención de las expresiones de velocidad de reacción asociadas al 2,4-DCP y HP. Luego,

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} R_{2,4-D}(x,t) \\ R_{2,4-DCP}(x,t) \\ R_{HP}(x,t) \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} R_{2,4-D}^T(t) \\ R_{2,4-DCP}^T(t) \\ R_{HP}^T(t) \end{bmatrix} + \\ \bar{\Phi}_{Fe(II)} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) &\begin{bmatrix} -\frac{2}{\delta} \\ \frac{2}{\delta} \left(1 - K_{2,4-DCP} \frac{C_{2,4-DCP}}{C_{2,4-D}} \right) \\ -\frac{1}{\delta} \left(1 + 3K_{2,4-DCP} \frac{C_{2,4-DCP}}{C_{2,4-D}} + 3K_{III} \frac{C_{HP}}{C_{2,4-D}} \right) \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (4.12)$$

En la **ecuación 4.12**, se han definido los siguientes parámetros cinéticos,

$$\delta = 1 + K_{III} \frac{C_{HP}}{C_{2,4-D}} - K_{2,4-DCP} \frac{C_{2,4-DCP}}{C_{2,4-D}} \quad (4.13)$$

$$K_I = k_1, \quad K_{III} = \frac{k_3}{k_{11}}, \quad K_{2,4-DCP} = \frac{k_{12}}{k_{11}} \quad (4.14)$$

Además, la **ecuación 4.12**, puede ser escrita en forma matricial,

$$\mathbf{R}(x,t) = \mathbf{R}^T(t) + \bar{\Phi}_{Fe(II)} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) \mathbf{\Gamma}(t) \quad (4.15)$$

Notar, que el primer término del lado derecho de la **ecuación 4.15**, representa la velocidad de reacción térmica,

$$\begin{bmatrix} R_{2,4-D}^T(t) \\ R_{2,4-DCP}^T(t) \\ R_{HP}^T(t) \end{bmatrix} = K_I C_{Fe^{3+}} C_{HP} \begin{bmatrix} -\frac{1}{\delta} \\ \frac{1}{\delta} \left(1 - K_{2,4-DCP} \frac{C_{2,4-DCP}}{C_{2,4-D}} \right) \\ -\left(\frac{2 + 3 K_{III} C_{HP} / C_{2,4-D}}{\delta} \right) \end{bmatrix} \quad (4.16)$$

4.2 Reactor de Laboratorio (Reactor Tanque).

4.2.1 Balance de Masa.

A partir del modelo cinético desarrollado, y considerando la **ecuación 3.12**, se obtiene la siguiente expresión general de balance de masa para cada una de las especies reactivas,

$$\frac{d}{dt} \mathbf{C}(t) = \mathbf{R}^T(t) + \bar{\Phi}_{Fe(II)} \left\langle e^a(x) \right\rangle_{V_R} \mathbf{\Gamma}(t) \quad (4.17)$$

con la siguiente condición inicial,

$$\mathbf{C} = \mathbf{C}^0 \quad t = 0 \quad (4.18)$$

Notar además, que la expresión asociada al cálculo de la LVPRA viene dada por la **ecuación 3.19**.

Para las condiciones de operación empleadas en el presente capítulo de tesis (pH = 3 y utilización de sales férricas como fuentes de hierro), Pignatello y colab., 2006 demostraron que el acuo-complejo $Fe(OH)^{2+}$ es la especie de hierro predominante en el sistema. Luego,

$$K_{T,\lambda} = \sum_i \alpha_{i,\lambda} C_i \cong \alpha_{Fe(OH)^{2+},\lambda} C_{Fe(OH)^{2+}} \quad (4.19)$$

Los valores de la absortividad molar de la especie $Fe(OH)^{2+}$ ($\alpha_{Fe(OH)^{2+}}$), son función de la longitud de onda y se encuentran disponibles en tablas (Faust y Hoigné, 1990).

Se considera además, la concentración del acuo-complejo constante durante la reacción; por lo tanto, no existe funcionalidad del coeficiente de absorción con el tiempo.

A partir de las observaciones anteriores, se obtiene la siguiente expresión simplificada para el cálculo de la LVPRA,

$$\langle e^a(x,t) \rangle_{V_R} = \frac{q_W \sum_{\lambda} f_{\lambda} \left[1 - \exp\left(-\alpha_{Fe(OH)^{2+},\lambda} C_{Fe(OH)^{2+}} L_R\right) \right]}{L_R} \quad (4.20)$$

Considerando, el espectro de emisión de la lámpara empleada (Phillips TL-K40 W/09 N), y el rango de longitudes de onda en el cual se presentan los valores de $\alpha_{Fe(OH)^{2+},\lambda}$, se define para el cálculo de la LVPRA, $\lambda_{\min} = 320$ y $\lambda_{\max} = 400 \text{ nm}$.

4.2.2 Ensayos Experimentales.

El dispositivo de reacción empleado, fue un reactor tanque completamente agitado, irradiado desde el fondo mediante una lámpara fluorescente de baja presión de mercurio (Philips TL 40W/09 N). El reactor se encuentra conectado a un baño termostático externo para mantener la temperatura del medio constante. Cada experimento comienza cuando las soluciones de 2,4-D (Merck, 99%) y sulfato férrico (Carlo Erba, RPE) son agregadas al reactor. Para todos los casos, 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 (Carlo Erba, ACS, 30% HP) es agregada al reactor. Aquí es donde se extrae la primera muestra del ensayo (tiempo de reacción 0). Luego, se desplaza el obturador y se permite el paso de la radiación (esto cuando las condiciones del ensayo así lo requieran).

Las muestras para análisis de 2,4-D y 2,4-DCP son pre-tratadas con metanol para “congelar” la reacción de Fenton. Las muestras para TOC son pre-tratadas con sulfito de sodio y posteriormente acondicionadas para evitar mediciones en medio alcalino. Por otra parte, la concentración de HP se analiza por medio de una técnica iodométrica modificada empleando un espectrofotómetro UV-Vis CARY 100 BIO a 350 nm. El análisis del Fe total fue llevado a cabo empleando un método colorimétrico con 1,10-fenantrolina a 510 nm (las muestras son pre-tratadas con ácido ascórbico).

Es importante remarcar que no se observó conversión del herbicida por oxidación empleando sólo peróxido de hidrógeno. Más aún, tampoco se observó conversión empleando sólo radiación. Esto es concordante con las propiedades ópticas del 2,4-D (**Figura 1.1**, $\epsilon_{\max} = 245\text{nm}$) y el espectro de emisión de la lámpara actínica empleada (**Figura 2.3**).

Mayores detalles del sistema de reacción utilizado y de las técnicas analíticas empleadas, se encuentran descritos en el **Capítulo 2** de la presente tesis.

Para el diseño de experimentos, se adoptó el criterio D-Optimal. Básicamente, este esquema se ha empleado con éxito en casos en los que cualquier combinación de las condiciones experimentales predefinidas no es posible de aplicar y/o el número de experimentos es limitado (Le Garrec y colab., 1997; Bourguignon y colab., 1994; García y colab., 2005). Dentro de las variables experimentales consideradas, se encuentran: (i) temperatura de reacción, T (°C) = [20 : 50]; (ii) concentración de hierro $C_{\text{Fe}^{3+}}^0$ (ppm) = [1 : 5]; (iii) concentración de agente oxidante, R = [7 : 50], y (iv) tres niveles de radiación, Rad = [0; 0,5; 1].

Con el objetivo de evitar la precipitación del hierro, se evitó realizar ensayos empleando conjuntamente altas temperaturas y elevadas concentraciones de hierro (Sapieszko y

colab., 1997, Farias y colab., 2009) Además, el rango de concentraciones seleccionado asegura un medio claro 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 (Res. 1089/82, Santa Fe) o de un post-tratamiento biológico sin la necesidad de un proceso de separación para el hierro en exceso. En cuanto al rango de temperaturas seleccionado, el mismo considera el incremento de esta variable posible de alcanzar empleando el reactor solar escala planta piloto (Farias y colab., 2010).

A partir de las consideraciones anteriores y a los fines de simplificar la nomenclatura de las variables experimentales (i-iv), las mismas fueron codificadas como X_1 , X_2 , X_3 , y X_4 respectivamente. Se adoptó un modelo cuadrático de interacciones con un número mínimo de ensayos experimentales. Luego,

$$X_i = \left[-1 : \frac{1}{16} : 1 \right] \quad (i = 1, 2, 3, \text{ y } 4) \quad (4.21)$$

donde

$$X_4 = [-1 \quad 0 \quad 1] \quad (4.22)$$

En la **Tabla 4.2** se presentan las variables codificadas y las condiciones experimentales asociadas a cada uno de los ensayos realizados. Además, se muestran los porcentajes de conversión para el 2,4-D y el TOC evaluados en 30 y 120 min de reacción respectivamente ($X_{2,4-D}^{30}$ y X_{TOC}^{120})

Es importante remarcar, que no se observó descomposición del herbicida por radiación, ni tampoco empleando sólo peróxido de hidrógeno.

Para las condiciones de irradiación intermedias, se empleó un film de base poliéster de 0,1 mm de espesor transparente en el rango UV-A, el cual fue localizado entre el sistema de emisión y el fondo del reactor (Esterkin y colab., 2005). La lámina fue impresa con una tonalidad de grises generada mediante el software Corel Draw.

Tabla 4.2. Variables codificadas, condiciones de operación y porcentajes de conversión para el 2,4-D y el TOC.

N	Variables Codificadas				T (°C)	$C_{Fe^{3+}}^0$ (ppm)	R	Rad	$X_{2,4-D}^{30}$ (%)	X_{TOC}^{120} (%)
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄						
1	-1	1	0	-1	20	5	28,5	0	42,3	20,0
2	-1	0	-1	-1	20	3	7	0	22,1	12,0
3	-1	-1	-1	-1	20	1	7	0	3,5	12,8
4	-1	-1	1	-1	20	1	50	0	5,5	5,8
5	-1	-1	0	1	20	1	28,5	1	81,4	88,0
6	-1	1	1	1	20	5	50	1	100	83,7
7	-1	1	-1	1	20	5	7	1	97,5	73,7
8	1	-1	0	-1	50	1	28,5	0	96,7	36,6
9	1	1	-1	-1	50	5	7	0	100	46,2
10	1	1	1	-1	50	5	50	0	100	34,6
11	0	-1	-1	1	35	1	7	1	100	50,5
12	1	1	0	1	50	5	28,5	1	99,2	85,6
13	1	-1	1	1	50	1	50	1	99,6	86,9
14	0	-1	1	0	35	1	50	0,5	79,8	78,2
15	1	-1	-1	0	50	1	7	0,5	100	47,4

El flujo neto de radiación sobre la ventana del reactor fue determinado actinométricamente acorde al procedimiento desarrollado por Murov y colab., 1993, resultando $q_w = 1,67 \times 10^{-8}$ Einstein $cm^{-2} s^{-1}$ (para los niveles máximos de radiación) y $q_w = 5,41 \times 10^{-9}$ Einstein $cm^{-2} s^{-1}$ (para valores intermedios de radiación). Siendo la función de distribución espectral normalizada de la lámpara (f_λ), proporcionada por el proveedor de la misma.

En cuanto a los niveles de conversión asociados a la degradación del herbicida, es importante resaltar que para todos los ensayos efectuados bajo condiciones irradiadas ($\text{Rad} = 0,5$ o 1), se alcanzó una $X_{2,4-D}^{30} \geq 79,8\%$. Sin embargo, al no emplear radiación, se alcanzan conversiones tan bajas como $X_{2,4-D}^{30} = 3,5\%$ (**Tabla 4.2, N = 3**), siendo únicamente importantes (próximas al 100%) cuando se emplearon altas temperaturas, $T = 50$ °C (**Tabla 4.2, N = 8 - 10**). Es importante resaltar que para todo el manuscrito, al momento de expresar conversiones próximas al 100 %, se está considerando una relación $C_i(t)/C_i^0 \leq 0,01$. Respecto a los niveles de mineralización obtenidos, se obtuvieron X_{TOC}^{120} próximas al 90% (**Tabla 4.2, N = 5**) irradiando el sistema. Mientras que, para condiciones oscuras, la máxima X_{TOC}^{120} fue sólo del 46,2 % (**Tabla 4.2, N = 9**).

4.2.3 Estimación de Parámetros Cinéticos.

Con el objetivo de minimizar las diferencias entre las concentraciones del 2,4-D, 2,4-DCP y HP predichas por el modelo teórico (sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias definidas por las **ecuaciones 4.17 y 4.18**) y los datos experimentales, se realizó un procedimiento de optimización. Se aplicó un algoritmo de optimización no lineal, Newton Gauss-Marquardt para estimar: (i) los parámetros cinéticos definidos en las **ecuaciones 4.13 y 4.14**, (ii) el rendimiento cuántico primario asociado a la foto-reducción del Fe(III), y (iii) los parámetros de Arrhenius (factor pre-exponencial y energía de activación) (Farias y colab., 2009).

En cuanto a la influencia de la temperatura sobre el sistema, un aumento de su valor incrementa la velocidad de las reacciones térmicas (Pignatello y colab., 2006). Sin embargo, tal efecto es de mucha mayor importancia en las reacciones lentas (mayores

energías de activación) a bajas temperaturas. Al linealizar la ecuación de Arrhenius y graficar $\ln k$ Vs $1/T$ puede observarse este efecto. Esto considerando que para elevadas energías de activación se observarán rectas de mayor pendiente. Para el esquema de reacción propuesto (**Tabla 4.1**), la **Reacción 1**, asociada a la reducción del Fe(III) vía oxidación por peróxido de hidrógeno, presenta la mayor dependencia con la temperatura de operación (Walling y Goosen, 1975, Lee y colab., 2003, Lee y colab., 2004, Farias y colab., 2009). Es importante aclarar que para evitar la alta correlación entre los factores pre-exponenciales y las energías de activación, y reducir además el esfuerzo de cálculo, se realizó una re-parametrización de la ecuación de Arrhenius y se definió una temperatura de referencia, $T_{ref} = 308 \text{ °K}$ (Farias y colab., 2009, Schwaab y colab., 2007). Luego, a partir de las consideraciones anteriores,

$$K_1 = \exp \left[A_1 + B_1 \left(\frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (4.23)$$

Siendo,

$$A_1 = \ln (K_{ref}) = \ln (K_{\infty,1}) - \frac{E_1}{\mathfrak{R}T_{ref}} \quad (4.24)$$

$$B_1 = \frac{E_1}{\mathfrak{R}T_{ref}} \quad (4.25)$$

Donde K_{ref} es la constante cinética a la temperatura de referencia, y \mathfrak{R} la constante universal de los gases ideales.

En consecuencia, la ecuación de Arrhenius se introdujo en la expresión de velocidad asociada a la **Reacción 1** del mecanismo propuesto, y todos los parámetros cinéticos se

estimaron de forma simultánea mediante el uso del conjunto completo de datos experimentales (Tabla 4.3).

Tabla 4.3. Parámetros Cinéticos Estimados

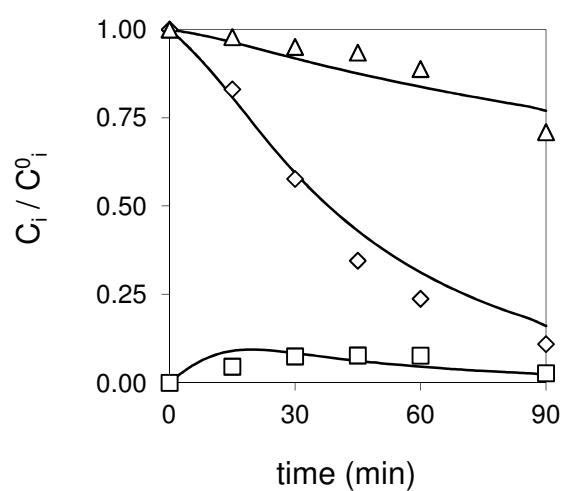
Parámetros Cinéticos Re-parametrizados		IC* (95 %)	Parámetros Cinéticos		
A_1	-0,355	$\pm 0,014$	$K_{\infty,1}$	0,707	($M^{-1} s^{-1}$)
B_1	32,67	$\pm 1,00$	E_1	83,66	($kJ mol^{-1}$)
$\ln(K_{III})$	-3,324	$\pm 0,046$	K_{III}	0,036	(-)
$\ln(K_{DCP})$	2,073	$\pm 0,461$	K_{DCP}	7,951	(-)
$\ln(\bar{\Phi}_{Fe(II)})$	-1,439	$\pm 0,058$	$\bar{\Phi}_{Fe(II)}$	0,237	($mol\ einstein^{-1}$)

*Intervalo de Confianza

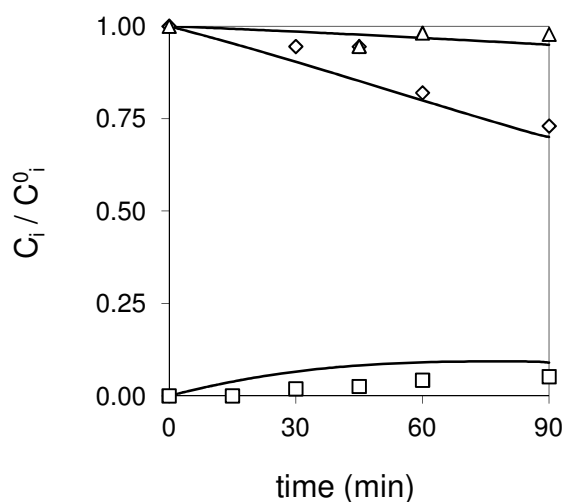
La diferencia entre las concentraciones de las especies reactivas obtenidas experimentales y las del modelo, fueron calculadas a partir de la raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE), obteniéndose para el 2,4-D, 2,4-DCP y HP, los valores $1,16 \times 10^{-2}$ mM, $0,78 \times 10^{-2}$ mM y 0,38 mM, respectivamente.

En Figura 4.1, se presentan las evoluciones temporales predichas y experimentales asociadas a las concentraciones de 2,4-D, 2,4-DCP y HP, para una temperatura de 20°C. En primera instancia, es importante resaltar la influencia del hierro en la reacción Fenton a bajas temperaturas. Comparando las Figuras 4.1.a y 4.1.b, se observa una reducción importante en la degradación del 2,4-D empleando menores concentraciones del catalizador. Por ejemplo, la $X_{2,4-D}^{30}$ alcanzada disminuyó del 42,3% al 5,5% respectivamente (Tabla 4.2, N = 1 y N = 4). Además, el efecto positivo asociado al empleo de una concentración de hierro mayor no pudo ser contrarrestado por el correspondiente aumento de R (de 28,5 a 50).

Por otro lado, se observa en **Figura 4.1.c** un incremento significativo en la conversión del 2,4-D al irradiar el sistema (**Tabla 4.2, N = 5**). Se alcanza una $X_{2,4-D}^{30}$ del 81,4% para las condiciones de temperatura y concentración de hierro más bajas ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $C_{\text{Fe(III)}} = 1\text{ ppm}$), siendo la concentración de agente oxidante intermedia ($R = 28,5$). Además, para estas condiciones de operación, se logra la destrucción completa del herbicida en sólo 60 min de reacción.



(a)



(b)

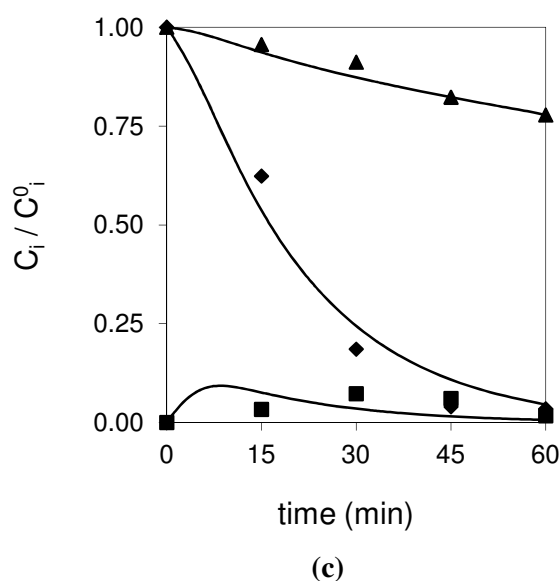


Figura 4.1. Concentraciones relativas predichas (línea continua) y experimentales (símbolos) en función del tiempo, para $C_{2,4-D}^0 = 0,13$ mM y 20 °C. (a) Reacción Oscura, $R = 28,5$ y $C_{Fe(III)} = 5$ ppm; (b) Reacción Oscura, $R = 50$ y $C_{Fe(III)} = 1$ ppm y (c) Reacción Irradiada, $Rad = 1$, $R = 28,5$ y $C_{Fe(III)} = 1$ ppm. Símbolos: 2,4-D (\diamond), 2,4-DCP (\square) y HP (\triangle). Fenton ($\diamond, \square, \triangle$), foto-Fenton ($\blacklozenge, \blacksquare, \blacktriangle$).

Se presenta en **Figura 4.2** una representación 3-D asociada a la $X_{2,4-D}^{30}$ en función de la temperatura de reacción y la concentración de hierro, esto para las máximas ($R = 50$) y mínimas ($R = 7$) concentraciones de agente oxidante.

Es importante observar, que para temperaturas bajas e intermedias, las $X_{2,4-D}^{30}$ obtenidas irradiando el sistema (foto-Fenton), son siempre superiores a los valores logrados para condiciones oscuras (Fenton). Sin embargo, al incrementar la temperatura de reacción estas diferencias se reducen significativamente. Por ejemplo, para $T = 50$ °C, $R = 50$ y $C_{Fe(III)} = 5$ ppm se logran $X_{2,4-D}^{30}$ muy similares irradiando o no el sistema.

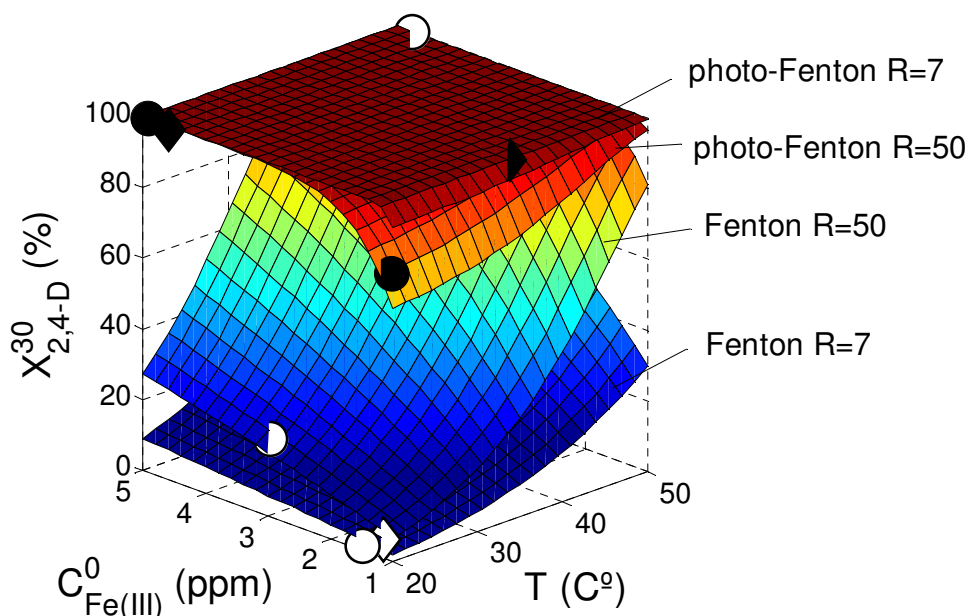


Figura 4.2. Conversiones del 2,4-D obtenidas para 30 min de reacción, en función de la temperatura de reacción y la concentración de hierro. Valores predichos (superficies) y experimentales (puntos). Símbolos: Fenton (símbolos sin relleno), foto-Fenton (símbolos rellenos), R = 50 (círculos), R = 7 (diamantes), Rad=1.

Para la reacción foto-Fenton, las $X_{2,4-D}^{30}$ obtenidas al trabajar con elevadas concentraciones de HP (R = 50), y bajas temperaturas y concentraciones de hierro, son menores que las obtenidas para R = 7. En este caso, el peróxido de hidrógeno actúa como atrapador de radicales libres (Reacción 3, Tabla 4.1), compitiendo con la degradación del herbicida y disminuyendo de esta forma su velocidad de descomposición (Pignatello y colab., 2006). Sin embargo, esta $X_{2,4-D}^{30}$ alcanza valores próximos al 100%, trabajando aún con altas concentraciones de HP (R = 50), pero sólo empleando elevadas concentraciones de hierro y operando el sistema con altas temperaturas.

4.3 Reactor Solar escala Planta Piloto.

4.3.1 Modelado del dispositivo experimental.

El modelo cinético desarrollado y validado (**Sección 4.1**), se utilizó para simular las variaciones temporales de temperatura y concentraciones de las especies reactivas en el reactor solar. Aquí fue necesario resolver en forma simultánea los balances de materia (**ecuaciones 3.10 - 3.11**) y energía (**ecuaciones 3.39 - 3.40**). Además, y con el objetivo de cuantificar la Velocidad Volumétrica Local de Absorción de Fotones asociada al reactor solar (**ecuaciones 3.25 - 3.34**), se modeló la radiación incidente (difusa y directa) sobre el reactor, aplicando el código computacional SMARTS2. Considerándose nuevamente, como única especie absorbente de radiación al acuo-complejo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$.

4.3.2 Ensayos Experimentales.

El dispositivo de reacción, consiste de un reactor de placa plana aislado dentro de un sistema con reciclo. El reactor propiamente dicho, presenta dos zonas de circulación para el fluido divididas por una placa opaca, y una ventana de acrílico que permite el ingreso de la radiación solar. De esta forma se pretende aprovechar en forma conjunta la radiación UV/Visible e IR. Mayores detalles del sistema de reacción utilizado se encuentran descritos en el **Capítulo 2** (*Foto-Reactor Solar*) de la presente tesis.

En cuanto al procedimiento experimental, antes de comenzar cada ensayo, se deben fijar los parámetros asociados al sistema de adquisición de datos. Básicamente, se definen las variables a monitorear (temperatura, radiación UV y Total, y pH) y el intervalo de tiempo requerido para la lectura de los datos. En cuanto al reactor, se cubre en primera instancia la ventana del mismo mediante una lámina opaca con el objetivo de evitar el ingreso de radiación. Luego, las soluciones de sulfato férrico y 2,4-D son agregadas al

tanque de almacenamiento e inmediatamente el pH del medio es ajustado a 3. Rápidamente, se agrega la solución de peróxido de hidrogeno al tanque y se toma la muestra cero del ensayo. Posteriormente, se remueve la cobertura del reactor y se da comienzo a la reacción.

En la **Tabla 4.4**, se presenta un resumen de los ensayos experimentales, irradiados y no irradiados, realizados con el objetivo de evaluar la degradación del 2,4-D. Además se exponen las conversiones del herbicida (t = 30 min), los niveles de mineralización alcanzados (t = 30 y 120 min) y el incremento de temperatura obtenido (t = 210 min) en el sistema, para cada uno de estos ensayos.

Tabla 4.4. Conversiones de 2,4-D y TOC obtenidas para distintas condiciones experimentales empleando el reactor solar.

Nº	Reacción	$C_{Fe^{+3}}^0$ (ppm)	$C_{HP}^0 / C_{2,4-D}^0$	Inicio (LST*)	T^0 (°C)	ΔT^{210} (°C)	$X_{2,4-D}^{30}$ (%)	X_{TOC}^{30} (%)	X_{TOC}^{210} (%)
1	Irradiada	2,8	31,5	12:40	28	15,3	95,1	22,7	91,6
2	Irradiada	1,0	30,5	12:50	31	17,9	61,7	10,6	98,9
3	Irradiada	1,0	24,6	10:50	33	21,0	59,7	4,6	98,6
4	Oscura	3,0	31,6	12:50	30	7,9	39,1	7,6	44,6

* LST, local standard time

Es importante resaltar la influencia de la radiación solar sobre el funcionamiento del sistema. Esto asociado, no sólo al incremento o ganancia de temperatura en el dispositivo (Radiación IR), sino también a los niveles de conversión (2,4-D y TOC) obtenidos. Notar, que se alcanzó un máximo $\Delta T^{210} = 21$ °C para condiciones irradiadas (**Tabla 4.4, N = 3**), siendo dicho valor sólo de 8 °C para condiciones oscuras (**Tabla 4.4, N = 4**). En cuanto a los niveles de conversión asociados a la degradación del herbicida, se

alcanza un máximo valor de $X_{2,4-D}^{30} = 95,1\%$ para condiciones irradiadas (**Tabla 4.4, N = 1**), mientras que para similares concentraciones de HP y Fe(III) dicha conversión disminuye sustancialmente operando sin radiación ($X_{2,4-D}^{30} = 39,1\%$). En cuanto a los niveles de mineralización logrados, se observa una $X_{TOC}^{210} \geq 91,6\%$ para los ensayos irradiados. Siendo sólo del 44,6 % operando el dispositivo en condiciones oscuras.

4.3.3 Estimación de Parámetros Cinéticos y Térmicos.

Considerando que los balances de materia y energía se encuentran acoplados, se realizó un procedimiento de resolución (en cuatro etapas) para cada valor del ángulo cenital: (i) cálculo de la radiación solar espectral directa y difusa incidente sobre la ventana del reactor, (ii) cómputo de la LVRPA espectral (**ecuaciones 3.25-3.34**), (iii) evaluación de la velocidad de reacción asociada a cada una de las especies reactivas (**ecuaciones 4.12-4.14 y 4.16**), y (iv) cálculo de las variaciones temporales de concentración para las especies reactivas (**ecuaciones 3.10-3.11**), y temperatura (**ecuaciones 3.39-3.40**). Con el objetivo de cuantificar las variaciones temporales de la radiación solar directa y difusa, lo cual puede realizarse en función del ángulo cenital, se llama en cada uno de los pasos de tiempo del algoritmo al código computacional SMARTS2. Mayores detalles del algoritmo numérico de cálculo empleado, se especifican en Farias y colab., 2010.

Para realizar la simulación de la radiación solar UV/Vis y Total (código SMARTS2) incidente sobre el dispositivo de reacción, es necesario conocer o estimar, diversos parámetros representativos de las condiciones atmosféricas presentes al momento de realizar cada uno de los ensayos experimentales.

Por ejemplo, los parámetros meteorológicos, como ser temperatura ambiente, humedad relativa y presión, fueron obtenidos a partir de los datos publicados por el Centro de Informaciones Meteorológicas, Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas, UNL. Los niveles de ozono (espesor de la capa) correspondientes al día del ensayo experimental, fueron obtenidos a partir de los datos publicados por NASA (Total Ozone Mapping Spectrometer). En cuanto al vapor precipitable presente en la atmósfera, se estimó a partir de una correlación empírica, empleando los datos de humedad y temperatura (Farias y colab., 2010). Para estimar la turbidez atmosférica, asociada a la absorción y dispersión por aerosoles, se aplicó la fórmula de Angstrom. Para un cielo claro, los valores de los coeficientes de turbidez (β) adoptados fueron 0,055 y 0,085. Para la categorización de aerosoles se computaron: (i) los exponentes de longitud de onda (α_1 y α_2), los cuales están asociados a la distribución de tamaños de las partículas de aerosoles, adoptados considerando condiciones rurales y los valores de humedad relativa promedio existentes para cada ensayo experimental (Gueymard, 1995), (ii) el albedo de dispersión simple, adoptando un valor de 0,815 para el rango UV-Vis (280 - 450 nm) y 0,95 para el rango total del espectro de radiación (Piacentini y colab., 2002), y (iii) el factor de asimetría, considerando un valor de 0,65 para todo el rango del espectro (Bird y colab., 1986).

Además, para estimar el albedo local y la reflectancia de la superficie inclinada, asociados ambos parámetros a la ubicación del reactor, se consideró a las inmediaciones del mismo como material concreto.

Por último, es importante aclarar que se consideró para la simulación de la radiación incidente, una superficie inclinada direccionada hacia el norte, ubicada sobre la ciudad de Santa Fe, Argentina (31° 39' S, 60° 43' W, 25 m sobre el nivel del mar).

En cuanto a la estimación de los parámetros térmicos, se realizaron diversos ensayos preliminares de calentamiento de agua (oscuros e irradiados). Cada experimento consiste en ubicar el equipo orientado hacia el norte con una inclinación cercana a la latitud del lugar (30 °). El sector seleccionado se encuentra libre de obstáculos que puedan reducir la radiación solar incidente sobre la ventana del reactor durante el experimento. Se llena el tanque con agua y se enciende la bomba de circulación con la ventana del reactor cubierta (placa aislante oscura). Una vez lleno el reactor, se toman las mediciones correspondientes en función del tiempo (en el caso de las experiencias irradiadas se procede a destapar la ventana del reactor).

Se aplicó un algoritmo de optimización no lineal, Newton Gauss-Marquardt para estimar los parámetros térmicos definidos en las **ecuaciones 3.41**. Es importante aclarar, que en la regresión realizada se consideró la variación temporal de la temperatura ambiente y la radiación total incidente sobre la ventana del reactor.

En la **Tabla 4.5** se presenta un resumen de los parámetros térmicos empleados para el modelado del reactor.

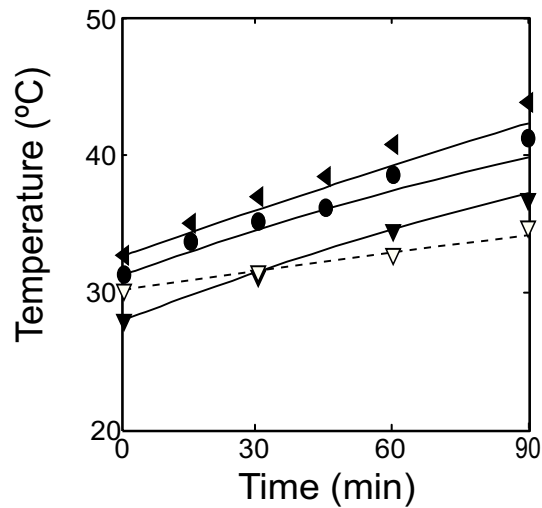
Tabla 4.5. Parámetros Térmicos, Reactor Solar.

Parámetro Térmico	Valor	IC* (95 %)	Unidad
Eficiencia Óptica/Capacidad Térmica Efectiva (Ω)	$9,10 \times 10^{-5}$	$\pm 0,51 \times 10^{-5}$	$^{\circ}\text{C J}^{-1}$
Pérdida de Calor/Capacidad Térmica Efectiva (Γ)	$5,39 \times 10^{-6}$	$\pm 0,21 \times 10^{-6}$	s^{-1}
Calor aportado por la bomba de recirculación/Capacidad Térmica Efectiva (K)	$8,28 \times 10^{-4}$	$\pm 0,40 \times 10^{-4}$	$^{\circ}\text{C s}^{-1}$

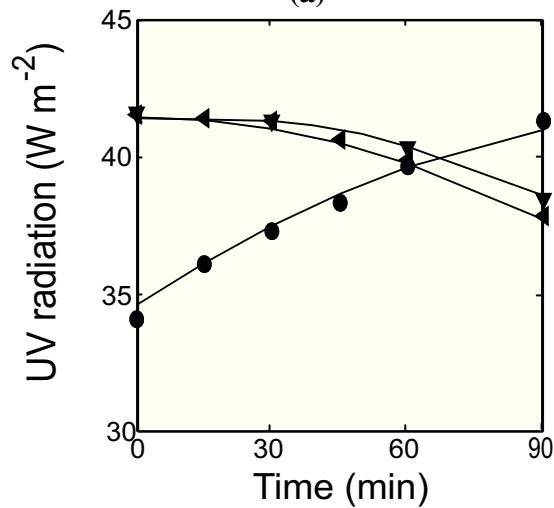
*Intervalo de Confianza

Además, en la **Figura 4.3** se presentan las evoluciones temporales, predichas y experimentales, asociadas a la temperatura en el tanque de almacenamiento (**Figura 4.3.a**), la radiación solar UV (**Figura 4.3.b**), y la radiación solar total (**Figura 4.3.c**).

Las diferencias entre los valores de temperatura, Rad. UV y Total obtenidas experimentalmente y las predichas con el modelo, fueron calculadas a partir de la raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE), obteniéndose 1,4 °C, 3,4 W m⁻² y 9,3 W m⁻² respectivamente.



(a)



(b)

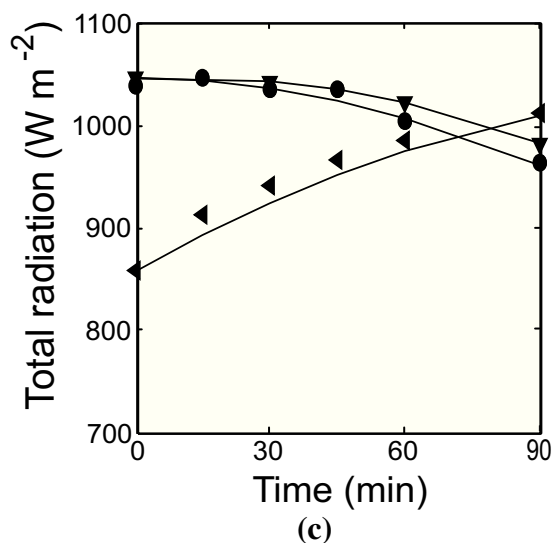


Figura 4.3. Predicciones del modelo (línea continua) y datos experimentales (símbolos) en función del tiempo. (a) Temperatura en el tanque de almacenamiento; (b) radiación solar UV; y (c) radiación solar total. Símbolos: Reacciones Irradiadas, N = 1 (—, ▼), N = 2 (—, ●) y N = 3 (—, ◀); Reacción Oscura, N = 4 (---, ▽).

En la **Figura 4.4** se exponen las evoluciones temporales predichas y experimentales asociadas a las concentraciones de 2,4-D, 2,4-DCP y HP.

En primer lugar, es importante destacar la influencia de la radiación sobre la degradación del herbicida. Al comparar las **Figuras 4.4.a** y **4.4.b**, se observa que para similares concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno, la $X_{2,4-D}^{30}$ se incrementó un 143% (**Tabla 4.5**, N = 4 y N = 1).

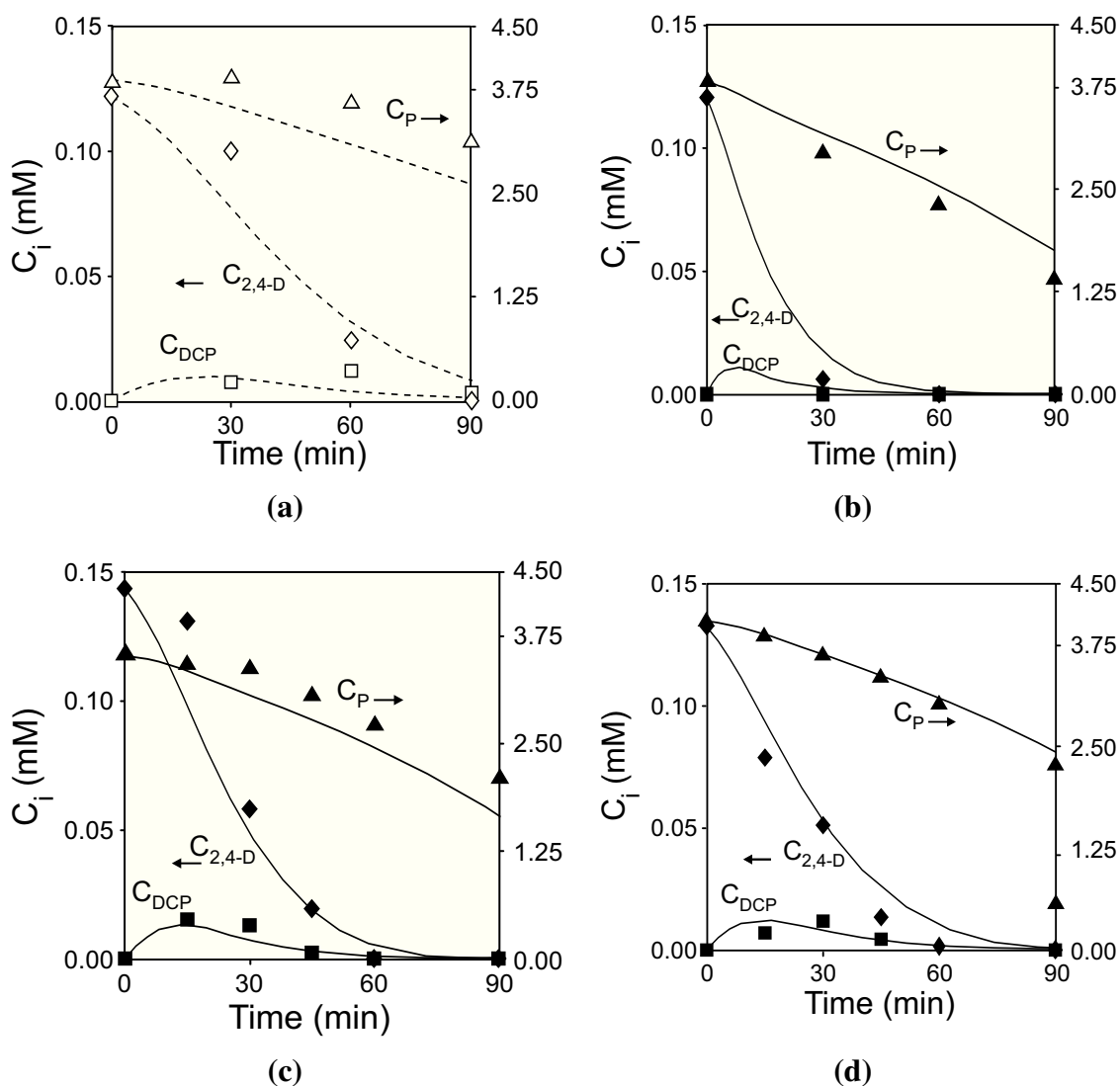


Figura 4.4. Concentraciones predichas (línea continua) y experimentales (símbolos) en función del tiempo, para $C_{2,4-D}^0 = 0,13$ mM. (a) Reacción Oscura, $R = 31,6$, $C_{Fe(III)} = 3$ ppm, $T^0 = 30$ °C; (b) Reacción Irradiada, $R = 31,5$, $C_{Fe(III)} = 2,8$ ppm, $T^0 = 28$ °C, (c) Reacción Irradiada, $R = 30,5$, $C_{Fe(III)} = 1$ ppm, $T^0 = 31$ °C, y (d) Reacción Irradiada, $R=24,6$, $C_{Fe(III)} = 1$ ppm, $T^0 = 33$ °C . Símbolos: 2,4-D (\diamond), 2,4-DCP (\square) y HP (\triangle). Fenton ($\diamond, \square, \triangle$), foto-Fenton ($\blacklozenge, \blacksquare, \blacktriangle$).

El efecto de la concentración del hierro sobre el sistema se observa al comparar las Figuras 4.4.b y 4.4.c (Tabla 4.5, N = 1 y N =2). Estos ensayos fueron realizados para similares temperaturas iniciales y concentraciones de agente oxidante. Sin embargo, la

$X_{2,4-D}^{30}$ fue del 95,1 % para $C_{Fe^{+3}}^0 = 2,8$ ppm y solamente del 61,7 % para la concentración más baja de hierro. Un efecto similar se observa al comparar las X_{TOC}^{30} . No obstante, para 210 min de reacción, se alcanza una mayor conversión del TOC trabajando con menores concentraciones de hierro. Esto puede explicarse considerando que el peróxido de hidrógeno se agotó antes de los 210 min para $C_{Fe^{+3}}^0 = 2,8$ ppm (**Tabla 4.5, N = 1**).

En las **Figuras 4.4.c** y **4.4.d**, se muestran dos ensayos realizados para distintos horarios de inicio (LST = 12:50 y 10:50). Se empleó una misma concentración de hierro ($C_{Fe^{+3}}^0 = 1,0$ ppm) y análogas concentraciones de peróxido (R = 30,5 y 24,6). Puede observarse una velocidad de degradación del herbicida similar para ambas corridas (**Tabla 4.5, N = 2** y **N = 3**). Además, los máximos niveles de mineralización son alcanzados en estas condiciones ($X_{TOC}^{210} = 98,9$ y 98,6 %).

Por último, cabe resaltar que para todos los ensayos irradiados, se alcanza la destrucción completa del 2,4-D y 2,4-DCP en tan sólo 60 min de operación.

Como resultado de los desarrollos presentados en el presente capítulo de tesis, se publicó el siguiente trabajo de investigación: *Conte L, Farias J, Albizzati E y Alfano O. "Photo-Fenton degradation of the herbicide 2,4-D in laboratory and solar pilot-plant reactors". Industrial and Engineering Chemistry Research. 51: 4181-4191 (2012).*

4.4 Degradación foto-Fenton de un Herbicida Comercial (2,4-D Amina Zamba).

En una segunda etapa de estudio, se evaluó la efectividad del proceso foto-Fenton sobre la mineralización de un herbicida comercial empleando el reactor solar. Cabe mencionar, que estudios realizados por Ruiz y colab., 2004 han demostrado que para una misma cantidad de ácido equivalente, las formulaciones tipo amina poseen un efecto herbicida mayor, actuando más rápidamente sobre la planta que las formulaciones tipo ester. Considerando además su alta solubilidad en agua, resulta la formulación comercial comúnmente empleada a nivel mundial. Además, y con el objetivo de comparar la eficacia del proceso de degradación bajo diferentes condiciones de operación, se evaluaron las eficiencias de mineralización, fotónicas y cuánticas.

4.4.1 Ensayos en el Reactor de Laboratorio.

Se estudió el comportamiento del herbicida comercial 2,4-D Amina ZAMBA (58,4 g 2,4-D Amina por 100 ml). El procedimiento experimental desarrollado y las técnicas analíticas empleadas han sido detallados previamente (**sección 4.2.2**). Es importante aclarar que para todos los ensayos realizados, el pH del medio es ajustado a 3 con ácido sulfúrico concentrado.

Con el objetivo de evaluar la eficiencia del proceso bajo diferentes condiciones de operación, se computaron las eficiencias de mineralización fotónicas ($\eta_{TOC,pho}$) y cuánticas ($\eta_{TOC,qua}$).

Se presentan en la **Tabla 4.6**, los valores de las eficiencias obtenidas para todas las condiciones de operación estudiadas. Para el cálculo de estas eficiencias, se emplean las

ecuaciones 3.42 y 3.43, siendo $R_{TOC}^{t=30\text{min}}$ la velocidad de mineralización observada (t=30 min). Además, el flujo neto de radiación sobre la ventana del reactor fue determinado actinométricamente acorde al procedimiento desarrollado por Murov y colab., 1993, resultando $q_w=1,67 \times 10^{-8}$ Einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. El cálculo de la LVPRA (cuarta columna, **Tabla 4.6**) se desarrolló considerando la ecuación 3.19, con $\lambda_{\text{min}} = 300 \text{ nm}$ y $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$. Aquí se adopta al $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ como la especie de hierro dominante para el sistema bajo condiciones de pH = 3 (Pignatello y colab., 2006). Los coeficientes de absorción molar para el $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ fueron extraídos de Faust y Hoigné, 1990. Cabe aclarar, que para todos los ensayos realizados, la temperatura de operación es 25° C, excepto para la corrida N = 6 (T=35 °C).

Tabla 4.6. Eficiencias fotónicas y cuánticas de mineralización.

Nº	R	$C_{\text{Fe}^{+3}}^0$ (ppm)	$R_{TOC}^{t=30\text{min}} \times 10^{10}$ (mol $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)	$\langle e^a(x) \rangle \times 10$ (Einstein $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)	$\eta_{TOC,pho}$	$\eta_{TOC,qua}$
1	28,5	10	2,315	5,65	0,263	0,410
2	50	10	3,241	5,65	0,368	0,574
3	80	10	3,333	5,65	0,378	0,590
4	200	10	2,269	5,65	0,257	0,402
5	28,5	3,0	0,324	3,50	0,037	0,093
6	28,5	3,0	2,778	3,50	0,315	0,794

En primera instancia, es importante observar que para todos los ensayos realizados, la eficiencia cuántica de mineralización es mayor a la correspondiente eficiencia fotónica. Este resultado indica que para las condiciones de operación empleadas, los fotones que arriban a la ventana del reactor no son totalmente absorbidos en el medio de reacción.

Para las condiciones de la corrida N = 5, se observan 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 N = 1 y N = 5, puede apreciarse el importante efecto de la concentración inicial de hierro sobre la reacción foto-Fenton para bajas temperaturas ($T = 25^{\circ}\text{C}$). Se logran valores de $\eta_{\text{TOC},\text{pho}} = 0,037$ (o $\eta_{\text{TOC},\text{qua}} = 0,093$) y $\eta_{\text{TOC},\text{pho}} = 0,263$ (o $\eta_{\text{TOC},\text{qua}} = 0,410$) 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 (Tabla 4.6, N = 1 - 3). Sin embargo, para elevadas concentraciones de peróxido de hidrógeno (Tabla 4.6, N = 4), la conversión de TOC es menor que para R = 80, por lo que se produce una reducción en los valores de dichas eficiencias (Figura 4.5). Considerar que para elevadas concentraciones, el peróxido de hidrógeno actúa como “atrapador” de radicales libres, compitiendo en la degradación del contaminante y reduciendo su velocidad de reacción (Pignatello y colab., 2006).

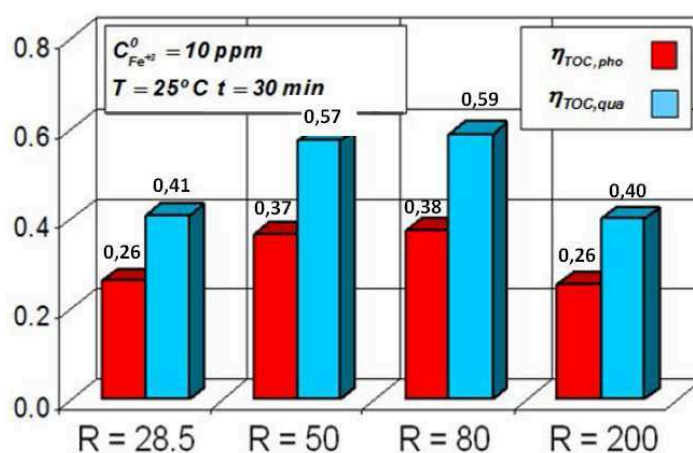


Figura 4.5. Eficiencias fotónicas y cuánticas de mineralización evaluadas sobre diferentes condiciones experimentales.

Comparando las corridas N = 5 y N = 6, se comprueba la influencia de la temperatura de reacción sobre el proceso foto-Fenton (**Figura 4.6**).

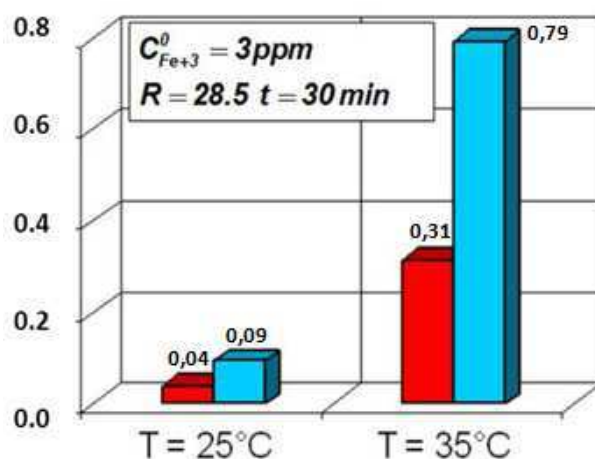


Figura 4.6. Eficiencias fotónicas y cuánticas de mineralización evaluadas para diferentes temperaturas de reacción.

Se observa que al incrementar la temperatura de reacción (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.

Es importante resaltar, que para las condiciones de las corridas N = 1, N = 3 y N = 6, se alcanza una X_{TOC}^{60} superior al 91%. Mientras que para el ensayo N = 2, esta conversión es del 81 %. Sin embargo, para bajas concentraciones de catalizador y de agente oxidante (N = 5), la X_{TOC}^{60} es sólo del 8 %. Más aún, bajo estas condiciones desfavorables de reacción la X_{TOC}^{120} no supera el 15 %.

4.4.2 Ensayos en el Reactor Solar.

Nuevamente, el procedimiento experimental desarrollado y las técnicas analíticas empleadas han sido detallados previamente (sección 4.3.2).

En la **Figura 4.7** se presentan las variaciones temporales en la concentración de TOC y HP, alcanzadas para diferentes condiciones experimentales, empleando el herbicida comercial.

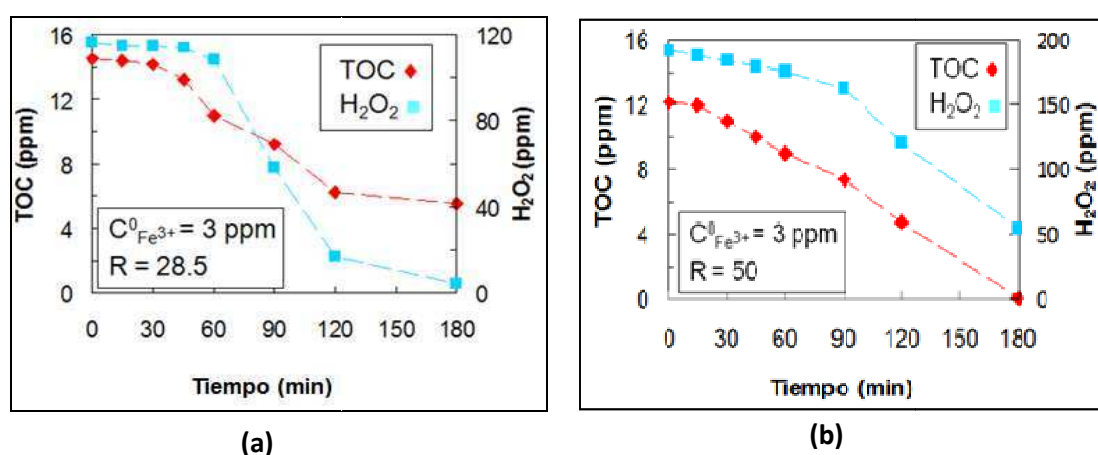


Figura 4.7. Evoluciones temporales del TOC y peróxido de hidrógeno. (a) $T^0 = 27,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $LST = 12,50$ (ensayo realizado el día 16/03/2012); (b) $T^0 = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $LST = 12,40$ (ensayo realizado el día 17/04/2012).

De la **Figura 4.7.a** se observa que para una baja concentración de peróxido ($R = 28,5$), la X_{TOC}^{180} es sólo del 62 %. Más aún, en estas condiciones se consume completamente el agente oxidante. Sin embargo, para $R = 50$ se alcanza una X_{TOC}^{180} próxima al 100 % (**Figura 4.7.b**).

En la **Figura 4.8** se presentan las variaciones temporales de la radiación solar total incidente y de la temperatura en el reactor.

Se observa que para ambos ensayos experimentales la radiación solar incidente es muy alta. Siendo, 1107 W m^{-2} y 775 W m^{-2} , los máximos y mínimos valores obtenidos, respectivamente. 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.

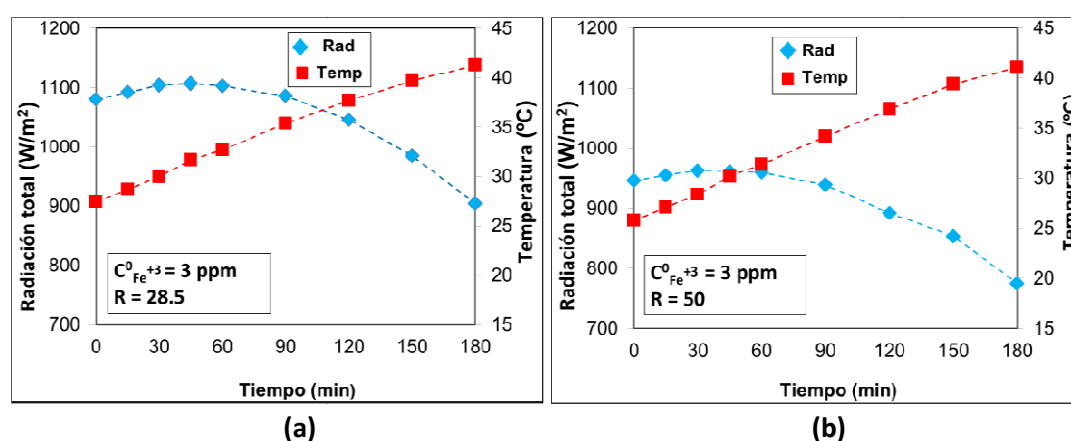


Figura 4.8. Evolución temporal de la Radiación Total y la temperatura de reacción (tanque de almacenamiento) (a) $T^0 = 27,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $LST = 12,50$ (ensayo realizado el día 16/03/2012); (b) $T^0 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $LST = 12,40$ (ensayo realizado el día 17/04/2012).

Se presentan en la **Tabla 4.7**, un estudio comparativo de las conversiones de TOC y peróxido de hidrógeno obtenidas en el reactor solar, para la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (principio activo) y el herbicida comercial (2,4-D Amina ZAMBA).

Tabla 4.7. Conversiones de TOC y HP obtenidas en la degradación del 2,4-D empleando el reactor solar.

Contaminante	R (-)	$C_{Fe^{+3}}^0$ (ppm)	Conversiones (%)			
			X_{TOC}^{60}	X_{HP}^{60}	X_{TOC}^{180}	X_{HP}^{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

En primer lugar, es importante destacar que para esta comparación se seleccionaron ensayos solares realizados para similares concentraciones de agente oxidante y hierro, y equivalentes niveles de radiación solar incidente (Total y UV) y temperatura inicial de reacción. Cabe resaltar, que para 180 min de reacción, el consumo de HP en ambos casos es cercano al 100 %. Sin embargo, se alcanza una X_{TOC}^{180} 43 % mayor para la degradación del principio activo (88,7 % vs 62,0 %). Aquí debe tenerse en cuenta la presencia de los coadyuvantes adicionados al formulado comercial, los cuales compiten con la degradación del principio activo.

La composición química de los coadyuvantes presentes en el herbicida comercial, no se encuentra especificada. Se consultó en bibliografía y a distintos proveedores, no obteniéndose respuestas específicas. Se realizaron en laboratorio distintos ensayos tendientes a categorizarlos, pero sólo fue posible establecer que los mismos son de origen inorgánico, presumiblemente compuestos nitrogenados.

4.5 Conclusiones.

- Se presentó y validó experimentalmente un modelo asociado al comportamiento del reactor solar escala planta piloto para estudiar la degradación foto-Fenton del herbicida 2,4-D (principio activo) en medio acuoso. En primera instancia, se propuso un modelo cinético para obtener las expresiones de velocidad de reacción asociadas al 2,4-D, 2,4-DCP y HP. A partir del modelo cinético propuesto y los resultados experimentales (reactor tanque de laboratorio), se estimaron los parámetros cinéticos aplicando un procedimiento de regresión no lineal. El RMSE obtenido para las concentraciones del 2,4-D, el 2,4-DCP y HP fue, $1,16 \times 10^{-2}$ mM, $0,78 \times 10^{-2}$ mM y 0,38 mM respectivamente.
- Posteriormente, el modelo cinético validado se utilizó para evaluar las variaciones temporales de temperatura y concentraciones de las especies reactivas en el reactor solar. Aquí fue necesario resolver en forma simultánea los balances de materia y energía. Para simular la radiación incidente (difusa y directa) sobre el reactor, se aplicó el código SMARTS2 (Simple Model for the Atmospheric Radiative Transfer of Sunshine). El RMSE obtenido para las predicciones de temperatura, radiación UV y Total fue, 1,4 °C, $3,4 \text{ W m}^{-2}$ y $9,3 \text{ W m}^{-2}$, respectivamente. Además, y debido a la capacidad del reactor para capturar la radiación solar infrarroja, se obtuvo un aumento en la temperatura de operación de hasta 21 °C para condiciones irradiadas.
- En forma simultánea, se evaluó la influencia de las principales condiciones de operación (flujo de radiación, concentración de catalizador y de agente oxidante), sobre el proceso foto-Fenton solar. Para condiciones irradiadas, se alcanza una conversión del herbicida 143 % mayor a la obtenida sin emplear

radiación, esto para 30 min de reacción. Más aún, para ensayos irradiados, se obtuvo la destrucción completa del 2,4-D y 2,4-DCP en tan sólo 60 min de reacción. Empleando similares concentraciones de agente oxidante, se alcanzó una conversión del 2,4-D (t = 30 min) próxima al 95 % para 2,8 ppm de hierro, siendo sólo del 61,7 % para 1,0 ppm.

- Operando el reactor solar para similares concentraciones de hierro y peróxido, se obtuvo una conversión de TOC 43% menor al tratar el herbicida comercial respecto de la obtenida con el principio activo (t = 180 min). Debe tenerse en cuenta la presencia de los coadyuvantes adicionados al agroquímico.

Capítulo 5. Eficiencias fotónicas para la degradación foto-Fenton del Paracetamol en agua.

Los tratamientos de aguas residuales empleando métodos convencionales no son del todo satisfactorios en la degradación de contaminantes emergentes (ECs), al punto que se ha detectado que muchos compuestos persisten sin alteración alguna aún después de aplicar tratamientos terciarios (Broséus y colab., 2009; Petrovic y colab., 2003; Becerril, 2009). Por este motivo, es importante identificar y evaluar la eficiencia de otras tecnologías para el tratamiento de aguas contaminadas con estos ECs.

Se han reportado en bibliografía varios trabajos asociados a la capacidad de los PAOs para degradar el Paracetamol (PCT) presente en diferentes matrices; más específicamente, la ozonización (Andreozzi y colab., 2003), la fotólisis y el proceso UV/H₂O₂ (Kim y Tanaka, 2009), la fotocatalisis heterogénea (Yang y colab., 2008) y el proceso Fenton (Trovo y colab., 2008; Santos-Juanes y colab., 2011a y 2011b; Durán y colab., 2011; De Luna y colab., 2012; Li y colab., 2012).

Estas investigaciones han confirmado que la degradación del PCT sólo por radiación UV no es factible; sin embargo la presencia de H₂O₂ y hierro (proceso foto-Fenton) puede dar lugar a la degradación total de este contaminante y la mineralización parcial de las muestras (Trovo y colab., 2008; Durán y colab., 2011).

A partir de la revisión bibliográfica realizada, en el presente capítulo de tesis se propone estudiar la degradación foto-Fenton del Paracetamol. Se analizará el comportamiento

del sistema para diferentes concentraciones de catalizador (Fe^{2+}) y peróxido de hidrógeno (HP) bajo condiciones oscuras e irradiadas. Se evaluaron las eficiencias fotónicas de degradación del PCT y de mineralización del sistema. Esto con el objetivo de realizar las comparaciones pertinentes entre los distintos sistemas analizados. Además, y con el objetivo de cuantificar el gasto de agente oxidante se estimó el consumo específico inicial del peróxido de hidrógeno.

5.1 Materiales y Métodos.

Cabe aclarar, que los ensayos experimentales se llevaron a cabo en el laboratorio de ingeniería química de la Escuela Universitaria de Ingeniería y Técnica Industrial de Barcelona, España. El rendimiento del proceso se controló mediante la cuantificación de la concentración de PCT y TOC a intervalos de tiempo pre definidos.

5.1.1 Materiales.

Se utilizó un principio activo Aldrich, 98% para el PCT, empleando como fuente de Fe^{2+} la sal ferrosa $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck) y para el agente oxidante, Peróxido de Hidrógeno al 33% w / v (Panreac). Además, el pH inicial del medio fue ajustado a un valor de 3 empleando HCl 37 % (J.T. Baker). Aquí es importante destacar que la interferencia del ion cloruro en el proceso (atrapando radicales hidroxilos) sólo es de relevancia para concentraciones altas, superiores a $0,01 \text{ M Cl}^{-1}$ (Pignatello y colab., 2006).

5.1.2 Dispositivo de Reacción.

En cuanto al dispositivo experimental empleado, el mismo está compuesto por un depósito de almacenamiento, un foto-reactor y un sistema de bombeo que garantiza una mezcla perfecta. El reactor fotoquímico anular se compone de dos cilindros dispuestos concéntricamente (uno exterior de vidrio Pyrex y uno interior de cuarzo). La fuente de radiación, una lámpara actínica BL TL 36W/10-DK 1SL, se encuentra sobre el eje del cilindro interior. El reactor está asociado a un depósito exterior de Pyrex.

Mayores detalles del dispositivo de reacción empleado, se presentan en el **Capítulo 2**, *Reactor Anular Concéntrico*, de la presente tesis.

5.1.3 Determinaciones Analíticas.

Las técnicas analíticas empleadas se detallan en el Capítulo 2 de la tesis. Es importante aclarar que para el análisis de PCT las muestras son pre-tratadas con sulfito de sodio y metanol para “congelar” la reacción.

El flujo neto de radiación sobre la ventana del reactor (pared interior del tubo de cuarzo) fue determinado por actinometría (Murov y colab., 1993), obteniéndose el valor $q_w = 1,968 \times 10^{-8}$ Einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

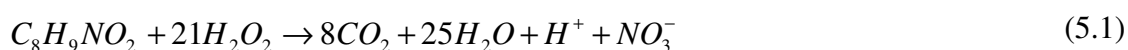
5.2 Ensayos Preliminares.

5.2.1 Selección de las concentraciones de reactivos.

En los trabajos referenciados en la introducción a la problemática, se ha empleado una amplia gama de concentraciones para el PCT (de 5×10^{-6} a 25 mM). Se adoptó para el presente estudio un valor intermedio, 40 ppm PCT (0,26 mM). Si bien este valor se encuentra por encima de las concentraciones encontradas en aguas residuales y subterráneas (entre 0,05 - 1,9 ppm PCT, Lapworth y colab., 2012), permite realizar una correcta cuantificación temporal del PCT y TOC. Esto considerando a su vez los límites de detección de las técnicas analíticas empleadas (0,55 ppm PCT y 0,23 ppm TOC, **Tabla 2.8**).

Con respecto a la concentración de hierro empleada, el máximo nivel fue de 10 ppm. Esto, considerando el límite legal fijado para la descarga de efluentes en Cataluña, España (DOGC). Además, se realizaron ensayos empleando 5 ppm Fe^{2+} .

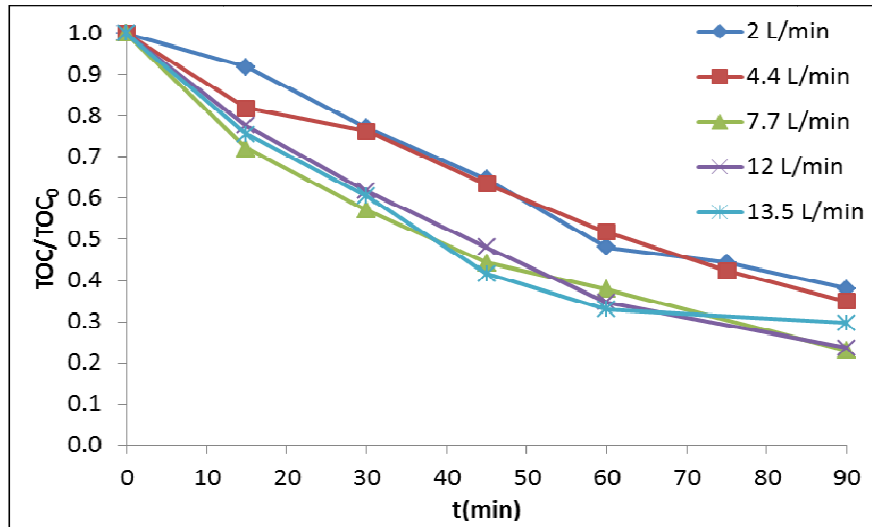
En cuanto a la concentración del agente oxidante, se empleó un rango de valores considerando el consumo estequiométrico necesario para alcanzar la mineralización del sistema (**ecuación 5.1**).



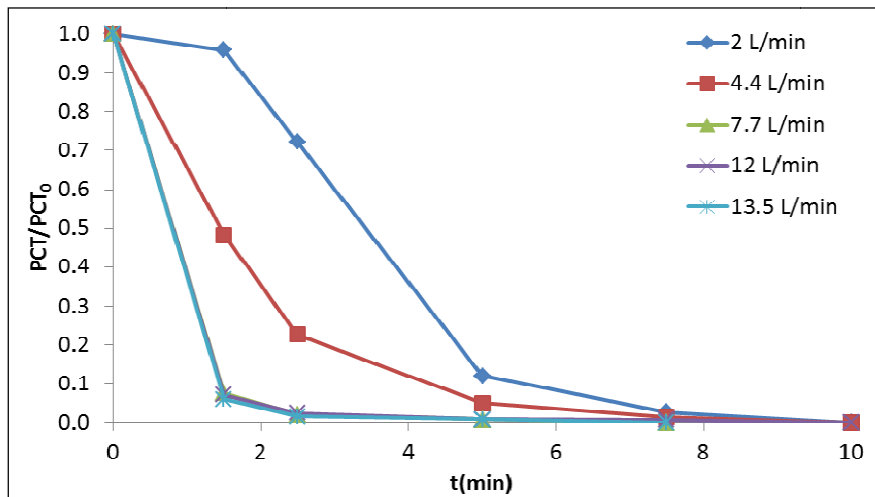
Luego, las concentraciones de HP empleadas fueron 189 ppm (valor estequiométrico), 94,5 ppm (mitad del valor estequiométrico), 378 ppm (dos veces el valor estequiométrico) y 756 ppm (cuatro veces el valor estequiométrico).

5.2.2 Condiciones de Agitación.

Con el objetivo de garantizar las condiciones de “control cinético” mezcla completa en el dispositivo de reacción, se evaluaron distintos caudales de recirculación (**Figura 5.1**) operando el sistema para las condiciones esperadas de máxima velocidad de reacción (reacción irradiada, 10 ppm Fe^{2+} y 756 ppm HP).



(a)



(b)

Figura 5.1. Evolución temporal de las concentraciones de TOC (a) y PCT (b) para diferentes caudales de recirculación.

No se observan variaciones sustanciales en los perfiles de PCT y TOC operando el reactor con un caudal de recirculación entre 7,7 y 13,5 L min⁻¹. Luego, todos los ensayos experimentales presentados en el presente capítulo serán realizados para un caudal de 12 L min⁻¹.

5.2.3 Experimentos de control.

Se evaluó el nivel de conversión obtenido para el PCT y TOC operando el sistema sólo con radiación o peróxido de hidrógeno (756 ppm). Los resultados obtenidos (**Figura 5.2**) indican que sólo se alcanza una pequeña conversión del PCT (18 %) luego de 90 min de tratamiento para el sistema peróxido de hidrógeno, mientras que no se observa conversión empleando sólo radiación. Esto es concordante con las propiedades ópticas del PCT (**Figura 1.2**, $\epsilon_{\max} = 243,5 \text{ nm}$) y el espectro de emisión de la lámpara actínica empleada (**Figura 2.3**).

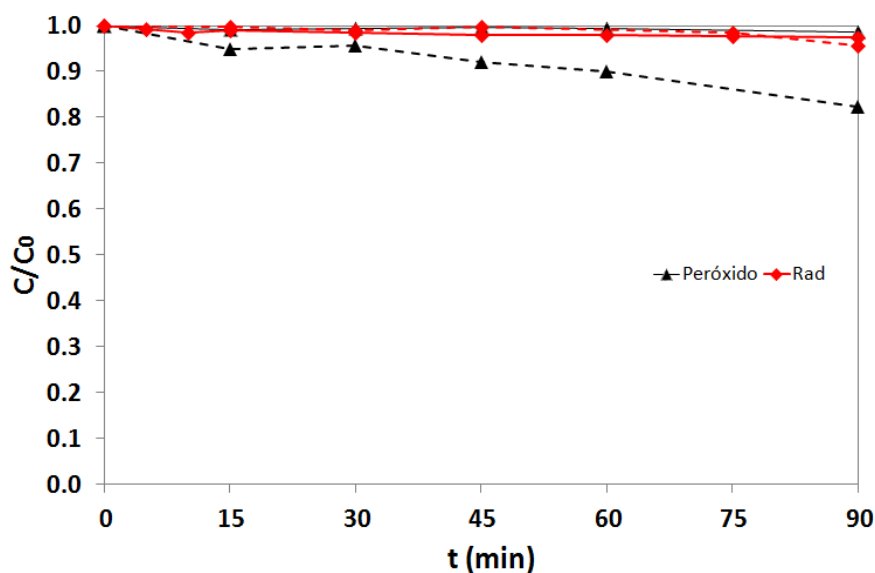


Figura 5.2. Evolución temporal de las concentraciones de PCT (línea continua) y TOC (línea discontinua).

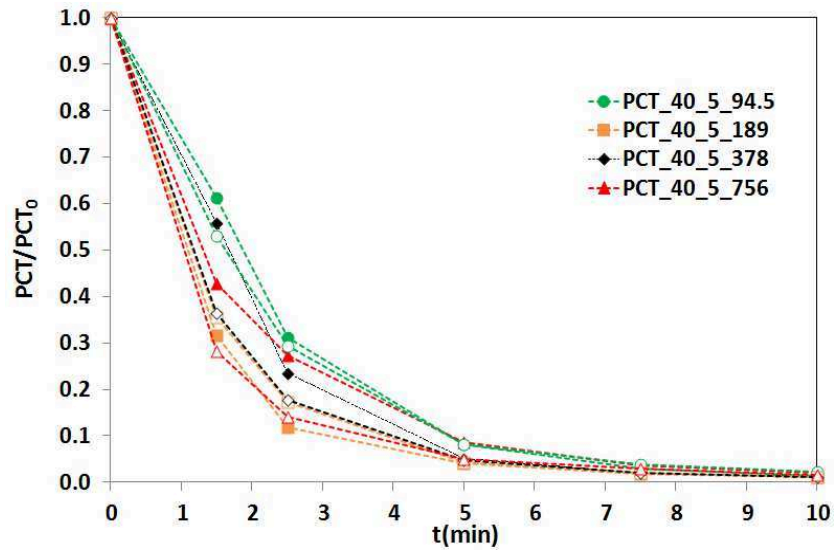
5.3 Degradación del PCT. Mineralización del sistema.

Tres factores fueron considerados para evaluar la degradación y mineralización del sistema: concentración del Fe^{2+} , dosis de HP y presencia/ausencia de radiación. Se presenta en la **Tabla 5.1** el diseño de experimentos desarrollado.

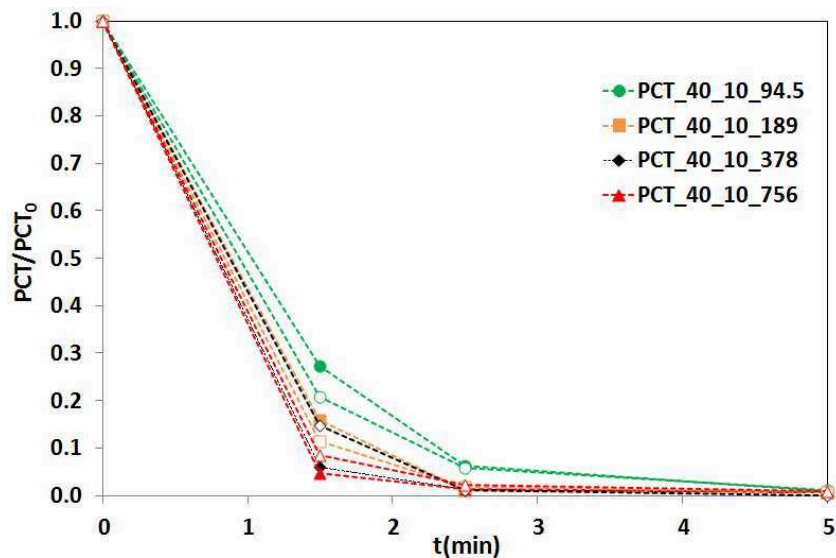
Tabla 5.1. Diseño de Experimentos. Condiciones de operación.

C_{PCT} (mg L ⁻¹)	$C_{\text{Fe}^{2+}}$ (mg L ⁻¹)	C_{HP} (mg L ⁻¹)	Irradiación	Codificación
40	5	94,5	ON	PCT_40_5_94,5_ON
			OFF	PCT_40_5_94,5_OFF
		189	ON	PCT_40_5_189_ON
			OFF	PCT_40_5_189_OFF
		378	ON	PCT_40_5_378_ON
			OFF	PCT_40_5_378_OFF
	756	ON	PCT_40_5_756_ON	
		OFF	PCT_40_5_756_OFF	
	10	94,5	ON	PCT_40_10_94,5_ON
			OFF	PCT_40_10_94,5_OFF
		189	ON	PCT_40_10_189_ON
			OFF	PCT_40_10_189_OFF
		378	ON	PCT_40_10_378_ON
			OFF	PCT_40_10_378_OFF
756	ON	PCT_40_10_756_ON		
	OFF	PCT_40_10_756_OFF		

En las **Figuras 5.3** y **5.4**, se presentan las evoluciones temporales asociadas al PCT y TOC empleando 5 y 10 ppm de Fe^{2+} . En ambas figuras se compara el proceso Fenton y foto-Fenton empleando distintas concentraciones de HP.



(a)



(b)

Figura 5.3. Evolución temporal del PCT. Fenton (símbolos sin relleno), foto-Fenton (símbolos rellenos). (a) $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, (b) $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$.

Puede observarse de la **Figura 5.3**, que el PCT es eficientemente degradado, para condiciones oscuras o irradiadas, para 10 min de reacción empleando 5 ppm Fe^{2+} . Mientras que, el tiempo requerido para lograr la destrucción del contaminante se reduce a la mitad ($t = 5 \text{ min}$) para 10 ppm Fe^{2+} . Además, no se observan diferencias

significativas en los tiempos de reacción necesarios para alcanzar la destrucción del PCT, empleando diferentes concentraciones de agente oxidante.

Es importante aclarar que no se pudieron identificar precisamente los intermediarios de reacción. Sin embargo, el principal intermediario observado por HPLC es degradado para todas las condiciones de operación en menos de 10 min de reacción.

En **Figura 5.4**, se presentan los niveles de mineralización alcanzados en el sistema.

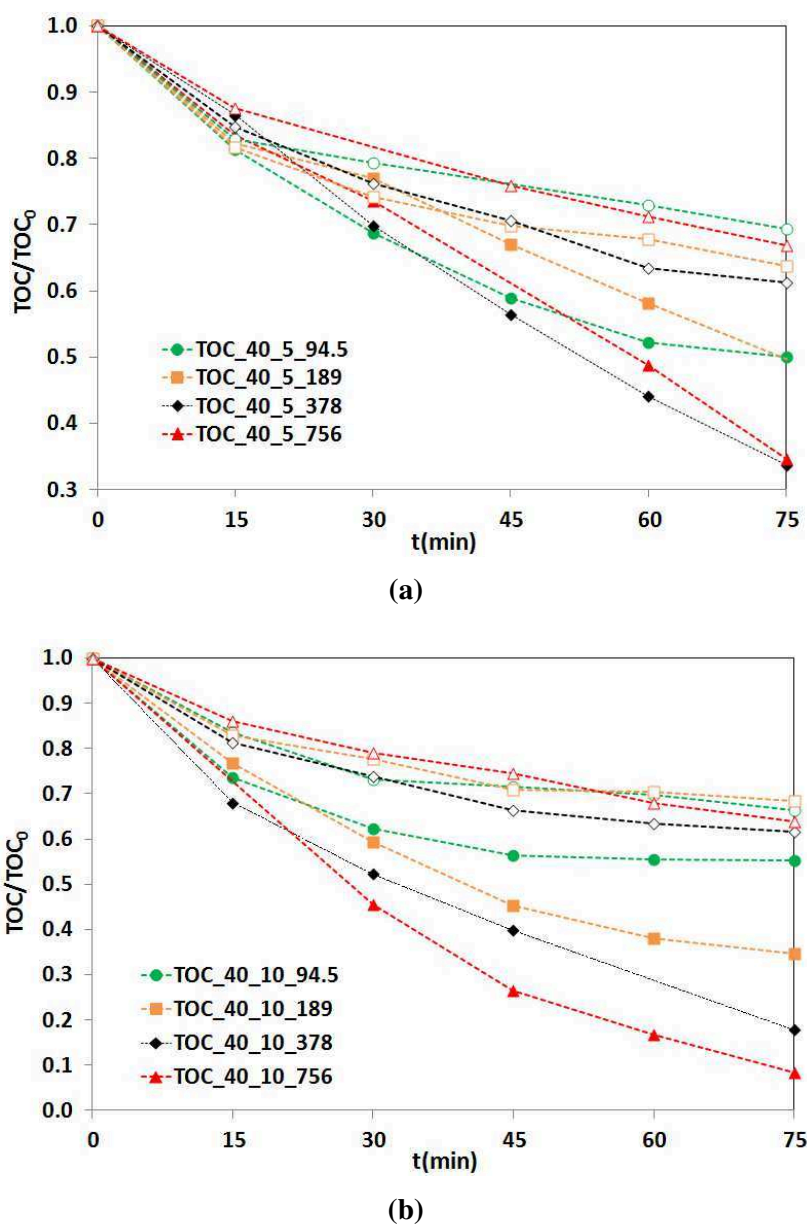


Figura 5.4. Evolución temporal del TOC. Fenton (símbolos sin relleno), foto-Fenton (símbolos rellenos). (a) 5 mg L⁻¹ Fe²⁺, (b) 10 mg L⁻¹ Fe²⁺.

En primer lugar, es importante destacar la influencia de la radiación en los resultados obtenidos. En condiciones oscuras y para ambas concentraciones de hierro, sólo se obtienen conversiones de TOC entre 28 - 38 % para 75 min de reacción. Mientras que, irradiando el sistema, se incrementan dichos niveles de mineralización entre un 15 - 60 % para ambas concentraciones de Fe^{2+} , siendo estos incrementos mayores para altas dosis de HP. Para las condiciones de reacción más desfavorables ($5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ y $94,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ HP}$) sólo se alcanza una conversión del 48 % para el TOC luego de 75 min de operación. Mientras que dicha conversión alcanza un nivel del 92 % empleando $10 \text{ mgL}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ y $756 \text{ mg L}^{-1} \text{ HP}$.

5.4 Eficiencias Fotónicas.

Con el objetivo de evaluar la eficiencia del proceso bajo diferentes condiciones de operación, se computaron las eficiencias fotónicas de degradación ($\eta_{PCT,pho}$) y mineralización ($\eta_{TOC,pho}$). Para su cálculo se emplea la **ecuación 3.42** desarrollada en el Capítulo 3 de la presente tesis. Siendo, $q_w = 1,968 \times 10^{-8} \text{ Einstein cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $A_w = 285,9 \text{ cm}^2$, $V_R = 1500 \text{ cm}^3$ y $V_T = 15000 \text{ cm}^3$.

5.4.1 Eficiencias Fotónicas de Degradación.

En la **Figura 5.5** se presentan las $\eta_{PCT,pho}$ obtenidas para distintas concentraciones de agente oxidante y 2,5 min de reacción.

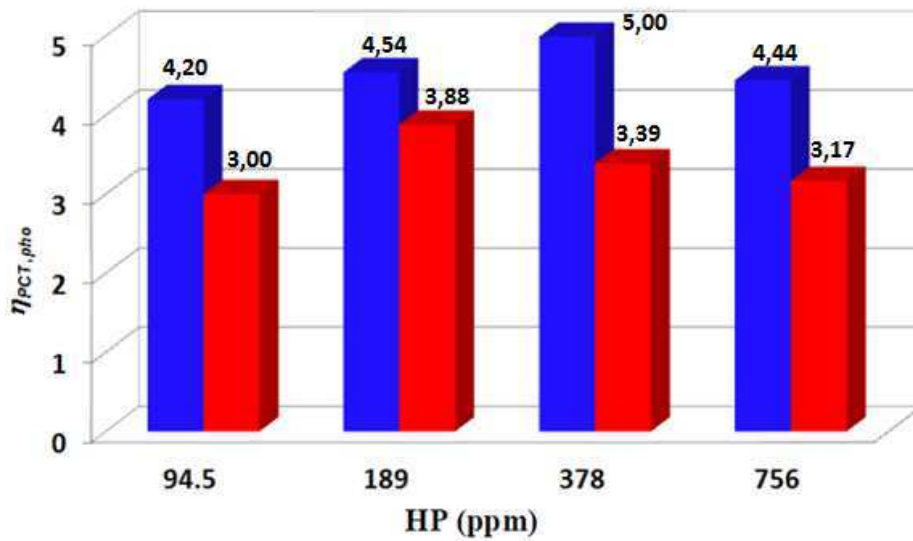


Figura 5.5. Eficiencias fotónicas de degradación en función de la concentración de agente oxidante para 2,5 min de reacción. Azul: 10 ppm Fe²⁺, Rojo: 5 ppm Fe²⁺.

Se observa que para todas las concentraciones de HP evaluadas las $\eta_{PCT,pho}$ para 10 ppm Fe²⁺ son superiores a las obtenidas empleando una menor concentración de hierro. Luego, el efecto beneficioso de incrementar la concentración del catalizador (dentro del rango de valores permitidos por la DOGC, España) se observa claramente.

Para condiciones de 10 ppm Fe²⁺ y 378 ppm HP, se encuentra la máxima eficiencia fotónica de degradación ($\eta_{PCT,pho} = 5$). Además, se observa un incremento en las eficiencias obtenidas al elevar (de 94,5 a 378 ppm) la concentración de HP. Sin embargo, para mayores concentraciones de agente oxidante (756 ppm), las conversiones obtenidas para el PCT son menores a las correspondientes para HP = 378 ppm. Luego, se observa una disminución en el valor de las eficiencias asociadas. Es importante destacar que, para elevadas concentraciones de peróxido, el mismo compete con la degradación del contaminante al atrapar los radicales hidroxilos (Pignatello y colab., 2006).

Un comportamiento similar del sistema se observa al trabajar con 5 ppm Fe^{2+} . Sin embargo, se alcanza un incremento en el valor de las eficiencias obtenidas sólo en el rango de concentraciones de agente oxidante entre 94,5 - 189 ppm HP. Para esta concentración de hierro y empleando 189 ppm HP se observa el máximo valor de eficiencia ($\eta_{PCT,pho} = 3,9$).

5.4.2 Eficiencias Fotónicas de Mineralización.

En la **Figura 5.6** se presentan las $\eta_{TOC,pho}$ obtenidas en función de la concentración de peróxido, considerando 75 min de reacción.

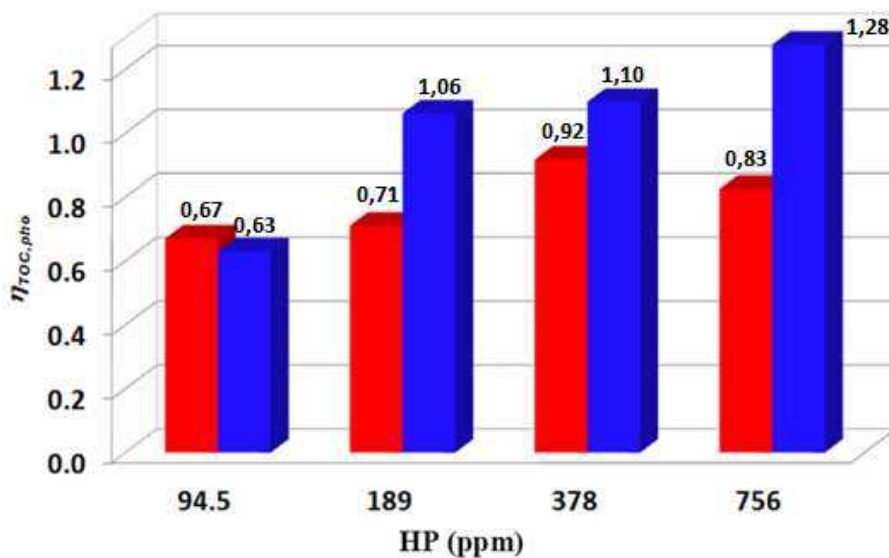


Figura 5.6. Eficiencias fotónicas de mineralización en función de la concentración de agente oxidante para 75 min de reacción. Azul: 10 ppm Fe^{2+} , Rojo: 5 ppm Fe^{2+} .

Comparando los resultados presentados en las **Figuras 5.5 y 5.6**, se concluye que para todas las condiciones de operación, las $\eta_{TOC,pho}$ son siempre menores que las correspondientes a $\eta_{PCT,pho}$. Esto es acorde a lo observado en las **Figuras 5.3 y 5.4**, la

velocidad de mineralización del sistema es considerablemente menor a la velocidad de degradación del PCT.

Para 5 ppm Fe^{2+} , la máxima $\eta_{TOC,pho}$ fue de 0,92 y se obtuvo para 378 ppm HP. Mientras que, empleando 10 ppm Fe^{2+} y 756 ppm HP el máximo valor de esta eficiencia fue $\eta_{TOC,pho} = 1,28$. Es importante observar, que estas concentraciones óptimas de agente oxidante, no están en concordancia con los valores obtenidos al evaluar la degradación del PCT. Aquí se debe considerar que la mineralización del sistema considera la degradación de todos los intermediarios orgánicos presentes. Nuevamente, se observa el efecto beneficio de incrementar la concentración de hierro, alcanzándose para todas las dosis de peróxido empleadas mayores $\eta_{TOC,pho}$ al trabajar con 10 ppm Fe^{2+} .

5.5 Consumo de Agente Oxidante.

Con el objetivo de complementar el estudio asociado a la mineralización del sistema, se evaluó en forma simultánea el consumo de agente oxidante. Luego, se define el “Consumo Específico Inicial de Agente Oxidante” ($\Upsilon_{H_2O_2/TOC}^0$).

$$\Upsilon_{H_2O_2/TOC}^0 = \frac{R_{H_2O_2}^0}{R_{TOC}^0} \quad (5.2)$$

En la **ecuación 5.2**, $R_{H_2O_2}^0 = \left. \frac{dC_{H_2O_2}}{dt} \right|_{t=0}$ y $R_{TOC}^0 = \left. \frac{dC_{TOC}}{dt} \right|_{t=0}$ representan la velocidad

inicial de consumo de agente oxidante y de mineralización del sistema, respectivamente.

En la **Figura 5.7**, se presenta un gráfico de barras mostrando el efecto de la radiación sobre el $\Upsilon_{H_2O_2/TOC}^0$ obtenido para diferentes concentraciones de peróxido.

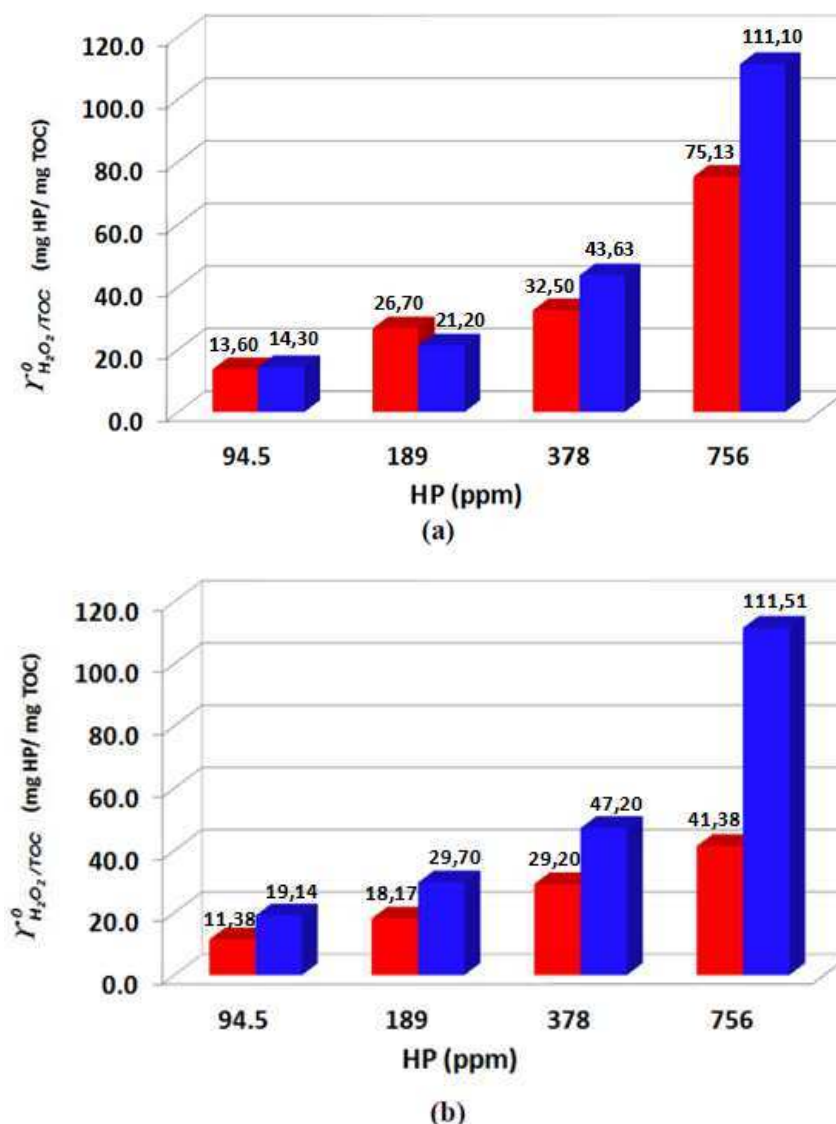


Figura 5.7. Consumo Específico de Agente Oxidante para 15 min de reacción en función de la concentración de HP. Fenton (azul), foto-Fenton (rojo). (a) $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, (b) $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$.

En primera instancia, es importante destacar que para todas las concentraciones de peróxido empleadas, los valores de $\Upsilon_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{TOC}}^0$ obtenidos para el sistema Fenton son siempre superiores a los alcanzados con el proceso foto-Fenton (excepto para condiciones de 5 ppm Fe^{2+} y 189 ppm HP). Esto implica un consumo menos eficiente del agente oxidante en condiciones oscuras. Además, estas diferencias se incrementan

(alcanzando un máximo para 756 ppm HP) al trabajar con 10 ppm Fe^{2+} . Nuevamente, se observa el efecto beneficioso del hierro sobre el proceso.

5.6 Conclusiones.

- Se evaluó la degradación foto-Fenton del paracetamol en medio acuoso, empleando un reactor anular escala banco completamente agitado. Las eficiencias fotónicas de degradación y mineralización fueron calculadas para diferentes concentraciones de agente oxidante y hierro.
- Para todas las condiciones de operación analizadas, se logra la degradación completa del PCT para 10 min de reacción. Esto considerando los ensayos irradiados (foto-Fenton) y oscuros (Fenton). Más aún, empleando radiación y para 10 ppm Fe^{2+} , la destrucción total del contaminante se alcanza en tan sólo 5 min de operación.
- Se demuestra la influencia de la radiación en el nivel de mineralización logrado para el sistema. Para 10 ppm Fe^{2+} (límite legal para descarga de efluentes DOGC), se alcanza un incremento en la conversión del TOC ($t = 75$ min) de hasta el 60% respecto de los ensayos oscuros. Es importante destacar que para esta concentración de hierro se obtuvo una máxima conversión del TOC del 92% irradiando el sistema luego de 75 min de reacción. Mientras que empleando 5 ppm Fe^{2+} dicha conversión fue del 65%. Por lo que se observa un importante efecto beneficioso del hierro en los niveles de mineralización alcanzados por el sistema.
- Las máximas eficiencias fotónicas de degradación obtenidas para 5 y 10 ppm Fe^{2+} fueron, 3,9 (HP = 189 ppm) y 5 (HP = 378 ppm), respectivamente. Para

mayores concentraciones de agente oxidante, el peróxido compite con la degradación del contaminante, atrapando los radicales hidroxilos y provocando menores velocidades de degradación.

- Para todas las concentraciones de HP evaluadas, las eficiencias fotónicas de mineralización fueron menores a las respectivas eficiencias de degradación. Esto es esperado, considerando que la velocidad de degradación del PCT fue considerablemente superior a la velocidad de mineralización del sistema. Para 5 ppm Fe^{2+} , se obtuvo la máxima eficiencia de mineralización ($\eta_{\text{TOC},\text{pho}} = 0,92$) para 378 ppm HP. Mientras que empleando 10 ppm Fe^{2+} este máximo ($\eta_{\text{TOC},\text{pho}} = 1,28$) fue obtenido para 756 ppm HP. Nuevamente se observa el efecto beneficioso del hierro en el proceso de tratamiento.
- Se observó que para todas las concentraciones de HP y Fe^{2+} evaluadas, los valores del Consumo Específico Inicial de Agente Oxidante obtenidos para condiciones oscuras de operación (Fenton), son considerablemente superiores a los alcanzados irradiando el sistema (foto-Fenton).

Como resultado de los desarrollos presentados en el presente capítulo de tesis, se publicó el siguiente trabajo de investigación: *E. Yamal-Turbay E, Ortega E, Conte L, Graells M, Mansilla H, Alfano O and Pérez-Moya M. "Photonic efficiency of the photodegradation of paracetamol in water by the photo-Fenton process". Environmental Science and Pollution Research. DOI 10.1007/s11356-014-2990-9(2014).*

Capítulo 6. Eficiencias fotónicas y cuánticas para la degradación foto-Fenton del Herbicida 2,4-D empleando diferentes complejos de hierro.

La utilización de sales férricas/ferrosas (por ejemplo sulfato férrico) en la reacción foto-Fenton homogénea presenta, como principal limitación, el estrecho rango de pH para su aplicación. El pH óptimo de operación se encuentra alrededor de 2,8. Dicho valor maximiza la concentración de los complejos acuosos monohidroxilado y dihidroxilado de Fe(III), que absorben en forma más eficiente la radiación UV en comparación con otros complejos no hidroxilados de Fe(III) (Malato y colab., 2009). Además, para pHs superiores a 3, el Fe(III) precipita en forma de hidróxidos, disminuyendo de esta manera la concentración del catalizador para la reacción (Pignatello y colab., 2006). Se ha demostrado que el Fe(III) puede acomplejarse fuertemente con diferentes ligandos orgánicos, especialmente polidentados. Estos complejos generalmente presentan mayores coeficientes de absorción molar en la región UV-Visible, si se los compara con los acuo-complejos (Pignatello y colab., 2006). Se ha comprobado recientemente la efectividad de emplear estos complejos en la degradación foto-Fenton de herbicidas y compuestos farmacéuticos persistentes (Carra y colab., 2013). Además, los complejos de oxalato férrico (Nogueira y colab., 2005; Safarzadeh-Amiri y colab., 1996) y citrato férrico (Silva y colab., 2007) presentan un espectro de absorción más amplio (para mayores longitudes de onda), por lo que serían aplicables para el proceso foto-Fenton solar.

Se han reportado en literatura varios estudios asociados al empleo de estos complejos en la degradación foto-Fenton de pesticidas (Silva y colab., 2007; Nogueira y colab., 2002; Lee y colab., 2003; Katsumata y colab., 2006), colorantes (Monteagudo y colab., 2010) y demás ECs (Trovó y colab., 2011 y 2012).

El objetivo del presente capítulo de tesis, radica en estudiar la degradación foto-Fenton del herbicida 2,4-D en medio acuoso, empleando diferentes complejos como fuente de hierro para el proceso. Se evaluó el comportamiento de los sistemas sulfato, oxalato y citrato férrico, bajo diferentes condiciones de operación, pH (3 y 5) y temperatura de reacción (25 y 35 °C).

Con el propósito de realizar las comparaciones pertinentes, se calcularon: (i) las eficiencias fotónicas de degradación y mineralización, y (ii) las eficiencias cuánticas de degradación y mineralización. Además, y con el objetivo de cuantificar el consumo de agente oxidante, se evaluó: (i) el consumo específico inicial del peróxido de hidrógeno, y (ii) el consumo mínimo de peróxido de hidrógeno necesario para alcanzar la mineralización completa del sistema.

6.1 Materiales y Métodos.

6.1.1 *Materiales.*

Se seleccionó al ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D Merck, 98%) como contaminante modelo. En cuanto a la fuente de hierro, se empleó sulfato férrico (Carlo Erba, RPE), citrato férrico monohidratado (Anedra, ACS 21%) y oxalato férrico, el cual fue preparado en laboratorio de acuerdo a la metodología desarrollada por Murov y colab., 1993. Como agente oxidante se empleó peróxido de hidrógeno (HP) (Carlo Erba, ACS, 30%). Mientras que el pH del medio, fue ajustado empleando ácido sulfúrico concentrado (Cicarelli PA 95 - 98 %) e hidróxido de sodio (Mallinckrodt, ACS).

6.1.2 *Dispositivo de Reacción. Procedimiento Experimental.*

El dispositivo de reacción empleado, fue un reactor tanque agitado irradiado desde el fondo mediante una lámpara fluorescente de baja presión de mercurio (Philips TL 40W/09 N). Además, el reactor se conectó a un baño termostático externo para mantener la temperatura del medio constante.

Cada experimento comienza cuando se agregan al reactor las soluciones de 2,4-D y del complejo férrico empleado. Seguidamente se ajusta el pH del medio, empleando el ácido sulfúrico o la solución de hidróxido de sodio. La temperatura del baño termostático se fija según la condición de trabajo, y la solución de peróxido de hidrógeno se agrega al reactor. Aquí es donde se extrae la primera muestra del ensayo (tiempo de reacción 0). Luego, se desplaza el obturador y se permite el paso de la radiación. Posteriormente las muestras son extraídas a los tiempos predefinidos.

Es importante remarcar que no se observó conversión del herbicida por oxidación empleando sólo peróxido de hidrógeno. Más aún, tampoco se observó conversión

empleando sólo radiación. Esto es concordante con las propiedades ópticas del 2,4-D (Figura 1.1, $\epsilon_{\max} = 245\text{nm}$) y el espectro de emisión de la lámpara actínica empleada (Figura 2.3).

Mayores detalles del sistema de reacción utilizado y de las técnicas analíticas empleadas, se encuentran descriptos en el **Capítulo 2** de la presente tesis.

Para todos los ensayos realizados, la concentración del 2,4-D empleada fue de 30 ppm. Siendo la relación de concentraciones iniciales $R = 28,5$. Esta relación, corresponde a una concentración de agente oxidante de 131,5 ppm.

6.2 Ensayos Preliminares.

6.2.1 Condiciones de reacción.

En primera instancia, se realizaron determinaciones de pH para un agua contaminada con diferentes concentraciones de 2,4-D (30 - 100 ppm). A partir de los resultados obtenidos, es que se definió el rango de trabajo para el pH del medio (3 - 5). Además, es sabido que la condición de pH próxima a tres (pH 2,8) ha sido definida como la óptima para el proceso foto-Fenton (Pignatello y colab., 2006).

En cuanto a la concentración de 2,4-D seleccionada (30 ppm), su valor está asociado al encontrado en el residuo proveniente de la limpieza de bidones de agroquímicos luego de haberse aplicado la técnica del triple lavado (CASAFE, 2004).

Además, las bajas concentraciones de hierro utilizadas (3 ppm) permitirían la descarga del efluente tratado a un cuerpo receptor natural sin la necesidad de un tratamiento posterior para remover el hierro en exceso (Res. 1089/82, Santa Fe).

6.2.2 Coeficientes de Absorción Volumétricos.

En primer lugar, es importante aclarar que para la lámpara empleada (rango de interés 320 - 410 nm), la fracción de radiación absorbida por el medio reactivo, está directamente asociada a las especies de hierro presentes en el mismo. Dicha especiación está definida por la fuente y concentración de hierro empleada, la cual depende a su vez de la condición de pH y temperatura de trabajo. Por lo tanto, y considerando la complejidad de los sistemas analizados, se estimaron experimentalmente los coeficiente de absorción volumétricos mediante espectroscopía UV-Vis para cada condición de trabajo empleada. En estos ensayos, la concentración de hierro empleada fue de 3 ppm. Además, todas las muestras analizadas son prefiltradas con filtros de nylon de 0,22 micrones. Esto con el objetivo de retener efectivamente los coloides posibles de formarse a partir de los hidróxidos férricos. Se presentan en las **Tablas 6.1 - 6.4**, los valores de $\kappa_{T,\lambda}$ para cada uno de los sistemas analizados.

Tabla 6.1. Valores del coeficiente de absorción volumétrico total (cm^{-1}) en función de la longitud de onda. Condiciones: T = 25°C; pH = 3.

Longitud de Onda (nm)	Sulfato Férrico	Oxalato Férrico	Citrato Férrico
320	0,178	0,206	0,136
330	0,140	0,170	0,116
340	0,104	0,141	0,098
350	0,074	0,117	0,083
360	0,050	0,094	0,072
370	0,033	0,072	0,060
380	0,022	0,053	0,058
390	0,016	0,037	0,042
400	0,012	0,024	0,034
410	0,009	0,015	0,025

Tabla 6.2. Valores del coeficiente de absorción volumétrico total (cm^{-1}) en función de la longitud de onda. Condiciones: T = 35°C; pH = 3.

Longitud de Onda (nm)	Sulfato Férrico	Oxalato Férrico	Citrato Férrico
320	0,197	0,203	0,143
330	0,157	0,168	0,121
340	0,116	0,139	0,101
350	0,082	0,113	0,086
360	0,055	0,090	0,073
370	0,035	0,068	0,061
380	0,024	0,044	0,057
390	0,015	0,031	0,043
400	0,010	0,019	0,035
410	0,008	0,008	0,027

Tabla 6.3. Valores del coeficiente de absorción volumétrico total (cm^{-1}) en función de la longitud de onda. Condiciones: T = 25°C; pH = 5.

Longitud de Onda (nm)	Sulfato Férrico	Oxalato Férrico	Citrato Férrico
320	<0,005	0,247	0,247
330	<0,005	0,216	0,225
340	<0,005	0,186	0,202
350	<0,005	0,157	0,180
360	<0,005	0,130	0,156
370	<0,005	0,104	0,132
380	<0,005	0,077	0,114
390	<0,005	0,062	0,090
400	<0,005	0,047	0,073
410	<0,005	0,035	0,059

Tabla 6.4. Valores del coeficiente de absorción volumétrico total (cm^{-1}) en función de la longitud de onda. Condiciones: T = 35°C; pH = 5.

Longitud de Onda (nm)	Sulfato Férrico	Oxalato Férrico	Citrato Férrico
320	0,011	0,243	0,252
330	0,008	0,212	0,228
340	0,007	0,178	0,202
350	<0,005	0,149	0,178
360	<0,005	0,121	0,153
370	<0,005	0,096	0,128
380	<0,005	0,074	0,111
390	<0,005	0,055	0,087
400	<0,005	0,041	0,071
410	<0,005	0,030	0,058

A los fines comparativos, se presentan en la **Tabla 6.5** los valores de $\kappa_{T,\lambda}$ para 350 nm (pico de emisión de la lámpara Philips TL 40W/09 N).

Tabla 6.5. Codificación de Ensayos y coeficientes de absorción volumétricos para 350 nm.

	Ensayo	pH	T (°C)	$\kappa_{T,350}$ (cm^{-1})
Sulfato Férrico	S:3-25	3	25	0,074
	S:3-35	3	35	0,082
	S:5-25	5	25	< 0,005
	S:5-35	5	35	< 0,005
Oxalato Férrico	O:3-25	3	25	0,117
	O:3-35	3	35	0,113
	O:5-25	5	25	0,157
	O:5-35	5	35	0,149
Citrato Férrico	C:3-25	3	25	0,083
	C:3-35	3	35	0,086
	C:5-25	5	25	0,180
	C:5-35	5	35	0,178

En primer lugar, notar que el sistema sulfato férrico para condiciones de $\text{pH} = 5$ y $T = 25$ o 35 °C (**ensayos S:5-25 o S:5-35**) no presenta absorción de radiación en el rango de longitudes de onda analizado ($\kappa_{T,350} < 0,005$). Para estas condiciones de operación, el hierro se encuentra totalmente en forma coloidal (hidróxidos) los cuales son retenidos al filtrar las muestras previo análisis. Sin embargo, para los demás sistemas y condiciones analizados no se observaron diferencias significativas entre los espectros obtenidos filtrando o no las muestras para análisis. Luego, resulta importante enfatizar la estabilización del hierro producto de su acomplejamiento con los ligandos orgánicos (citrato y oxalato), aún en condiciones de pH próximas a la neutralidad. Además, para las condiciones de operación típicas del proceso foto-Fenton ($\text{pH} = 3$), el oxalato férrico presenta los mayores coeficientes de absorción. Por ejemplo, para $T = 25$ °C, el $\kappa_{T,350}$ es un 58% mayor al correspondiente valor obtenido para el sistema sulfato férrico. Sin embargo, para $\text{pH} = 5$ el citrato férrico presenta los mayores valores de este coeficiente de absorción.

6.3 Degradación foto-Fenton del 2,4-D. Mineralización del Sistema.

En la **Figura 6.1**, se presentan las evoluciones temporales del 2,4-D para todos los sistemas analizados.

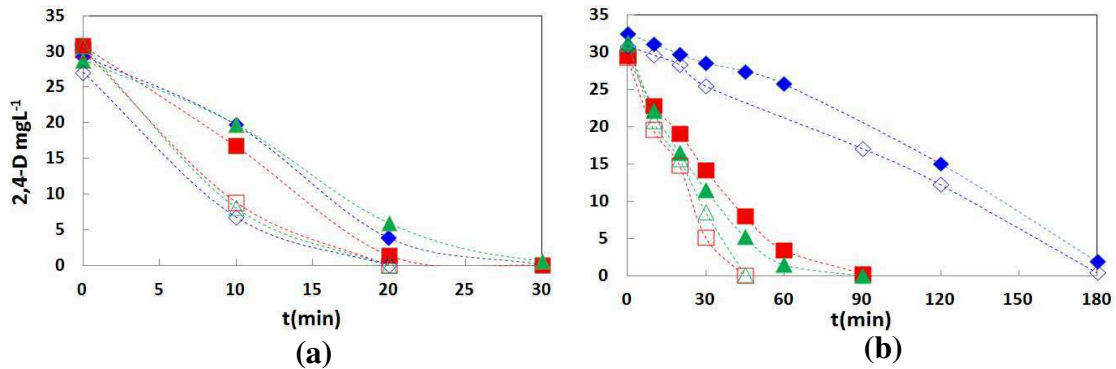


Figura 6.1. Evolución temporal del 2,4-D. (a) pH = 3. (b) pH = 5. Símbolos: T = 25 °C (símbolos cerrados) y T = 35 °C (símbolos abiertos). Sulfato Férrico (◆), Oxalato Férrico (■), y Citrato Férrico (▲).

Para condiciones de pH = 3 y T = 25 °C, se observa un comportamiento similar en los tres sistemas evaluados (**Figura 6.1.a**). Adicionalmente, se observa el efecto beneficioso de incrementar la temperatura de reacción (Sagawe y colab., 2001; Gernjak y colab., 2006; Farias y colab., 2009). Elevando 10 °C la temperatura del sistema, se alcanzan mayores velocidades de degradación, obteniéndose la destrucción completa del herbicida en tan sólo 20 min de reacción.

Para condiciones de pH = 5 (**Figura 6.1.b**) se requieren mayores tiempos de reacción (t = 180 min) para lograr la destrucción completa del herbicida en el sistema sulfato férrico. Por el contrario, empleando oxalato o citrato férrico, es posible alcanzar la conversión completa del 2,4-D en sólo 45 min de reacción (T = 35°C).

El comportamiento del TOC para cada uno de los sistemas analizados se presenta en **Figura 6.2**.

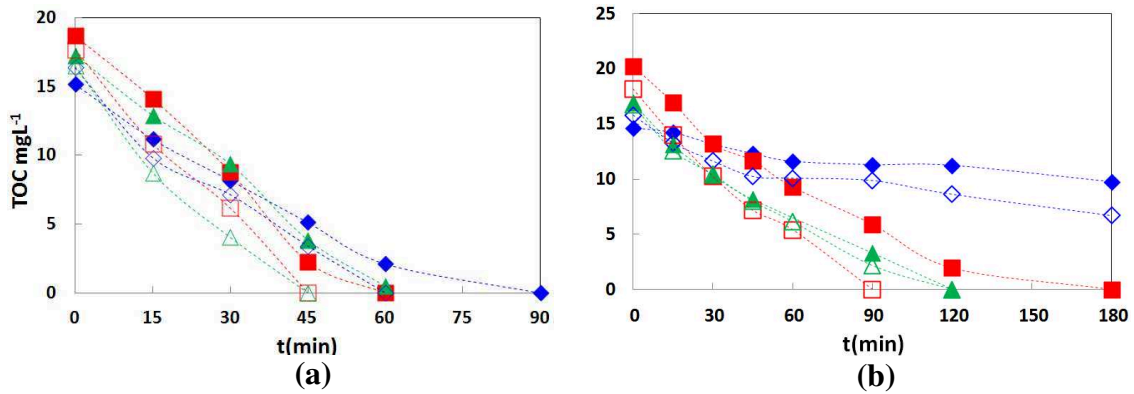


Figura 6.2. Evolución temporal TOC. (a) pH = 3. (b) pH = 5. Símbolos: T = 25 °C (símbolos cerrados) y T = 35 °C (símbolos abiertos). Sulfato Férrico (◆), Oxalato Férrico (■), y Citrato Férrico (▲).

En primera instancia es importante aclarar, que la evolución temporal del TOC, considera no sólo la destrucción del contaminante (2,4-D, 2,4-DCP y demás intermediarios de reacción), sino también la remoción de la fracción orgánica aportada al sistema por los ligandos empleados. Por ejemplo, para la concentración de hierro utilizada en el presente capítulo de tesis (3 ppm), el aporte en términos de TOC al sistema por parte del oxalato y citrato fue de 3,87 y 3,85 ppm respectivamente.

Para condiciones de pH = 3 y T = 35 °C (**Figura 6.2.a**) la mineralización del sistema se alcanza en un tiempo considerablemente menor (t = 45 min) para los sistemas oxalato y citrato férrico si se lo compara con el tiempo requerido al emplear sulfato férrico (t = 60 min). Más aún, para pH = 5 y T = 25 o 35 °C (**Figura 6.2.b**), la mineralización total del sistema no es lograda empleando como fuente de hierro el sulfato férrico. Sólo una conversión del 40 % para el TOC se obtiene luego de 180 min de reacción (T = 35 °C). En contraposición, para similares condiciones de operación, la conversión del TOC es próxima al 100% en el sistema oxalato férrico (t = 90 min).

6.4 Eficiencias fotónicas y cuánticas de degradación y mineralización.

Con el objetivo de evaluar la eficiencia del proceso bajo diferentes condiciones de operación, se computaron primeramente las eficiencias de degradación fotónicas ($\eta_{2,4-D,pho}$) y cuánticas ($\eta_{2,4-D,qua}$). Luego, se calcularon en forma complementaria las eficiencias de mineralización fotónicas ($\eta_{TOC,pho}$) y cuánticas ($\eta_{TOC,qua}$).

Se presentan en la **Tabla 6.6** los valores de las eficiencias obtenidas para todas las condiciones de operación estudiadas. Para el cálculo de estas eficiencias, se emplean las **ecuaciones 3.42 y 3.43**. Siendo, $R_{2,4-D}^0$ y R_{TOC}^0 las velocidades iniciales ($t = 0$ min) de degradación y mineralización observadas. Además, el flujo neto de radiación sobre la ventana del reactor fue determinado actinométricamente acorde al procedimiento desarrollado por Murov y colab. (1993), resultando $q_w = 1,67 \times 10^{-8}$ Einstein $cm^{-2} s^{-1}$.

El cálculo de la LVPRA (**segunda columna, Tabla 6.6**) se obtuvo considerando la **ecuación 3.19**. Siendo, $\lambda_{min} = 320nm$ y $\lambda_{max} = 410nm$.

Tabla 6.6. Eficiencias de degradación y mineralización para los diferentes sistemas analizados.

Ensayo	$\langle e^a(x,t) \rangle_{V_R}$ $\times 10^{10}$ (Einstein cm^{-3} s^{-1})	$R_{2,4-D}^0$ (mg 2,4-D L^{-1} min^{-1})	R_{TOC}^0 (mg TOC L^{-1} min^{-1})	Eficiencias de Degradación		Eficiencias de Mineralización	
				$\eta_{2,4-D,pho}$	$\eta_{2,4-D,qua}$	$\eta_{TOC,pho}$	$\eta_{TOC,qua}$
S:3-25	5,822	0,951	0,272	0,081	0,123	0,425	0,644
O:3-25	7,304	1,402	0,306	0,120	0,145	0,473	0,571
C:3-25	6,711	0,904	0,294	0,077	0,101	0,458	0,603
S:3-35	6,051	2,032	0,424	0,174	0,253	0,662	0,964
O:3-35	7,151	2,214	0,461	0,189	0,233	0,725	0,893
C:3-35	6,773	2,273	0,485	0,195	0,253	0,756	0,985
S:5-25	---	0,145	0,032	0,012	---	0,047	---
O:5-25	7,993	0,663	0,224	0,056	0,062	0,347	0,382
C:5-25	8,322	0,892	0,258	0,076	0,081	0,394	0,417
S:5-35	---	0,176	0,105	0,015	---	0,158	---
O:5-35	7,876	0,962	0,283	0,083	0,092	0,441	0,494
C:5-35	8,296	1,056	0,283	0,090	0,095	0,441	0,469

En primer lugar, se observa que para condiciones de $\text{pH} = 3$, los máximos valores de la LVRPA se alcanzan para el sistema oxalato férrico. Para $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, el valor de $\langle e^a(x,t) \rangle_{V_R}$ es un 25% mayor al obtenido empleando sulfato férrico como fuente de hierro (ensayo O:3-25 vs. S:3-25). Sin embargo, para $\text{pH} = 5$ el sistema citrato férrico presenta los mayores valores de $\langle e^a(x,t) \rangle_{V_R}$. Estos resultados se encuentran en

concordancia con las diferencias observadas en los valores de los coeficientes de absorción volumétricos presentados en la **Tabla 6.5**.

Para todos los sistemas analizados, las máximas velocidad de degradación ($R_{2,4-D}^0$) y mineralización (R_{TOC}^0), se observaron para condiciones de pH = 3 y T = 35 °C (**ensayos S:3-35, O:3-35 y C:3-35**). Siendo estas velocidades máximas para el sistema citrato férrico, 2,273 mg 2,4-D L⁻¹ min⁻¹ y 0,485 mg TOC L⁻¹ min⁻¹, respectivamente.

Por otro lado, para condiciones de pH = 5 y T = 25 o 35 °C, el sistema sulfato férrico presenta las menores velocidad de reacción (**ensayos S:5-25 y S:5-35**). Por ejemplo, para T = 25 °C, la R_{TOC}^0 de este sistema es 8 veces inferior a la obtenida empleando como fuente de hierro el citrato férrico (**ensayos S:5-25 y C:5-25**). Además, la $R_{2,4-D}^0$ lograda para el sistema sulfato férrico representa sólo un 22 % del valor de velocidad de degradación alcanzado empleando oxalato férrico (**ensayos S:5-25 y O:5-25**).

En cuanto a las eficiencias fotónicas y cuánticas de degradación, se observa que para condiciones de pH = 3 y T = 25 °C, los valores obtenidos en los tres sistemas analizados son similares (**ensayos S:3-25, O:3-25 y C:3-25**). Mientras que, elevando sólo 10 °C la temperatura de operación (de 25 a 35 °C), se alcanzan incrementos en los valores de estas eficiencias superiores al 50%. Logrando aumentos próximos al 150% para el sistema citrato férrico (**ensayos C:3-25 y C:3-35**). Sin embargo, cuando se eleva el pH de trabajo (de 3 a 5), operando a 25 o 35°C, estas eficiencias de degradación disminuyen para los tres sistemas analizados, siendo aún importantes para los complejos orgánicos y próximas a cero para el sulfato férrico. Por ejemplo, para pH = 5 y T = 35 °C, la $\eta_{2,4-D,pho}$ obtenida empleando el sulfato férrico es 6 veces menor que la alcanzada para el sistema citrato férrico (**ensayos S:5-35 y C:5-35**).

En relación a las eficiencias de mineralización, se alcanzaron valores superiores al 40 % para condiciones de pH = 3 y T = 25°C (**ensayos S:3-25, O:3-25 y C:3-25**). Siendo, $\eta_{TOC,pho} = 64,4\%$ el máximo valor obtenido (sulfato férrico). Sin embargo, incrementando el pH de operación, estas eficiencias de mineralización disminuyen para los tres sistemas analizados, siendo aún importantes y cercanas al 40 % para el oxalato y citrato (**ensayos O:5-25 y C:5-25**), y prácticamente nulas empleando sulfato férrico ($\eta_{TOC,pho} = 0,047$ para el **ensayo S:5-25**). Nuevamente, se observa el importante efecto de la temperatura sobre el proceso. Notar, que aún para condiciones de pH = 5, se alcanzan valores de $\eta_{TOC,qua}$ próximos al 50% para los sistemas oxalato y citrato férrico operando el sistema a 35 °C (**ensayos O:5-35 y C:5-35**).

En términos generales, para todas las condiciones de operación evaluadas, las menores eficiencias de degradación y mineralización se presentan para el sistema sulfato férrico y condiciones de pH = 5. Bajo estas condiciones de operación, el hierro se encuentra completamente en forma coloidal, lo que implica una menor concentración de catalizador disponible para la reacción de degradación homogénea.

Muy pocas contribuciones, asociadas al cálculo de eficiencias fotónicas para el proceso foto-Fenton, han sido publicadas en la literatura. Sioi y colab. (2006) reportaron un valor de $\eta_{TOC,pho} = 0,4526$ para la mineralización de un colorante sintético (Harris' Hematoxylin), empleando 56 ppm Fe⁺³ y 1000 ppm HP. En este estudio, la concentración del contaminante (Hematien) fue de 50 ppm y el pH del sistema 3,1. Luego, Kitsiou y colab., 2009 publicaron un valor de $\eta_{imidacloprid,pho} = 0,0025$, para condiciones de pH = 3,2, 7 ppm Fe⁺³ y 200 ppm HP. Se empleó en este caso como ligando orgánico el ión oxalato (33 ppm), y la concentración inicial del contaminante fue de 20 ppm. Además, para estas condiciones de operación se alcanzó una

$\eta_{TOC,pho} = 0,3641$. Para la degradación del nonylphenol ethoxylate-9 (NPE-9), De la Fuente y colab., 2010 reportaron una $\eta_{NPE-9,pho} = 0,0778$, para condiciones de pH = 2,8, NPE-9 = 0,48 mM, $Fe^{+2} = 0,24$ mM y P = 0,96 mM.

6.5 Consumo de Agente Oxidante.

En la degradación foto-Fenton de contaminantes, es de cierta importancia económica evaluar el consumo de peróxido de hidrógeno durante el tratamiento. Con este objetivo, se define en primera instancia el “Consumo Específico Inicial de Agente Oxidante” ($\Upsilon_{H_2O_2/TOC}^0$).

$$\Upsilon_{H_2O_2/TOC}^0 = \frac{R_{H_2O_2}^0}{R_{TOC}^0} \quad (6.1)$$

En la **ecuación 6.1**, $R_{H_2O_2}^0 = \left. \frac{dC_{H_2O_2}}{dt} \right|_{t=0}$ y $R_{TOC}^0 = \left. \frac{dC_{TOC}}{dt} \right|_{t=0}$ representan la velocidad

inicial de consumo de agente oxidante y de mineralización del sistema, respectivamente.

Se presenta en la **Figura 6.3**, un gráfico de barras donde se expone el valor de $\Upsilon_{H_2O_2/TOC}^0$ obtenido para cada uno de ensayos realizados.

En primer lugar, se observa que para condiciones de pH = 5 y ambas temperaturas de trabajo (25 y 35 °C), el $\Upsilon_{H_2O_2/TOC}^0$ es considerablemente superior para el sistema sulfato férrico. En contraste, bajos valores de consumo son obtenidos empleando los complejos orgánicos.

Muy pocos estudios han sido informados en la literatura asociados a este consumo específico de agente oxidante. Para la degradación foto-Fenton (heterogénea) del ácido acético, Sanino y colab., 2013 reportaron un consumo específico de 5,5 mol HP / mol C,

obtenido luego de 4 hs de reacción, siendo la concentración del contaminante 0,021 M y empleando una concentración de agente oxidante de 0,083 M P.

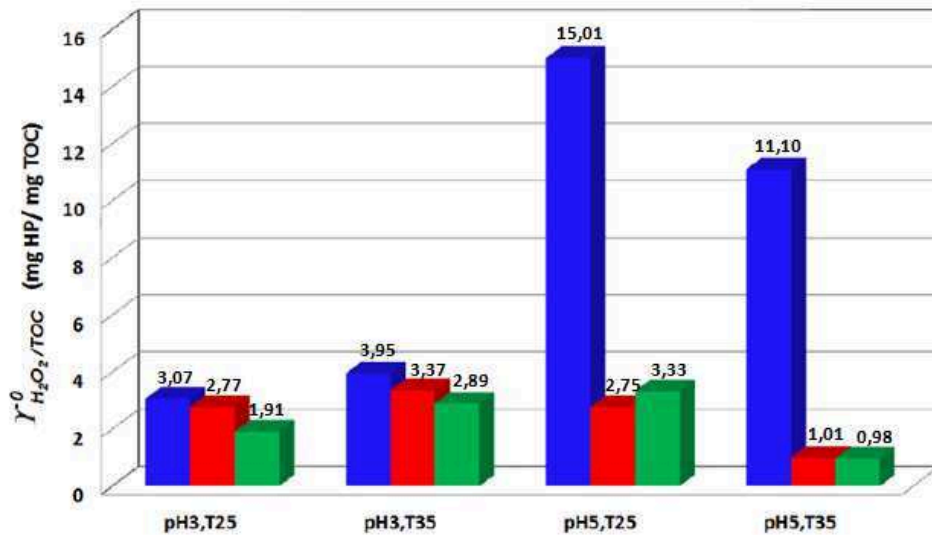


Figura 6.3. Consumo Específico Inicial de Agente Oxidante ($\Upsilon^0_{H_2O_2/TOC}$). Sulfato Férrico (■), Oxalato Férrico (■) y Citrato Férrico (■).

Es importante remarcar, que para condiciones de $pH = 5$, el peróxido puede descomponerse adicionalmente en agua y oxígeno mediante un mecanismo no radicalario a partir de los óxidos férricos generados durante la precipitación del hierro para pHs superiores a 3 (Kwan y colab., 2003; Ortiz de la Plata y colab., 2010).

Adicionalmente se computó el “Consumo Mínimo de Agente Oxidante necesario para alcanzar la Mineralización del Sistema” ($\Upsilon^{\min}_{H_2O_2/TOC}$).

$$\Upsilon^{\min}_{H_2O_2/TOC} = \frac{C_{H_2O_2}^0 - C_{H_2O_2}^{\min}}{C_{TOC}^0} \quad (6.2)$$

En la ecuación 6.2, $C_{H_2O_2}^{\min}$ representa la concentración de peróxido remanente en el sistema luego de haberse alcanzado la destrucción total de la fracción orgánica (TOC no detectable), siendo $C_{H_2O_2}^0$ y C_{TOC}^0 las concentraciones iniciales de HP y TOC.

Se presenta en la **Figura 6.4**, la influencia del pH y la temperatura de reacción sobre el valor de $\Upsilon_{H_2O_2/TOC}^{\min}$.

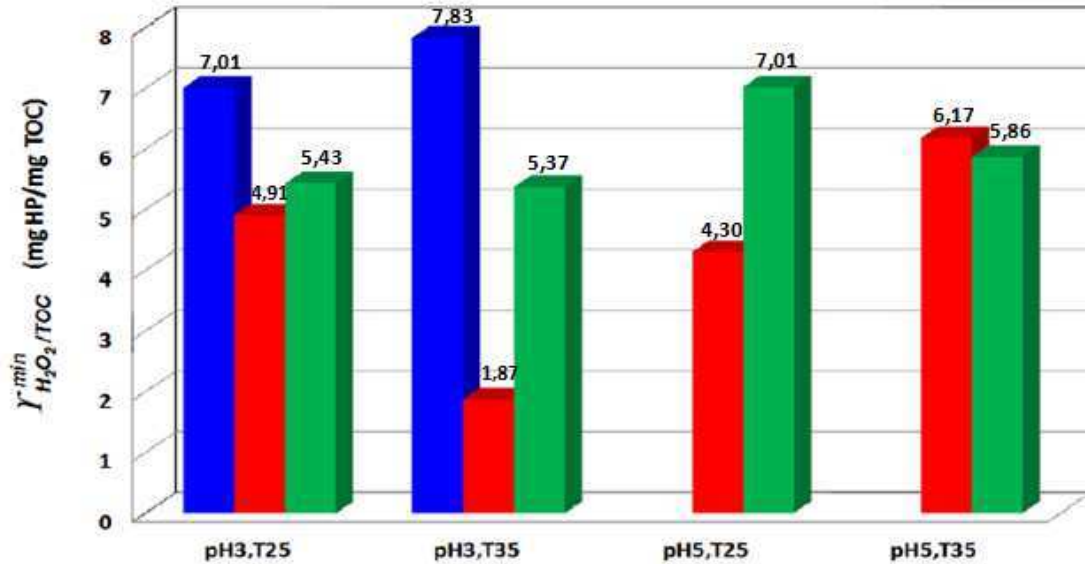


Figura 6.4. Consumo Mínimo de Agente Oxidante necesario para alcanzar la Mineralización del Sistema ($\Upsilon_{H_2O_2/TOC}^{\min}$). Sulfato Férrico (■), Oxalato Férrico (■) y Citrato Férrico (■).

Cabe resaltar, que para condiciones de pH = 5, la mineralización del sistema no es obtenida al emplear sulfato férrico como fuente de hierro para el proceso. Además, para condiciones de pH = 3 y T = 35 °C, y pH = 5 y T = 25°C, un consumo menor de agente oxidante es obtenido para el oxalato férrico. Para todas las condiciones de operación analizadas, el $\Upsilon_{H_2O_2/TOC}^{\min}$ alcanzado con el sistema oxalato férrico siempre fue igual o menor a los valores logrados empleando los demás complejos (sulfato y citrato).

Finalmente, un aspecto relevante a considerar, radica en el hecho de que el $\Upsilon_{H_2O_2/TOC}^{\min}$ obtenido para las condiciones tradicionales del proceso foto-Fenton, sulfato férrico, pH = 3 y T = 25°C, es considerablemente superior al valor alcanzado empleando oxalato férrico como fuente de hierro.

6.6 Conclusiones.

- Para el rango de longitudes de onda de interés (320 - 410 nm), se verificó que para condiciones de $\text{pH} = 5$ los coeficientes de absorción volumétricos del sistema sulfato férrico son despreciables. Por el contrario, para este valor de pH , $T = 25$ y 35 °C, los $\kappa_{T,350}$ fueron 0,157 y 0,148 cm^{-1} para el oxalato férrico, y 0,179 y 0,178 cm^{-1} para el citrato férrico, respectivamente. Luego, es importante remarcar la estabilización del hierro en solución, al emplear complejos orgánicos como ligandos, aún en condiciones de pH próximas a la neutralidad.
- Analizando los sistemas oxalato y citrato férrico, se alcanza la destrucción completa del herbicida luego de 90 min de reacción para condiciones de $\text{pH} = 5$ y $T = 25$ °C. Más aún, se logra la mineralización del sistema en tan sólo 180 min de reacción empleando citrato férrico como fuente de hierro para el proceso.
- En los tres sistemas analizados, las mayores velocidades de degradación y mineralización se alcanzan trabajando en condiciones de $\text{pH} = 3$ y $T = 35$ °C. Siendo éstas máximas para el citrato férrico, 2,273 $\text{mg 2,4-D L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y 0,485 $\text{mg TOC L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. En contraste, las menores velocidades de degradación y mineralización fueron obtenidas para el sistema sulfato férrico en condiciones de $\text{pH} = 5$, $T = 25$ y 35 °C. Para $T = 25$ °C, la velocidad de mineralización de este sistema fue 8 veces inferior a la alcanzada empleando citrato férrico.
- Operando con las condiciones tradicionales del proceso foto-Fenton ($\text{pH} = 3$ y $T = 25$ °C), se alcanzan similares eficiencias de degradación fotónicas y cuánticas en los tres sistemas analizados, siendo levemente superior la performance del oxalato férrico. Sin embargo, se observa un incremento superior al 50 % en los

valores de estas eficiencias elevando la temperatura de operación tan sólo 10 °C.

Por otro lado, incrementando el pH de operación, de 3 a 5, las eficiencias de mineralización decrecen para los tres sistemas analizados. Siendo aún importantes y próximas al 40 % cuando se emplea el oxalato o citrato, y prácticamente nulas para el sulfato férrico.

- Para condiciones de pH = 5 y ambas temperaturas de trabajo, el $\Upsilon_{H_2O_2/TOC}^0$ en el sistema sulfato férrico es 5 veces superior al obtenido empleando los complejos orgánicos. Sin embargo, para condiciones de pH = 3 y ambas temperaturas de reacción, este consumo de agente oxidante es similar en los tres sistemas evaluados. Además, y considerando todas las condiciones de operación, el $\Upsilon_{H_2O_2/TOC}^{\min}$ alcanzado para el oxalato férrico fue siempre igual o menor a los valores obtenidos empleando las otras dos fuentes de hierro analizadas.

Como resultado de los desarrollos presentados en el presente capítulo de tesis, se publicó el siguiente trabajo de investigación: *Conte L, Querini P, Albizzati E and Alfano O. "Photonic and quantum efficiencies for the homogeneous photo-Fenton degradation of herbicide 2,4-D using different iron complexes". Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 89: 1967-1974 (2014).*

Capítulo 7. Degradación foto-Fenton del Herbicida 2,4-D en medio acuoso para condiciones de pH próximas a la neutralidad.

A partir de los resultados presentados en el **Capítulo 6** de la presente tesis, se pudo comprobar la efectividad del proceso foto-Fenton en la degradación del herbicida 2,4-D para condiciones de pH=5, empleando como fuente de hierro al oxalato y citrato férrico. Luego, se pretende desarrollar y validar un estudio teórico y experimental asociado a la degradación foto-Fenton del herbicida 2,4-D empleando un reactor solar a escala planta piloto operando el sistema bajo condiciones de pH próximas a la neutralidad. Para esto se empleará como fuente de hierro el oxalato férrico. Este complejo, además de estabilizar el hierro en solución para condiciones de pH próximas a la neutralidad, presenta mayores coeficientes de absorción molar en la región UV-Visible si se los compara con los complejos acuosos monohidroxilado y dihidroxilado de Fe(III) presentes en el sistema Fenton tradicional (Malato y colab., 2009).

En una primera etapa del trabajo, se verificó un modelo cinético propuesto para la degradación foto-Fenton del herbicida. En este punto fue necesario considerar además las reacciones de equilibrio asociadas a las diversas especies de Fe(III) y Fe(II) presentes en el sistema de reacción. Se obtuvieron las expresiones de velocidad de reacción del ácido 2,4-D, 2,4-DCP, HP y del ion oxalato. Luego, a partir del modelo propuesto y los datos experimentales, se estimaron los parámetros cinéticos asociados aplicando un procedimiento de regresión no lineal.

Se estudió además, la influencia de variables tales como temperatura, relación de las concentraciones molares iniciales de $\text{H}_2\text{O}_2/2,4\text{-D}$ (R) y de Oxalato/ Fe^{+3} (Oxa/Fe), y el nivel de radiación, sobre la eficiencia del sistema (diseño experimental factorial de tres niveles). Posteriormente, el modelo validado se utilizó para evaluar las variaciones temporales de concentración de las especies reactivas empleando el reactor solar escala planta piloto. Aquí fue necesario resolver en forma simultánea los balances de materia y energía asociados, simulando además la radiación solar incidente (difusa y directa) sobre el reactor. Se obtuvo una correcta representación de las medidas experimentales con el modelo desarrollado.

Cabe mencionar, que para todos los ensayos realizados, la concentración estudiada del contaminante fue de 30 ppm 2,4-D. Esta concentración definida, corresponde al valor promedio que se obtendría en el efluente de enjuague, producido luego de lavar los envases del herbicida aplicando la técnica del triple lavado (CASAFE).

7.1 Diagramas de Especiación. Influencia de la relación molar Oxa/Fe y el pH de reacción sobre el comportamiento del sistema.

La utilización de sales férricas/ferrosas en la reacción foto-Fenton homogénea presenta, como principal limitación, el estrecho rango de pH para su aplicación ($2,5 < \text{pH} < 3,5$). Para pHs superiores a 3, el Fe(III) precipita en forma de hidróxidos, disminuyendo de esta manera la concentración del catalizador para la reacción homogénea (Pignatello y colab., 2006).

Con el objetivo de identificar las especies de hierro presentes en el sistema oxalato férrico, para las distintas condiciones de operación evaluadas, se empleó el software Visual MINTEQ v.s 3.0 (software libre, USEPA). Básicamente, dicho software analiza la distribución/especiación de las especies presentes en el sistema considerando los datos de las constantes de equilibrio presentes en su base de datos. Además, estos equilibrios termodinámicos se encuentran corregidos por variaciones de fuerza iónica (Davies) y temperatura (Van 't Hoff).

Para la condición de pH próxima a 5, la existente en un efluente en el cual se encuentra presente el 2,4-D (concentraciones en el rango de las 20 - 30 ppm), se evaluó el comportamiento del sistema para diferentes relaciones Oxa/Fe (**Figura 7.1**). Esto considerando que se pretende maximizar la fracción del complejo $\text{Fe}^{\text{(III)}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{-3}$. Cabe mencionar, que ésta especie presenta las mayores constantes de estabilidad para el sistema Hierro-Oxalato y máximas eficiencias de foto-reducción (mayores rendimientos cuánticos) (Souza y colab., 2014).

Se han reportado en bibliografía diversos trabajos asociados al estudio del proceso foto-Fenton empleando como fuente de catalizador el oxalato de hierro. En estos trabajos se han utilizado diversas relaciones Oxa/Fe. De Souza y colab. (2013) estudiaron la

degradación del glifosato empleando una relación Oxa/Fe = 4,18. Además, Lima Perini y colab. (2013) evaluaron la degradación del ciprofloxacín utilizando una relación Oxa/Fe = 3. Sin embargo, otros autores han empleado relaciones considerablemente mayores. Vedrene y colab. (2012) estudiaron la degradación de colorantes remanentes en los efluentes de teñido para una relación Oxa/Fe = 35. Más aún, Jeong y colab. (2005) cuantificaron la destrucción del 2,4-D empleando relaciones Oxa/Fe en el rango de 30 - 300. Se presenta en la **Tabla 7.1** un resumen con las principales reacciones de equilibrio consideradas en el sistema Hierro-Oxalato.

Tabla 7.1. Principales equilibrios de especiación. Sistema Hierro-Oxalato.

Equilibrio	Constante de Formación/Disociación
$Fe^{3+} + C_2O_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_1} Fe^{(III)}(C_2O_4)^+$	$K_1 = 2,51 \times 10^9 M^{-1}$ (Simunovic y colab., 2011) $K_1 = 5,89 \times 10^8 M^{-1}$ (Base de datos MINTEQ)
$Fe^{(III)}(C_2O_4)^+ + C_2O_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_2} Fe^{(III)}(C_2O_4)_2^-$	$K_2 = 6,31 \times 10^6 M^{-1}$ (Simunovic y colab., 2011) $K_2 = 3,31 \times 10^6 M^{-1}$ (Base de datos MINTEQ)
$Fe^{(III)}(C_2O_4)_2^- + C_2O_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_3} Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{3-}$	$K_3 = 3,80 \times 10^4 M^{-1}$ (Simunovic y colab., 2011) $K_3 = 2,75 \times 10^4 M^{-1}$ (Base de datos MINTEQ)
$H_2C_2O_4 \xrightleftharpoons{K_4} HC_2O_4^- + H^+$	$K_4 = 1,00 \times 10^{-2} M$ (Simunovic y colab., 2011) $K_4 = 1,00 \times 10^{-2} M$ (Base de datos MINTEQ)
$HC_2O_4^- \xrightleftharpoons{K_5} C_2O_4^{2-} + H^+$	$K_5 = 6,17 \times 10^{-5} M$ (Jeong y colab., 2005) $K_5 = 6,61 \times 10^{-5} M$ (Base de datos MINTEQ)
$Fe(H_2O)_6^{+3} \xrightleftharpoons{K_6} [Fe(H_2O)_5(OH)]^{+2} + H^+$	$K_6 = 6,30 \times 10^{-3} M$ (Malato y colab., 2009) $K_6 = 5,40 \times 10^{-3} M$ (Base de datos MINTEQ)
$[Fe(H_2O)_5(OH)]^{+2} \xrightleftharpoons{K_7} [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+ + H^+$	$K_7 = 3,20 \times 10^{-4} M$ (Malato y colab., 2009) $K_7 = 6,35 \times 10^{-4} M$ (Base de datos MINTEQ)
$[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+ \xrightleftharpoons{K_8} [Fe(H_2O)_3(OH)_3] + H^+$	$K_8 = 1,00 \times 10^{-6} M$ (Malato y colab., 2009) $K_8 = 1,25 \times 10^{-6} M$ (Base de datos MINTEQ)
$Fe^{2+} + C_2O_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_9} Fe^{(II)}(C_2O_4)$	$K_9 = 2,00 \times 10^5 M^{-1}$ (Simunovic y colab., 2011) $K_9 = 4,17 \times 10^4 M^{-1}$ (Base de datos MINTEQ)

En primer lugar, es importante destacar de la **Figura 7.1** que al no emplear el oxalato como ligando orgánico se observa una rápida disminución del hierro en solución para condiciones de pH levemente superiores a 4 (hecho que se comprobó experimentalmente). Alcanzándose la precipitación completa del hierro para condiciones de pH = 5 (**Figura 7.1.a**).

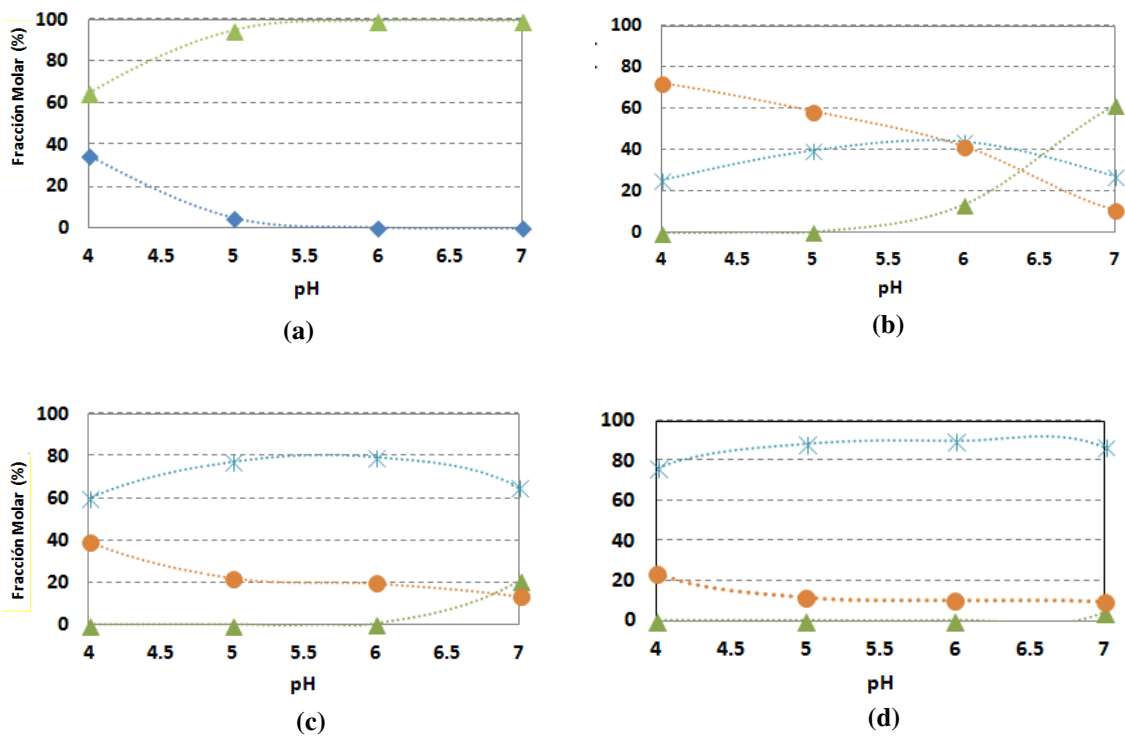


Figura 7.1. Diagramas de Especiación para el sistema Hierro-Oxalato en función del pH. (a) Sin Oxalato, (b) Relación Oxa/Fe = 3/1, (c) Relación Oxa/Fe = 6/1, y (d) Relación Oxa/Fe = 10/1. Condiciones: $\text{Fe}_{\text{total}} = 3 \text{ ppm}$ (0,054 mM); $\text{Oxa}_{\text{total}} = 0,161, 0,322 \text{ y } 0,537 \text{ mM}$ respectivamente; $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$. FeOH^{2+} (◆), $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ (▲), $\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ (●) y $\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{-3}$ (✱).

Sin embargo, al utilizar distintas, y crecientes, relaciones de Oxa/Fe, se obtiene una estabilización del hierro en solución aún para condiciones de pH próximas a la neutralidad. En condiciones de pH = 5 y una relación Oxa/Fe = 10/1 (**Figura 7.1.d**), se alcanza una fracción molar próxima al 90 % para la especie $\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{-3}$ la cual

presenta mayores coeficientes de absorción molar (Figura 7.2) empleando una relación Oxa/Fe = 10.

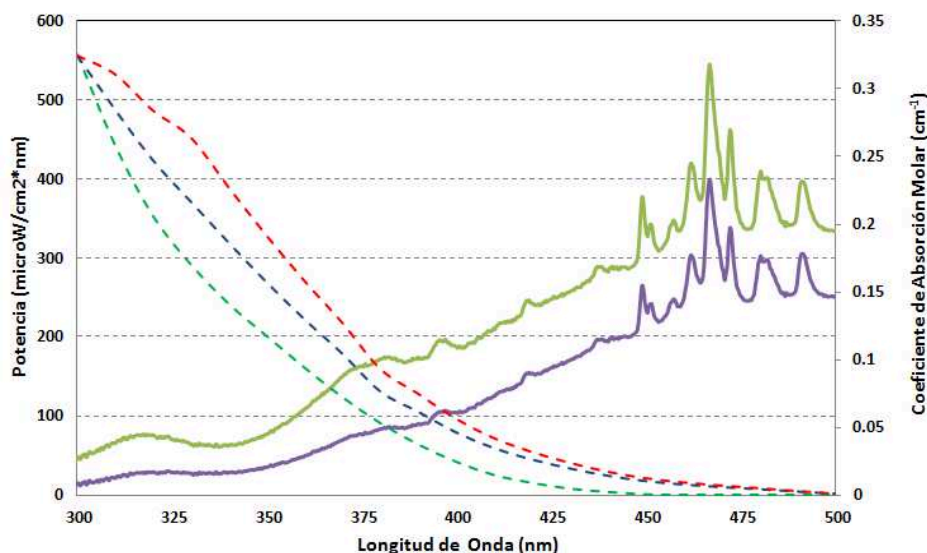


Figura 7.2. Coeficientes de Absorción Molar para el sistema Hierro-Oxalato empleando distintas relación de concentraciones molares iniciales Oxalato/Fe⁺³ en función de la longitud de onda (Eje derecho). (—) Relación Oxa/Fe = 10/1, (---) Relación Oxa/Fe = 6/1, y (---) Relación Oxa/Fe = 3/1. Eje izquierdo: potencia de salida del simulador solar acoplado a distintos filtros. (—) Filtro de Agua-Filtro de Aire AM0-Filtro de Aire AM 1.5 (F-1.5D), (—) Filtro de Agua-Filtro de Aire AM0-Filtro de Aire AM 1 (F-1D). Condiciones: pH = 5, T = 35°C.

Cabe aclarar, que con las combinaciones de filtros seleccionadas (F-1.5D y F-1D), se pretenden simular las condiciones atmosféricas que se encuentran frecuentemente sobre la ciudad de Santa Fe (31°39'S, 60°43'W, 25 m sobre nivel del mar), Argentina. Esto, considerando el período de máxima radiación incidente (mediodía), para un día claro de verano y condiciones de humedad relativa estándares (40 - 60 %).

Es importante destacar además, que durante el transcurso de la reacción irradiada el ferrioxalato (Fe^(III)(C₂O₄)₃⁻³) se foto-reducirá, con la consecuente oxidación de una fracción del ion oxalato a dióxido de carbono, y la reducción del Fe⁺³ a Fe⁺² mediante

una transferencia de carga del ligando al metal (Hislop y Bolton, 1999). Esta fracción del Fe^{+2} en solución (baja), también puede acomplejarse con el ion oxalato (**reacción de equilibrio 9, Tabla 7.1**), formando la especie $\text{Fe}^{\text{(II)}}(\text{C}_2\text{O}_4)$. Este complejo es altamente reactivo hacia el peróxido de hidrógeno, favoreciendo la formación de radicales hidroxilos (Jeong y colab., 2005).

Al mismo tiempo, se debe observar que el ion oxalato será oxidado por las diversas especies reactivas presentes en el sistema, por lo que se considera necesario trabajar con un “exceso” de oxalato (superior a la relación estequiométrica Oxa/Fe = 3). Luego, y considerando los resultados presentados en las **Figuras 7.1 y 7.2** es que se define una relación Oxa/Fe = 10 para el estudio del sistema. Al mismo tiempo, para esta relación seleccionada tendremos un margen “seguro” de operación sobre el pH ($5,5 < \text{pH} < 6,5$) sin precipitación del hierro (**Figura 7.1.d**), y una mayor proporción de la especie $\text{Fe}^{\text{(II)}}(\text{C}_2\text{O}_4)$ respecto al Fe^{+2} (72% versus 18% para un pH = 5).

7.2 Modelo Cinético.

Diversos estudios han sido publicados en literatura, asociados a los intermediarios de reacción presentes en la degradación foto-Fenton “tradicional” del 2,4-D empleando como catalizador distintas sales férricas/ferrosas de hierro (Sun y Pignatello, 1993a; Brillas y colab., 2000; Peller y colab., 2004; Yu y colab., 2006). En dichos trabajos, se reporta como principal intermediario de reacción al 2,4-DCP.

Sin embargo, el hecho de trabajar con ferrioxalato como fuente de catalizador incorpora una complejidad adicional al entendimiento del proceso. Aquí, será necesario evaluar el comportamiento químico (equilibrios de especiación), fotoquímico y de reactividad del

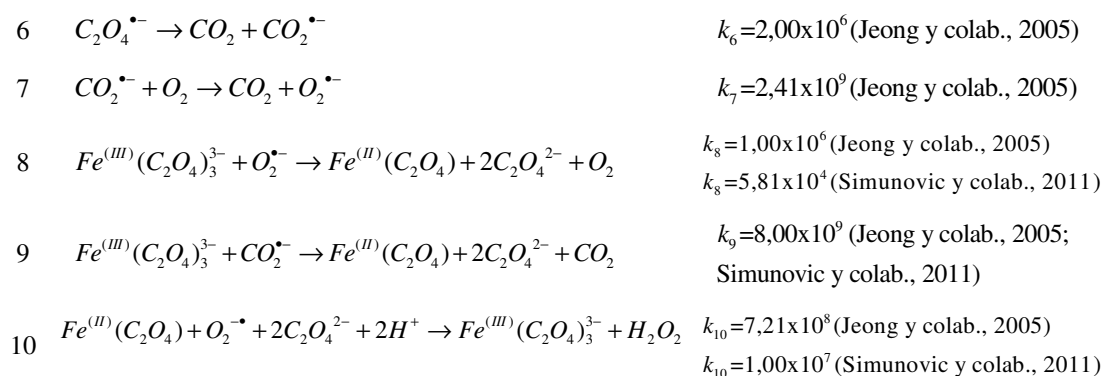
nuevo sistema (Balmer y colab., 1999; Hislop y Bolton 1999; Lee y colab., 2003b; Jeong y colab., 2005; Simunovic y colab., 2011).

A partir de la revisión bibliográfica informada en los párrafos anteriores, se propone un modelo cinético para la degradación Fenton y foto-Fenton del 2,4-D empleando como fuente de hierro el oxalato férrico (ver **Tabla 7.2**).

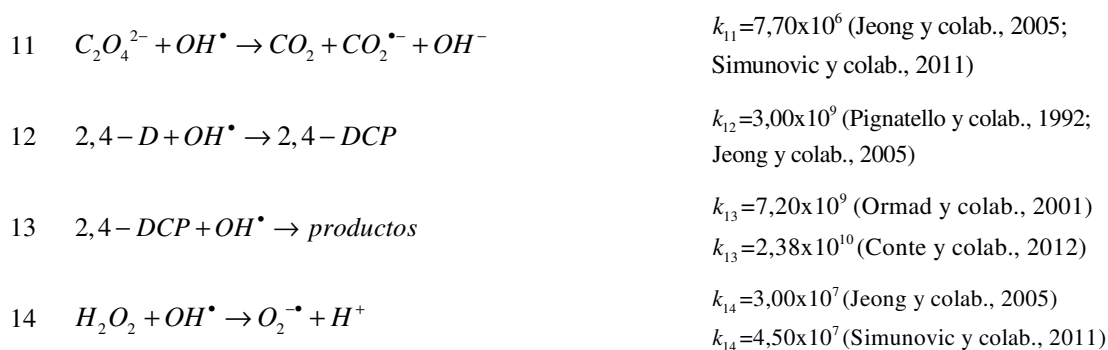
Tabla 7.2. Esquema de reacción para la degradación del 2,4-D en el sistema Hierro-Oxalato.

Nº	Etapa de Reacción	Constante Cinética ¹ (M ⁻¹ s ⁻¹)
<i>Reacciones de Iniciación (Irradiada)</i>		
0	$Fe^{(III)}(OH)^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + OH^{\bullet}$	$\Phi_{Fe(II),\lambda} = 0,14 \text{ molEins}^{-1}$ (Lee y colab., 2003b)
0*	$Fe^{(III)}(C_2O_4)^+ \xrightarrow{h\nu} Fe_T^{2+} + CO_2 + 0,5C_2O_4^{2-}$	$\Phi_{Fe(II),\lambda} = 0,21 \text{ molEins}^{-1}$ (Simunovic y colab., 2011)
0**	$Fe^{(III)}(C_2O_4)_2^- \xrightarrow{h\nu} Fe_T^{2+} + CO_2 + 1,5C_2O_4^{2-}$	$\Phi_{Fe(II),\lambda}^{**} = 1,20 - 1,26 \text{ molEins}^{-1}$ (Simunovic y colab., 2011)
0***	$Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{3-} \xrightarrow{h\nu} Fe_T^{2+} + CO_2 + 2,5C_2O_4^{2-}$	$\Phi_{Fe(II),\lambda}^{***} = 1,24 \text{ molEins}^{-1}$ (Hislop y Bolton, 1999)
		$\Phi_{Fe(II),\lambda}^{***} = 1,20 - 1,26 \text{ molEins}^{-1}$ (Simunovic y colab., 2011)
		$\Phi_{Oxa,\lambda}^{***} \approx 1$ (Lee y colab., 2003b)
<i>Reacciones de Propagación a partir del Peróxido de Hidrógeno</i>		
1	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\bullet} + OH^-$	$k_1 = 63$ (Jeong y colab., 2005) $k_1 = 76$ (Simunovic y colab., 2011)
2	$Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{3-} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{(II)}(C_2O_4) + 2C_2O_4^{2-} + OH^{\bullet} + OH^-$	k_2 (a estimar experimentalmente)
3	$Fe^{(II)}(C_2O_4) + H_2O_2 + 2C_2O_4^{2-} \rightarrow Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{3-} + OH^{\bullet} + OH^-$	$k_3 = 3,10 \times 10^4$ (Jeong y colab., 2005; Simunovic y colab., 2011)
4	$HO_2^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + OH^{\bullet}$	$k_4 = 3$ (Simunovic y colab., 2011)
5	$O_2^{\bullet-} + H_2O_2 \rightarrow OH^- + O_2 + OH^{\bullet}$	$k_5 = 1,30 \times 10^{-1}$ (Simunovic y colab., 2011)

Reacciones de Propagación a partir del Radical Oxalato ($C_2O_4^{\bullet-}$)



Reacciones de Consumo de los Radicales Hidroxilos (OH^{\bullet})



Reacciones de Terminación Radicalarias



¹ Los valores de las constantes cinéticas presentados fueron obtenidos para 25 °C.

En cuanto a las “*Reacciones de Iniciación*” propuestas en el mecanismo (**Tabla 7.2**), se han incluido sólo a modo de comparación todas las especies fotoactivas posibles de formarse en los sistemas Hierro-Oxalato. Esto, con el objetivo de acentuar la importancia en la especiación para el sistema analizado y remarcar la conveniencia de trabajar con un exceso de oxalato para favorecer la presencia de la especie $Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{\bullet-}$ (**sección 7.1**). En este punto es importante observar dos cuestiones:

- 1- La diferencia significativa en los valores de los rendimientos cuánticos asociados a la producción del ion ferroso para las distintas especies fotoactivas ($1,21 \text{ mol Einstein}^{-1} (Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{3-})$ vs $0,21 \text{ mol Einstein}^{-1} (Fe^{(III)}(OH)_3^{2+})$), y
- 2- valores de rendimientos cuánticos asociados a la producción del dióxido de carbono por oxidación directa del ion oxalato vía fotoquímica (Lee y colab., 2003b).

El hecho de obtener valores de rendimiento cuántico asociados a la producción del ion ferroso superiores a la unidad, está relacionado a la presencia de intermediarios radicalarios ($C_2O_4^{\bullet-}$, $CO_2^{\bullet-}$ y $O_2^{\bullet-}$) los cuales promueven la foto-reducción del $Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{-3}$ y $Fe^{(III)}(C_2O_4)_2^{-}$ (Hislop y Bolton, 1999).

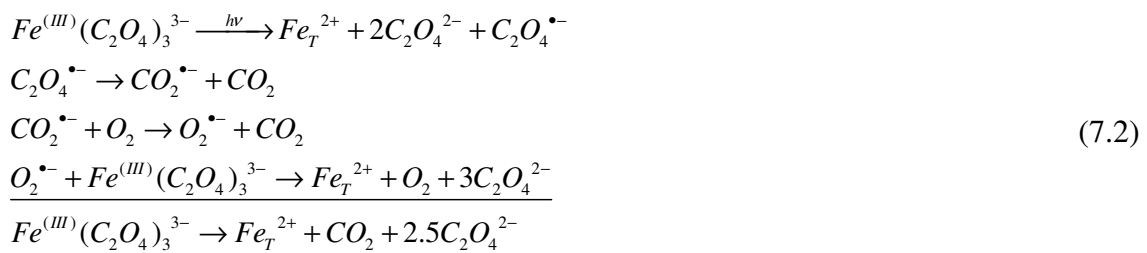
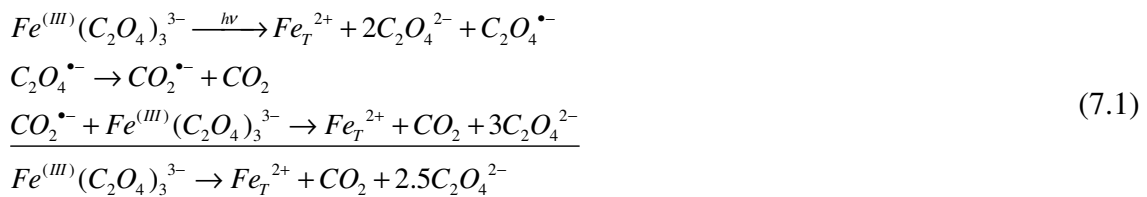
Luego, y considerando los resultados presentados en **sección 7.1**, es que se define para el sistema en análisis (relación Oxa/Fe = 10 y pH = 5) a la **reacción N° 0*****, **Tabla 7.2**, como la única etapa irradiada de importancia para el sistema. Siendo el $Fe_T^{2+} = Fe^{2+} + Fe^{(II)}(C_2O_4)$.

Al analizar las “*Reacciones de Propagación a partir del Peróxido de Hidrógeno*”, es importante destacar en primer lugar que el Fe^{+2} acomplejado ($Fe^{(II)}(C_2O_4)$) reacciona considerablemente más rápido con el peróxido de hidrogeno respecto al Fe^{+2} libre (k_3 es un 400 % superior a k_1). Para una relación Oxa/Fe = 10 y pH = 5, la proporción del $Fe^{(II)}(C_2O_4)$ es de un 72% respecto al 18% asociada al Fe^{+2} libre (Visual MINTEQ v.s 3.0). A partir de éstos comentarios, es que se define al $Fe^{(II)}(C_2O_4)$ como la única especie de Fe^{+2} presente en el sistema estudiado. Esto es, $Fe_T^{2+} \approx Fe^{(II)}(C_2O_4)$.

Además, para la condición de pH = 5 estudiada, la especie $O_2^{\bullet-}$ será predominante respecto del HO_2^{\bullet} ($HO_2^{\bullet} \xrightleftharpoons{pK=4.4} O_2^{\bullet-} + H^+$). Siendo además las **reacciones N° 4 y 5** despreciadas ya que se consideran muy lentas (Pignatello y colab., 2006).

En cuanto a las “*Reacciones de Propagación a partir del Radical Oxalato*”, diversos estudios de bibliografía han reportado dos alternativas de expansión posibles,

- 1- Influencia sobre la reducción del ferrioxalato (**reacciones N° 8 y 9**), con el consecuente incremento en el rendimiento cuántico asociado a la producción del ion ferroso (**ecuaciones 7.1 y 7.2**), alcanzándose valores de rendimiento superiores a la unidad (Hislop y Bolton, 1999; Lee y colab., 2003b; Jeong y colab., 2005; Pozdnyakov y colab., 2008 y Simunovic y colab., 2011).



- 2- Generación adicional de peróxido de hidrógeno (**reacción N° 10**). Con el objetivo de comprobar esta hipótesis, se realizaron en el laboratorio ensayos “irradiados” (empleando altos niveles de radiación, combinación de filtros F-1D) a distintas temperaturas (T = 25 y 50 °C), evaluando la formación del H_2O_2 para la relación adoptada Oxa/Fe = 10 y pH = 5. Para ninguna de las condiciones evaluadas se observó formación de peróxido de hidrógeno. Este hecho puede

estar asociado a las bajas concentraciones de ferrioxalato empleadas (Balmer y colab., 1999).

Por lo que, sólo se considerará la influencia de los radicales $C_2O_4^{\bullet-}$, $CO_2^{\bullet-}$ y $O_2^{\bullet-}$ en la reducción del $Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{3-}$.

Las reacciones asociadas al “Consumo de Radicales Hidroxilos” serán consideradas en su totalidad. Notar que se ha incluido sólo al 2,4-DCP como el principal intermediario de reacción. Además, es importante aclarar que para las condiciones de reacción empleadas (relación Oxa/Fe = 10 y pH = 5), el ión oxalato será la forma predominante en la cual se encuentre el “exceso” de ligando orgánico (**ecuaciones 7.3 y 7.4**).



Las “Reacciones de Terminación Radicalarias” son despreciables respecto a las reacciones de propagación. Adoptándose además, estado estacionario cinético para la especie radicalaria HO^{\bullet} (altamente reactiva).

A partir de las observaciones anteriores, se presenta en **Tabla 7.3** el mecanismo de reacción simplificado adoptado para el sistema en estudio,

Tabla 7.3. Esquema de reacción “simplificado” para la degradación del 2,4-D en el sistema Hierro-Oxalato.

Nº	Etapa de Reacción	Constante Cinética(M ⁻¹ s ⁻¹)
0	$Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{3-} \xrightarrow{h\nu} Fe^{(II)}(C_2O_4) + CO_2 + 1,5C_2O_4^{2-}$	$\Phi_{Fe^{(II)},\lambda}^{***} = 1,20-1,26 \text{ molEins}^{-1}$ (Simunovic y colab., 2011) $\Phi_{Oxa,\lambda}^{***} \approx 1$ (Lee y colab., 2003)
1	$Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{3-} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{(II)}(C_2O_4) + 2C_2O_4^{2-} + OH^\bullet + OH^-$	k_1 (a estimar experimentalmente)
2	$Fe^{(II)}(C_2O_4) + H_2O_2 + 2C_2O_4^{2-} \rightarrow Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{3-} + OH^\bullet + OH^-$	$k_2 = 3,10 \times 10^4$ (Jeong y colab., 2005; Simunovic y colab., 2011)
3	$H_2O_2 + OH^\bullet \rightarrow O_2^{\bullet-} + H^+$	$k_3 = 3,00 \times 10^7$ (Jeong y colab., 2005) $k_3 = 4,50 \times 10^7$ (Simunovic y colab., 2011)
4	$2,4-D + OH^\bullet \rightarrow 2,4-DCP$	$k_4 = 3,00 \times 10^9$ (Pignatello y colab., 1992; Jeong y colab., 2005)
5	$2,4-DCP + OH^\bullet \rightarrow \text{productos}$	$k_5 = 7,20 \times 10^9$ (Ormad y colab., 2001) $k_5 = 2,38 \times 10^{10}$ (Conte y colab., 2012)
6	$C_2O_4^{2-} + OH^\bullet \rightarrow 2CO_2 + OH^-$	$k_6 = 7,70 \times 10^6$ (Jeong y colab., 2005; Simunovic y colab., 2011)

A partir del mecanismo simplificado (Tabla 7.3), las expresiones de velocidad de reacción para las n especies reactivas ($n = 7$) pueden escribirse a partir de la siguiente representación matricial,

$$\mathbf{R}(x,t) = \mathbf{S} \cdot \mathbf{K}'(x,t) \quad (7.5)$$

Donde, $\mathbf{R}(x,t)$ es la matriz de velocidad de reacción para las n especies reactivas, \mathbf{S} la matriz de los coeficientes de reacción, y $\mathbf{K}'(x,t)$ la matriz de las velocidades de reacción asociada a cada etapa elemental descrita por la ley de acción de masas. Luego, la ecuación 7.5 puede ser escrita como,

$$\mathbf{R}(x,t) = \begin{bmatrix} R_{2,4-D}(x,t) \\ R_{2,4-DCP}(x,t) \\ R_{Fe^{(II)}(C_2O_4)}(x,t) \\ R_{Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{3-}}(x,t) \\ R_{HP}(x,t) \\ R_{OH^\bullet}(x,t) \\ R_{C_2O_4^{2-}}(x,t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ -1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k_1 C_{Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{3-}} C_{HP} \\ k_2 C_{Fe^{(II)}(C_2O_4)} C_{HP} \\ k_3 C_{OH^\bullet} C_{HP} \\ k_4 C_{OH^\bullet} C_{2,4-D} \\ k_5 C_{OH^\bullet} C_{2,4-DCP} \\ k_6 C_{OH^\bullet} C_{C_2O_4^{2-}} \\ \bar{\Phi}_{Fe^{(II)}(C_2O_4)} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x,t) \\ \bar{\Phi}_{C_2O_4^{2-}} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x,t) \end{bmatrix} \quad (7.6)$$

donde,

$$R_{Fe^{(II)}(C_2O_4)}(x,t) = -R_{Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{3-}}(x,t) \quad (7.7)$$

En la **ecuación 7.6**, $R_i(x,t)$ y C_i representan la expresión de velocidad de reacción y la concentración molar para cada una de las especies reactivas i ($i= 2,4-D, 2,4-DCP, Fe^{(II)}(C_2O_4), Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{3-}, HP, OH^\bullet, C_2O_4^{2-}$). Siendo $\bar{\Phi}_{Fe^{(II)}(C_2O_4)}$ y $\bar{\Phi}_{C_2O_4^{2-}}$ los rendimientos cuánticos totales asociados a la producción del ión ferroso y oxidación del ión oxalato, promediados para el rango de longitudes de onda de interés (300 - 500 nm). Además, $e_{\lambda}^a(x,t)$ representa la Velocidad Volumétrica Espectral de Absorción de Fotones (LVRPA).

Para obtener las expresiones matemáticas asociadas a la velocidad de reacción de cada una de las especies reactivas ($R_i(x,t)$), es necesario resolver la **ecuación 7.6**. Aquí, se adopta la condición de estado estacionario cinético para el OH^\bullet (especie radicalaria altamente reactiva),

$$R_{OH^\bullet}(x,t) = k_1 C_{Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{3-}} C_{HP} + k_2 C_{Fe^{(II)}(C_2O_4)} C_{HP} - k_3 C_{OH^\bullet} C_{HP} - k_4 C_{OH^\bullet} C_{2,4-D} - k_5 C_{OH^\bullet} C_{2,4-DCP} - k_6 C_{OH^\bullet} C_{C_2O_4^{2-}} = 0 \quad (7.8)$$

A partir de la **ecuación 7.8**,

$$C_{OH^\bullet} = \frac{k_1 C_{Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{3-}} C_{HP} + k_2 C_{Fe^{(II)}(C_2O_4)} C_{HP}}{k_3 C_{HP} + k_4 C_{2,4-D} + k_5 C_{2,4-DCP} + k_6 C_{C_2O_4^{2-}}} \quad (7.9)$$

Luego, reemplazando la **ecuación 7.9** en la **ecuación 7.6**, se obtienen las expresiones finales de velocidad de reacción para las especies reactivas cuantificadas experimentalmente,

$$\begin{bmatrix} R_{2,4-D}(x,t) \\ R_{2,4-DCP}(x,t) \\ R_{Fe^{(II)}(C_2O_4)}(x,t) \\ R_{Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{3-}}(x,t) \\ R_{HP}(x,t) \\ R_{C_2O_4^{2-}}(x,t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_{2,4-D}^T(t) \\ R_{2,4-DCP}^T(t) \\ R_{Fe^{(II)}(C_2O_4)}^T(t) \\ R_{Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{3-}}^T(t) \\ R_{HP}^T(t) \\ R_{C_2O_4^{2-}}^T(t) \end{bmatrix} + \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x,t) \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \bar{\Phi}_{Fe^{(II)}(C_2O_4)} \\ -\bar{\Phi}_{Fe^{(III)}(C_2O_4)} \\ 0 \\ -\bar{\Phi}_{C_2O_4^{2-}} \end{bmatrix} \quad (7.10)$$

Notar, que el primer término del lado derecho de **ecuación 7.10**, representa la velocidad de reacción térmica,

$$\begin{aligned}
 & \begin{bmatrix} R_{2,4-D}^T(t) \\ R_{2,4-DCP}^T(t) \\ R_{Fe^{(II)}(C_2O_4)}^T(t) \\ R_{Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{2-}}^T(t) \\ R_{HP}^T(t) \\ R_{C_2O_4^{2-}}^T(t) \end{bmatrix} = \\
 & \begin{bmatrix} -k_4 C_{2,4-D} \left[\frac{k_1 C_{Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{2-}} C_{HP} + k_2 C_{Fe^{(II)}(C_2O_4)} C_{HP}}{k_3 C_{HP} + k_4 C_{2,4-D} + k_5 C_{2,4-DCP} + k_6 C_{C_2O_4^{2-}}} \right] \\ (k_4 C_{2,4-D} - k_5 C_{2,4-DCP}) \left[\frac{k_1 C_{Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{2-}} C_{HP} + k_2 C_{Fe^{(II)}(C_2O_4)} C_{HP}}{k_3 C_{HP} + k_4 C_{2,4-D} + k_5 C_{2,4-DCP} + k_6 C_{C_2O_4^{2-}}} \right] \\ \left(k_1 C_{Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{2-}} C_{HP} - k_2 C_{Fe^{(II)}(C_2O_4)} C_{HP} \right) \\ \left(-k_1 C_{Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{2-}} C_{HP} + k_2 C_{Fe^{(II)}(C_2O_4)} C_{HP} \right) \\ -k_3 C_{HP} \left[\frac{k_1 C_{Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{2-}} C_{HP} + k_2 C_{Fe^{(II)}(C_2O_4)} C_{HP}}{k_3 C_{HP} + k_4 C_{2,4-D} + k_5 C_{2,4-DCP} + k_6 C_{C_2O_4^{2-}}} \right] - \left(k_1 C_{Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{2-}} C_{HP} + k_2 C_{Fe^{(II)}(C_2O_4)} C_{HP} \right) \\ -k_6 C_{C_2O_4^{2-}} \left[\frac{k_1 C_{Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{2-}} C_{HP} + k_2 C_{Fe^{(II)}(C_2O_4)} C_{HP}}{k_3 C_{HP} + k_4 C_{2,4-D} + k_5 C_{2,4-DCP} + k_6 C_{C_2O_4^{2-}}} \right] \end{bmatrix} \quad (7.11)
 \end{aligned}$$

Luego, la **ecuación 7.10**, puede ser escrita en forma matricial,

$$\mathbf{R}(x, t) = \mathbf{R}^T(t) + \mathbf{R}^{Irr}(x, t) \quad (7.12)$$

Donde $\mathbf{R}^{Irr}(x, t)$ representa la velocidad de reacción fotoquímica.

7.3 Reactor de Laboratorio.

7.3.1 Balance de Masa.

A partir del modelo cinético desarrollado, y considerando la **ecuación 3.10**, se obtiene la siguiente expresión general de balance de masa para cada una de las especies reactivas,

$$\frac{d}{dt} \mathbf{C}(t) = \frac{V_{nonirr}}{V} \mathbf{R}^T(t) + \frac{V_{irr}}{V} \mathbf{R}(x, t) \quad (7.13)$$

con la siguiente condición inicial,

$$\mathbf{C} = \mathbf{C}^0 \quad t = 0 \quad (7.14)$$

Notar además, que la expresión asociada al cálculo de la LVPRA viene dada por la **ecuación 3.19**.

Para las condiciones de operación empleadas en el presente capítulo de tesis (pH = 5 y utilización de ferrioxalato como fuente de hierro), se demostró que la especie $\text{Fe}^{(III)}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{-3}$, es la forma de hierro predominante en el sistema (**sección 7.1**). Luego,

$$\kappa_{T,\lambda}(t) = \sum_i \alpha_{i,\lambda} C_i(t) \cong \alpha_{\text{Fe}^{(III)}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{-3},\lambda} C_{\text{Fe}^{(III)}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{-3}}(t) \quad (7.15)$$

Los valores de la absorptividad molar de la especie $\text{Fe}^{(III)}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{-3}$ ($\alpha_{\text{Fe}^{(III)}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{-3},\lambda}$), son función de la longitud de onda y se obtuvieron experimentalmente (**Figura 7.2**).

A partir de las observaciones anteriores, se obtiene la siguiente expresión simplificada para el cálculo de la LVPRA,

$$\langle e^a(x,t) \rangle_{V_R} = \frac{q_W \sum_{\lambda} f_{\lambda} \left[1 - \exp\left(-\alpha_{Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{3-}, \lambda} C_{Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{3-}}(t) L_R\right) \right]}{L_R} \quad (7.16)$$

Considerando, el espectro de emisión de la lámpara empleada (Simulador Solar Oriel 9600), y el rango de longitudes de onda en el cual se presentan los mayores valores de $\alpha_{Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{3-}, \lambda}$, se define para el cálculo de la LVPR, $\lambda_{\min} = 300$ y $\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$.

7.3.2 Ensayos Experimentales. Diseño Factorial Experimental (3^k).

El dispositivo de reacción empleado, fue un reactor de placa plana con sección circular construido en vidrio boro silicato. El mismo se encuentra irradiado desde uno de los lados por un simulador solar marca ORIEL modelo 9600. El sistema incluye un tanque de almacenamiento, que está equipado con un sistema de muestreo, un termómetro y un pH-metro para medición del pH. Además, la configuración experimental presenta un intercambiador de calor conectado a un baño termostático para mantener constante la temperatura durante la reacción, y una bomba centrífuga para lograr un alto caudal de recirculación que asegure condiciones de mezcla completa.

Cada experimento comienza cuando las soluciones de 2,4-D (Merck, 99%) y oxalato férrico son agregadas al reactor. Para todos los casos, el pH del medio es ajustado a 5 con una solución concentrada de hidróxido de sodio (1 N). La temperatura del baño termostático se fija según la condición de trabajo, y la solución de peróxido de hidrógeno (Carlo Erba, ACS, 30% HP) es agregada al reactor. Aquí es donde se extrae la primera muestra del ensayo (tiempo de reacción 0). Luego, se desplaza el obturador y

se permite el paso de la radiación (esto cuando las condiciones del ensayo así lo requieran).

Las muestras para análisis de 2,4-D y 2,4-DCP son pre-tratadas con metanol para “congelar” la reacción. Las muestras para TOC son pre-tratadas con sulfito de sodio y posteriormente acondicionadas para evitar mediciones en medio alcalino. Por otra parte, la concentración de HP se analiza por medio de una técnica iodométrica modificada empleando un espectrofotómetro UV-Vis CARY 100 BIO a 350 nm. El análisis del Fe total fue llevado a cabo empleando un método colorimétrico con 1,10-fenantrolina a 510 nm (las muestras son pre-tratadas con ácido ascórbico).

Además, y con el objetivo de evaluar la toxicidad aguda del sistema durante el transcurso de la reacción, se empleó el analizador de toxicidad Microtox Model 500 (Strategic Diagnostic Inc.). Básicamente, el sistema permite cuantificar las variaciones de intensidad de luz (bioluminiscencia) emitida por la bacteria *Vibrio fischeri* al ser la misma expuesta a distintos estímulos (contaminantes). Para este ensayo, el pH de cada una de las muestras fue ajustado entre 6 - 8 y el peróxido de hidrógeno removido empleando catalasa (Fluka).

Es importante remarcar que no se observó conversión del herbicida por oxidación empleando sólo peróxido de hidrógeno. Más aún, tampoco se observó conversión empleando sólo radiación. Esto es concordante con las propiedades ópticas del 2,4-D (**Figura 1.1**, $\epsilon_{\max} = 245\text{nm}$) y el espectro de emisión del simulador solar acoplado a los distintos filtros empleados (**Figura 7.2**).

Mayores detalles del sistema de reacción utilizado y de las técnicas analíticas empleadas, se encuentran descriptos en el **Capítulo 2** de la presente tesis.

Un diseño experimental factorial de tres niveles se empleó para optimizar las condiciones de reacción (3^k). La influencia de la temperatura de operación y la concentración de agente oxidante, sobre la degradación del herbicida fue evaluada mediante el uso de superficies de respuestas (Montgomery, 2005). Como fuente de radiación se emplearon dos combinaciones de filtros distintas acopladas al simulador solar,

1. Filtro de Agua - Filtro de Masa de Aire AM 0 - Filtro de Masa de Aire AM 1.5D. Baja Radiación (F1.5D). $q_{w,F-1.5D} = 3,64 \times 10^{-8} \text{ Einstein cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.
2. Filtro de Agua - Filtro de Masa de Aire AM 0 - Filtro de Masa de Aire AM 1D. Alta Radiación (F1D). $q_{w,F-1D} = 6,58 \times 10^{-8} \text{ Einstein cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Los flujos netos de radiación sobre la ventana del reactor fueron determinados empleando un espectrómetro portátil USB2000, Ocean Optics ($\lambda_{\min} = 300$ y $\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$).

Con la elección de estas combinaciones de filtros, se pretende simular las condiciones atmosféricas y de radiación que se encuentran frecuentemente sobre la ciudad de Santa Fe, Argentina. Esto, considerando el período de máxima radiación incidente (mediodía), para un día claro de verano y condiciones de humedad relativa estándares (30 - 60 %)

Luego, y considerando tres niveles de operación para cada una de las variables independientes seleccionadas ($T = 25, 35$ y $50 \text{ }^\circ\text{C}$; y $R = 7, 28,5$ y 50), e incluyendo 3 réplicas de los puntos centrales para dar consistencia estadística al modelo matemático, se realizaron 12 experimentos para cada combinación de filtros empleada (**Tabla 7.4**). La conversión obtenida para el herbicida luego de 180 min de reacción ($X_{180}^{2,4-D}$) fue adoptada como el factor de respuesta.

Con el objetivo de evitar la precipitación del hierro, se evitó realizar ensayos empleando conjuntamente altas temperaturas y elevadas concentraciones de hierro (Sapieszko y colab., 1997, Farias y colab., 2009). También es importante destacar, que esta baja concentración de hierro empleada ($\text{Fe}^{+3} = 3 \text{ ppm}$), contempla la posibilidad de la descarga del efluente tratado a un curso de agua superficial (Res. 1089/82, Santa Fe) o de un post-tratamiento biológico sin la necesidad de un proceso de separación para el hierro en exceso.

En cuanto al rango de temperaturas seleccionado, el mismo considera el incremento de esta variable posible de alcanzar empleando el reactor solar escala planta piloto (Farias y colab., 2010). Cabe recordar que la concentración seleccionada del herbicida 2,4-D es de 30 ppm.

Tabla 7.4. Diseño factorial 3^k y porcentajes de conversión obtenidos para el 2,4-D luego de 180 min de reacción.

Ensayo	T (°C) ^a	R	X ₁₈₀ ^{2,4-D} b	
			F1.5D	F1D
1	35 (0)	7 (-1)	36,9	78,3
2	50 (+1)	50 (+1)	95,6	100
3	50 (+1)	7 (-1)	63,8	86
4	35 (0)	28,5 (0)	72,4	94,1
5	25 (-1)	50 (+1)	83,0	96,5
6	25 (-1)	28,5 (0)	73,0	92,6
7	50 (+1)	28,5 (0)	83,4	100
8	35 (0)	28,5 (0)	71,8	93,9
9	35 (0)	28,5 (0)	72,9	94,5
10	35 (0)	50 (+1)	84,8	100
11	25 (-1)	7 (-1)	16,4	53,7
12	35 (0)	28,5 (0)	70,0	94,8

^a El valor de T correspondiente al punto central del diseño fue 37,5°C, sin embargo por dificultades operativas el mismo fue definido para 35°C.

^b Outliers: F1.5D : #2, F1D :#5 y 11.

Es importante resaltar que todos los ensayos experimentales se realizaron en orden aleatorio para minimizar los efectos de los factores no controlados que pueden introducir un sesgo en las mediciones.

Luego, y considerando la discretización (-1, 0 y 1) adoptada para los tres niveles de operación seleccionados sobre cada una de las variables independientes definidas, es posible establecer un modelo de regresión que relaciona estos niveles con la respuesta cuantificada ($X_{180}^{2,4-D}$). Para esto se empleó la Metodología de Superficies de Respuesta (RSM), la cual se compone de un grupo de técnicas empíricas diseñadas para evaluar la relación entre los factores experimentales y la respuesta medida de acuerdo con uno o más criterios seleccionados (Montgomery, 2005; Myers y Montgomery, 2002). Luego, el comportamiento del sistema puede ser “representado” mediante una expresión del tipo cuadrática (**ecuación 7.17**),

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \varepsilon \quad (7.17)$$

Siendo, Y la respuesta (variable dependiente), X_1 y X_2 los factores evaluados (R y T , respectivamente), β_i los coeficientes del modelo y ε el error asociado a la regresión propuesta.

Se presentan en las **ecuaciones 7.18 y 7.19**, los modelos propuestos Q_1 y Q_2 para el ajuste de las $X_{180}^{2,4-D}$ obtenidas en cada una de las combinaciones de filtros empleadas (F1.5D y F1D, respectivamente). Los coeficientes de ambos modelos fueron estimados mediante una regresión múltiple y validados a partir del análisis de la varianza (ANOVA) considerando un intervalo de confianza del 95 %.

Modelo Q₁

$$X_{180}^{2,4-D} = -49.771 + 2.015T + 3.435R - 0.032T \times R - 0.020R^2 \quad (7.18)$$

Modelo Q₂

$$X_{180}^{2,4-D} = +48.163 + 0.628T + 1.641R - 0.012T \times R - 0.013R^2 \quad (7.19)$$

Cabe aclarar, que para la elaboración de éstos modelos, los datos experimentales que ejercían una influencia desproporcionada sobre las respuestas fueron despreciados (“outliers”) considerando el análisis de distancia de Cook (Myers y Montgomery, 2002).

Los resultados obtenidos para el test ANOVA son presentados en las **Tablas 7.5 y 7.6**.

Tabla 7.5. Test ANOVA, modelo cuadrático Q₁.

Factores	Estadísticos				
	SS ^a	df ^b	MS ^c	F	p ^d
Modelo	5175,43	4	1293,86	198,41	< 0,0001
<i>T</i>	1001,07	1	1001,07	153,51	< 0,0001
<i>R</i>	3380,35	1	3380,35	518,37	< 0,0001
<i>T</i> × <i>R</i>	295,81	1	295,81	45,36	0,0005
<i>R</i> ²	229,67	1	229,67	35,22	0,0010
Residuos	39,13	6	6,52		
Falta de Ajuste	34,32	3	11,44	7,14	0,0704
Error	4,81	3	1,6		
Total	5214,56	10			

^a Suma de cuadrados

^b Grados de libertad.

^c Media de Cuadrados.

^d Significativo para $p < 0,05$.

Tabla 7.6. Test ANOVA, modelo cuadrático Q₂.

Factores	Estadísticos				
	SS ^a	df ^b	MS ^c	F	p ^d
Modelo	415,17	4	103,79	183,50	< 0,0001
<i>T</i>	45,06	1	45,06	79,67	0,0003
<i>R</i>	288,58	1	288,58	510,19	< 0,0001
<i>T</i> × <i>R</i>	14,82	1	14,82	26,20	0,0037
<i>R</i> ²	68,09	1	68,09	120,39	0,0001
Residuos	2,83	5	0,57		
Falta de Ajuste	2,34	2	1,17	7,20	0,0716
Error	0,49	3	0,16		
Total	418,00	9			

^a Suma de cuadrados

^b Grados de libertad.

^c Media de cuadrados.

^d Significativo para $p < 0,05$.

A partir de los resultados presentados en las **Tablas 7.5 y 7.6** se concluye que ambos modelos propuestos **Q₁** y **Q₂** pueden ser definidos como significativos. Esto considerando los elevados valores obtenidos para parámetro estadístico *F* (198,41 y 183,50, respectivamente) y los bajos valores alcanzados para *p* (< 0,0001 para ambos modelos). Más aún, los términos **T**, **R**, **TxR** y **R²** de ambos modelos fueron considerados significativos ($p < 0,05$). Mientras que la falta de ajuste es no significativa para ambas regresiones ($p = 0,0704$, modelo **Q₁** y $p = 0,0716$, modelo **Q₂**). Cabe aclarar que el término **T²** propuesto en ambos modelos no fue considerado en la expresión final de los mismos (**ecuaciones 7.18 y 7.19**) por ser no significativo.

Cabe mencionar, que ambos ajustes presentaron una baja desviación estándar (2,55, modelo **Q₁** y 0,75, modelo **Q₂**), siendo satisfactorios los valores obtenidos para el **R²** y el **R²** ajustado (0,9925 y 0,9875, y 0,9932 y 0,9878, respectivamente).

Se presenta además en la **Figura 7.3** la muy buena correlación existente entre los resultados experimentales y las respuestas predichas por los modelos **Q₁** y **Q₂**.

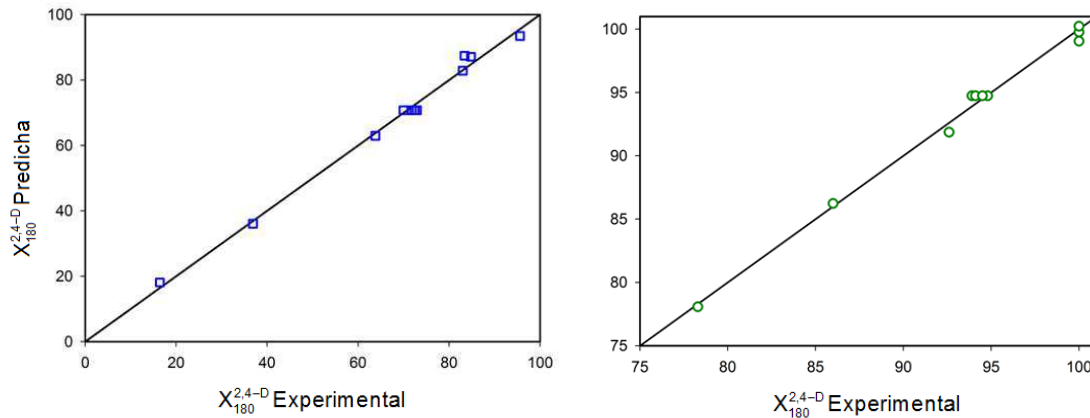


Figura 7.3. Conversiones de 2,4-D Predichas Vs Experimentales. Símbolos: Modelo Q₁ (□); Modelo Q₂ (○).

Se evaluó además la importancia y contribución de cada parámetro operacional sobre el comportamiento de ambos sistemas. Para el modelo **Q₁**, el parámetro de mayor significancia fue **R** ($F = 518,37$), seguido por **T** ($F = 153,41$) y en menor medida por la interacción **TxR** ($F = 46,36$) y **R²** ($F = 35,2$). Presentando el modelo **Q₂** un comportamiento disímil. Si bien el parámetro de mayor relevancia es **R** ($F = 510,19$), lo siguen **R²** ($F = 120,39$), **T** ($F = 79,67$) y por último la interacción **TxR** ($F = 26,20$).

Más aún, los símbolos (positivo/negativo) establecidos por los modelos (**ecuaciones 7.18 y 7.19**), presentan un significado físico coherente. Por ejemplo, el hecho de incrementar la temperatura de operación (coeficiente asociado al factor **T** positivo) favorece ciertamente el grado de conversión obtenido para el herbicida (Conte y colab., 2012). Por otro lado, el término **R²** presenta para ambos modelos un signo negativo, siendo este comportamiento representativo del efecto perjudicial (atrapador de radicales hidroxilos) asociado al hecho de trabajar con elevadas concentraciones de agente

oxidante (Pignatello y colab., 2006). Se presenta en la **Figura 7.4** la interacción **TxR** asociada a cada uno de los modelos evaluados.

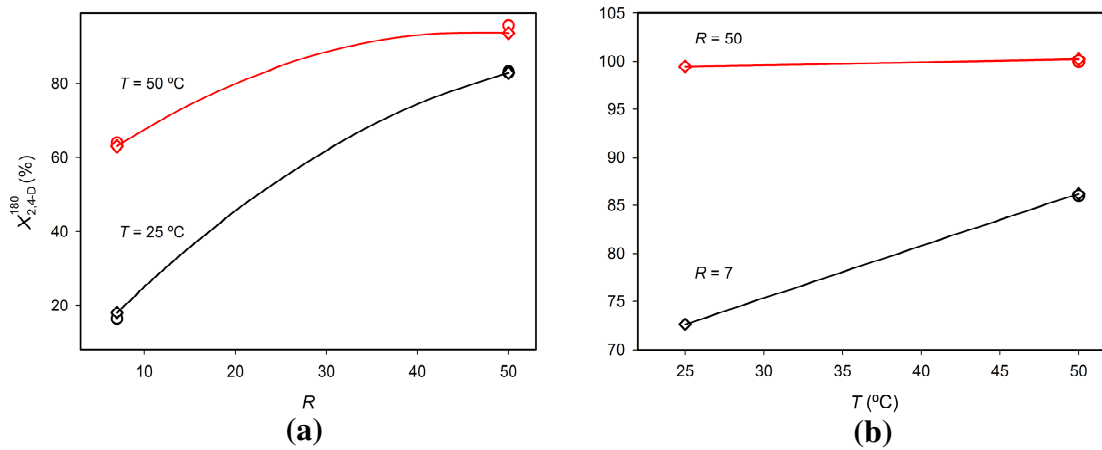


Figura 7.4. Interacciones TxR. (a) Modelo Q₁. (b) Modelo Q₂. Símbolos: Valores predichos (\diamond); valores experimentales (\circ).

Se observa en la **Figura 7.4.a** que para $T = 25\text{ °C}$, las conversiones obtenidas del herbicida se incrementan sustancialmente (la $X_{180}^{2,4-D}$ para $R = 50$ es un 450% superior a la $X_{180}^{2,4-D}$ para $R = 7$) a medida que operamos el sistema con mayores concentraciones de agente oxidante (mayores valores de R). Siendo este efecto considerablemente inferior para elevadas temperaturas (la $X_{180}^{2,4-D}$ para $R = 50$ es sólo un 150% superior a la $X_{180}^{2,4-D}$ para $R = 7$). Por lo que, el hecho de emplear menores concentraciones de agente oxidante puede compensarse trabajando con mayores temperaturas (modelo **Q₁**). En la **Figura 7.4.b** se observa que para elevadas concentraciones de peróxido de hidrógeno ($R = 50$), la $X_{180}^{2,4-D}$ es próxima al 100% en todo el rango de temperaturas de trabajo. Mientras que para $R = 7$, el incremento de la $X_{180}^{2,4-D}$ es próximo al 15% operando el sistema con $T = 50\text{ °C}$.

Se presenta en la **Figura 7.5** una representación 3-D asociada al comportamiento de los modelos ajustados (superficies), indicando los resultados experimentales obtenidos (puntos).

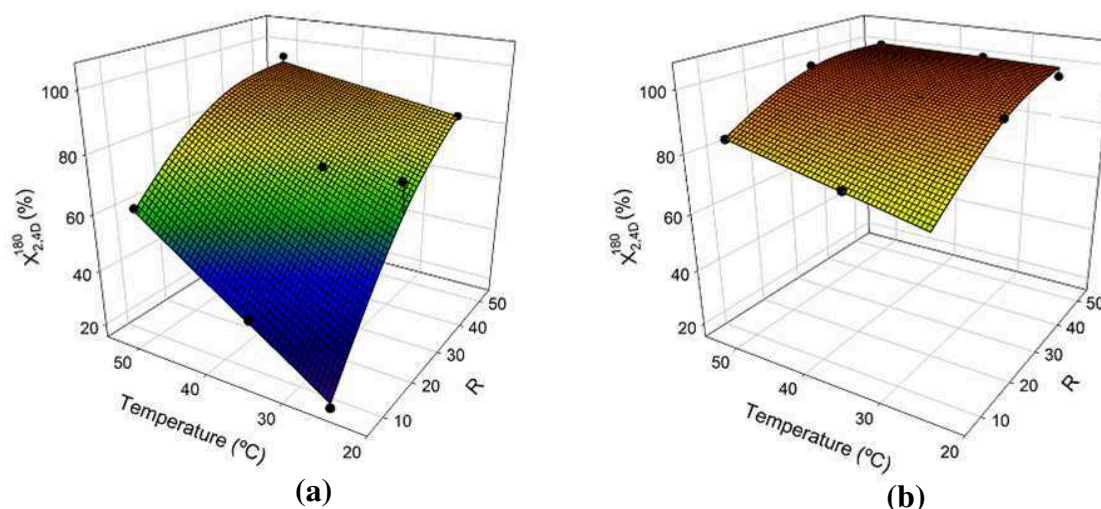


Figura 7.5. Conversiones del 2,4-D obtenidas para 180 min de reacción, en función de la temperatura de reacción y la concentración de agente oxidante. Valores predichos (superficies) y experimentales (puntos). (a) Modelo Q₁. (b) Modelo Q₂.

De la **Figura 7.5** puede concluirse que la influencia de los factores **R** y **T** sobre el sistema operado con baja radiación (F1.5D), es considerablemente mayor a la observada para condiciones de alta radiación (F1D). Sin embargo, la $X_{180}^{2,4-D}$ obtenida es superior para estas condiciones de alta radiación, sobre todo el rango de condiciones evaluadas. Por ejemplo, para condiciones de baja radiación (F1.5D), la máxima $X_{180}^{2,4-D}$ alcanzada es del 95,6 % (**Ensayo N2, Tabla 7.4**). Mientras que, se alcanzan $X_{180}^{2,4-D}$ próximas al 100% para los **Ensayos N2, N7 y N10** operando el sistema con la combinación de filtros F-1D. Más aún para este sistema, la menor $X_{180}^{2,4-D}$ es del 53,7 % empleando la mínima (estequiométrica) dosis de agente oxidante ($R = 7$) y $T = 25$ °C. Mientras que para estas

mismas condiciones la $X_{180}^{2,4-D}$ es sólo del 16,4 % (327 % menor) empleando la combinación de filtros F1.5D.

Es importante remarcar, que las conclusiones obtenidas a partir de las **Figuras 7.4 y 7.5** consideran sólo el set de ensayos experimentales definidos en **Tabla 7.4**. Por lo que, para obtener mayores detalles del comportamiento del sistema, podría ser necesario incrementar los niveles de operación en cada una de las variables independientes seleccionadas.

A partir de los modelos propuestos, se estimaron las condiciones de operación óptimas (dentro del rango de valores predefinidos) que maximicen la $X_{180}^{2,4-D}$. Luego, el modelo **Q₁** predice una $X_{180}^{2,4-D}$ máxima del 93,75% para condiciones de T = 50 °C, R = 46,3. Mientras que para el modelo **Q₂**, las condiciones que maximizan la conversión del herbicida ($X_{180}^{2,4-D} \approx 100\%$) son T = 41,53 °C y R = 41,46.

Con el objetivo de verificar estas conversiones máximas, se realizaron ensayos experimentales para las condiciones de operación óptimas estimadas. Considerando, que durante la reacción de degradación del herbicida se generan diversos intermediarios orgánicos, se cuantificó además el porcentaje de inhibición (5 min de incubación) asociado a la toxicidad de la muestra evaluada (**Figura 7.6**).

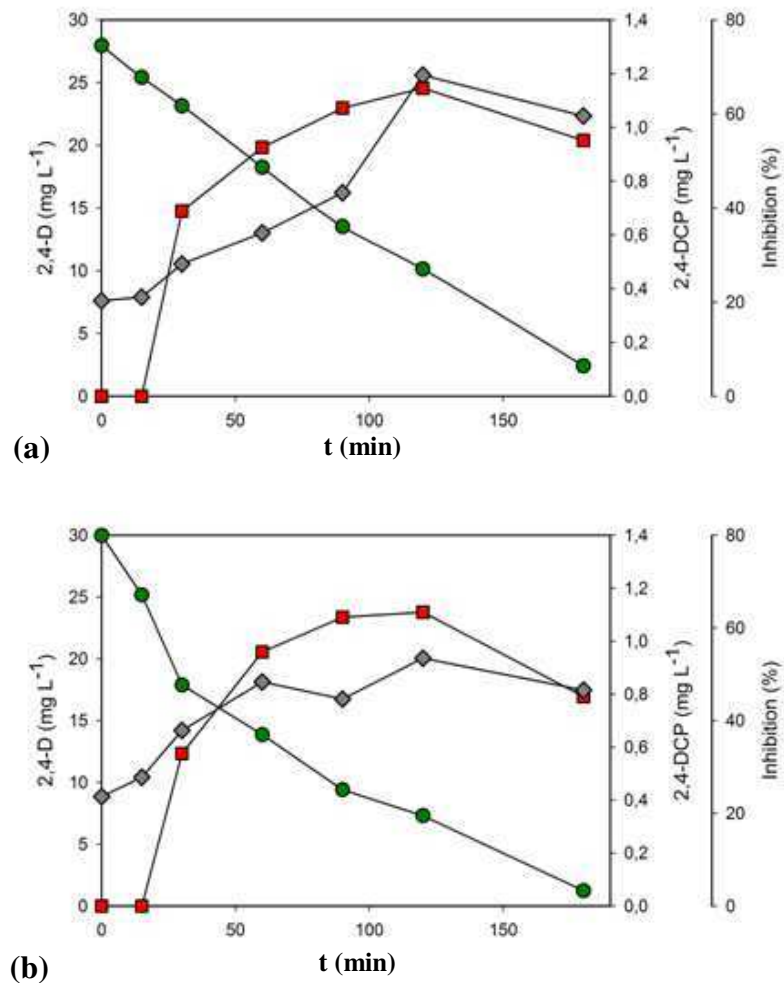


Figura 7.6. Concentraciones experimentales en función del tiempo para las condiciones óptimas de operación definidas, (a) F1.5D, (b) F1D. Símbolos: 2,4-D (●), 2,4-DCP (■) y porcentaje de inhibición (◆).

En primer lugar, cabe destacar que las $X_{180}^{2,4-D}$ obtenidas experimentalmente, para las condiciones de operación óptimas, 91,35% (F1.5D) y 95,86 % (F1.D) son próximas a las predichas por los modelos, 93,75 y 100,00 %, respectivamente.

En cuanto al porcentaje de inhibición, se observa que inicialmente este parámetro es similar para ambos sistemas (20,3 y 23,6 %, para F1.5D y F1D, respectivamente).

Ensayos previos (blancos de toxicidad) empleando 30 ppm 2,4-D produjeron un 15,0 % de inhibición. Más aún, la solución de ferrioxalato (relación Oxa/Fe = 10/1) presentó un

6,5 % de inhibición. Por lo que la toxicidad inicial observada en ambos sistemas se puede atribuir a estos compuestos (toxicidad de base).

Se observó además, la estrecha relación existentes en el sistema al comparar las evoluciones temporales del 2,4-DCP y el porcentaje de inhibición. Para 30 min de reacción, la toxicidad del sistema se incrementa radicalmente, siendo esto asociado a la aparición del intermediario en el medio. Más aún, el máximo porcentaje de inhibición observado se alcanza para 120 min de reacción, siendo máxima la concentración del 2,4-DCP para este tiempo.

Sin embargo, aunque la degradación del herbicida sea próxima al 100 % luego de 180 min de reacción, se observó una toxicidad residual importante, siendo del 60 y 47 % para los sistemas F1.5D y F1D, respectivamente. Esto se atribuye a que los intermediarios de reacción generados, son considerablemente más tóxicos que el herbicida. Se identificaron de bibliografía, los valores de EC_{50} (concentración de la especie evaluada que produce un 50% de inhibición) asociados al 2,4-D ($EC_{50} = 59 \text{ mg L}^{-1}$, Zona y Solar, 2003) y al 2,4-DCP ($EC_{50} = 1,2 - 6,1 \text{ mg L}^{-1}$, Kaiser y Palabrica, 1991). Considerando estos valores de EC_{50} se observa en primer lugar una marcada mayor toxicidad del 2,4-DCP respecto del 2,4-D. Sin embargo, los porcentajes de inhibición obtenidos experimentalmente ($t = 180 \text{ min}$) son mayores a los asociados únicamente al 2,4-DCP. Por lo que, la formación de otros intermediarios de reacción (por ejemplo, quinonas, hidroquinonas y fenoles) deberá ser evaluada.

7.3.3 Estimación de Parámetros Cinéticos.

Con el objetivo de minimizar las diferencias entre las concentraciones del 2,4-D, 2,4-DCP, HP y $C_2O_4^{2-}$ predichas por el modelo teórico (sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias definidas por las **ecuaciones 7.13 y 7.14**) y los datos experimentales, se realizó un procedimiento de optimización multiparamétrico no lineal.

Se aplicó un algoritmo de optimización no lineal, Newton Gauss-Marquardt, para estimar los parámetros de Arrhenius, factor pre-exponencial y energía de activación (Conte y colab., 2012). Aquí es importante destacar, que para las **Reacciones N0, N2, N3, N4, N5 y N6** se ha adoptado para la optimización el valor (o rango de valores publicados) de la constante cinética/rendimiento obtenido de bibliografía.

En cuanto a la influencia de la temperatura sobre el sistema, un aumento de su valor incrementa la velocidad de las reacciones térmicas (Pignatello y colab., 2006). Sin embargo, tal efecto, es de mucha mayor importancia en las reacciones lentas a bajas temperaturas (mayores energías de activación). Para el esquema de reacción propuesto (ver **Tabla 7.3**), la **Reacción N1**, presenta la mayor dependencia con la temperatura de operación (Lee y colab., 2003a; Lee y colab., 2004).

Es importante aclarar, que para evitar la alta correlación entre los factores pre-exponenciales y las energías de activación, y reducir además el esfuerzo de cálculo, se realizó una re-parametrización de la ecuación de Arrhenius y se definió una temperatura de referencia, $T_{ref} = 298 \text{ °K}$ (Farias y colab., 2009, Schwaab y colab., 2007).

Luego, a partir de las consideraciones anteriores,

$$k_1 = \exp \left[A_1 + B_1 \left(\frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (7.20)$$

Siendo,

$$A_1 = \ln(k_{ref,1}) = \ln(k_{\infty,1}) - \frac{E_1}{\mathfrak{R}T_{ref}} \quad (7.21)$$

$$B_1 = \frac{E_1}{\mathfrak{R}T_{ref}} \quad (7.22)$$

Donde, $k_{ref,1}$ es la constante cinética de la **Reacción N1** asociada a la temperatura de referencia, E_1 la energía de activación, y \mathfrak{R} la constante universal de gases ideales.

En consecuencia, la ecuación de Arrhenius se introdujo en la expresión de velocidad asociada a la **Reacción 1** del mecanismo propuesto, y todos los parámetros cinéticos se estimaron/optimizaron de forma simultánea mediante el uso del conjunto completo de datos experimentales (ver **Tabla 7.7**).

Tabla 7.7. Parámetros Cinéticos Estimados/Optimizados.

Parámetros Cinéticos		
A_1	-2,76	-
B_1	4,37	-
k_2	$3,10 \times 10^4$	$M^{-1} s^{-1}$
k_3	$3,76 \times 10^7$	$M^{-1} s^{-1}$
k_4	$3,00 \times 10^9$	$M^{-1} s^{-1}$
k_5	$2,38 \times 10^{10}$	$M^{-1} s^{-1}$
k_6	$7,70 \times 10^6$	$M^{-1} s^{-1}$
$\overline{\Phi}_{Fe^{(II)}(C_2O_4)}$	1,21	$mol\ Einstein^{-1}$
$\overline{\Phi}_{C_2O_4^{2-}}$	1,05	$mol\ Einstein^{-1}$

Es importante destacar, que al momento de realizar la estimación/optimización de los parámetros cinéticos, los valores asociados a las constantes k_2 , k_4 y k_6 fueron definidos en base al valor de bibliografía y no estimados. Mientras que, los parámetros k_3 , k_5 , $\overline{\Phi}_{Fe^{(II)}(C_2O_4)}$ y $\overline{\Phi}_{C_2O_4^{2-}}$ fueron optimizados considerando los rangos de referencia identificados en bibliografía (Tabla 7.3).

Se presenta en la Figura 7.7 un gráfico comparativo de las concentraciones teóricas y sus respectivas concentraciones experimentales obtenidas para las distintas condiciones de operación y tiempos de reacción.

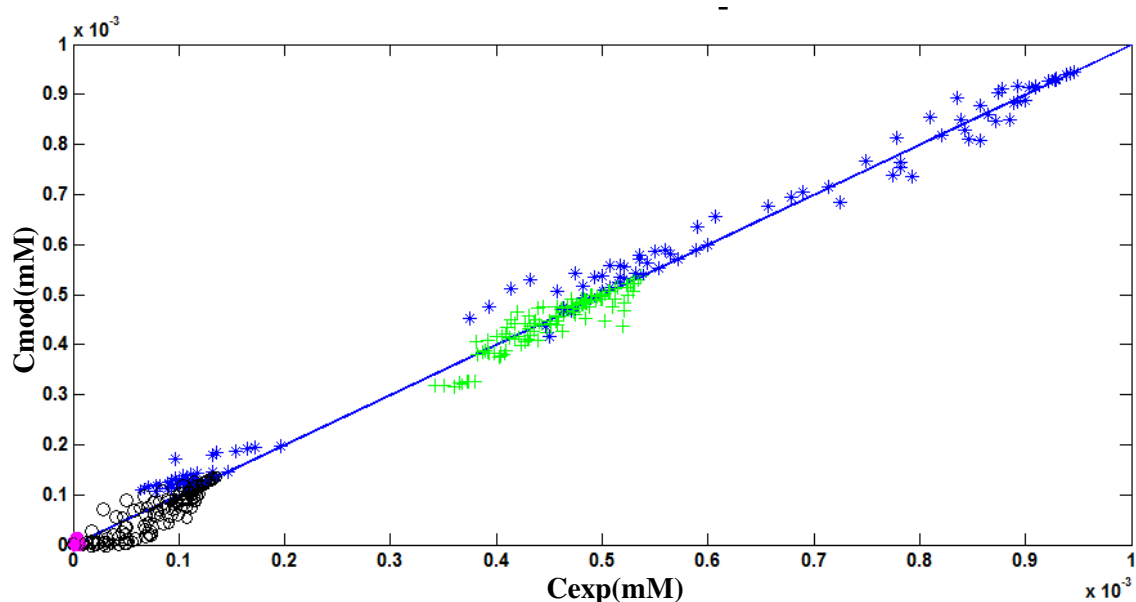


Figura 7.7. Concentraciones predichas (Cmod) respecto a sus correspondientes valores experimentales (Cexp). Símbolos: 2,4-D (\circ), 2,4-DCP (\diamond), HP ($*$) y $C_2O_4^{2-}$ ($+$).

La diferencia entre las concentraciones de las especies reactivas experimentales y las obtenidas con el modelo propuesto, fueron evaluadas a partir de la raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE), obteniéndose para el 2,4-D, 2,4-DCP, HP y $C_2O_4^{2-}$, $1,21 \times 10^{-2}$ mM, $5,45 \times 10^{-3}$ mM, $2,86 \times 10^{-1}$ mM y $2,65 \times 10^{-2}$ mM, respectivamente.

En la **Figura 7.8**, se presentan las evoluciones temporales predichas y experimentales asociadas a las especies reaccionantes operando el sistema con una alta concentración de agente oxidante ($R = 50$). Para el 2,4-D, HP y $C_2O_4^{2-}$ se muestran las concentraciones relativas respecto a su concentración inicial, mientras que para el 2,4-DCP respecto a la concentración inicial del contaminante (2,4-D).

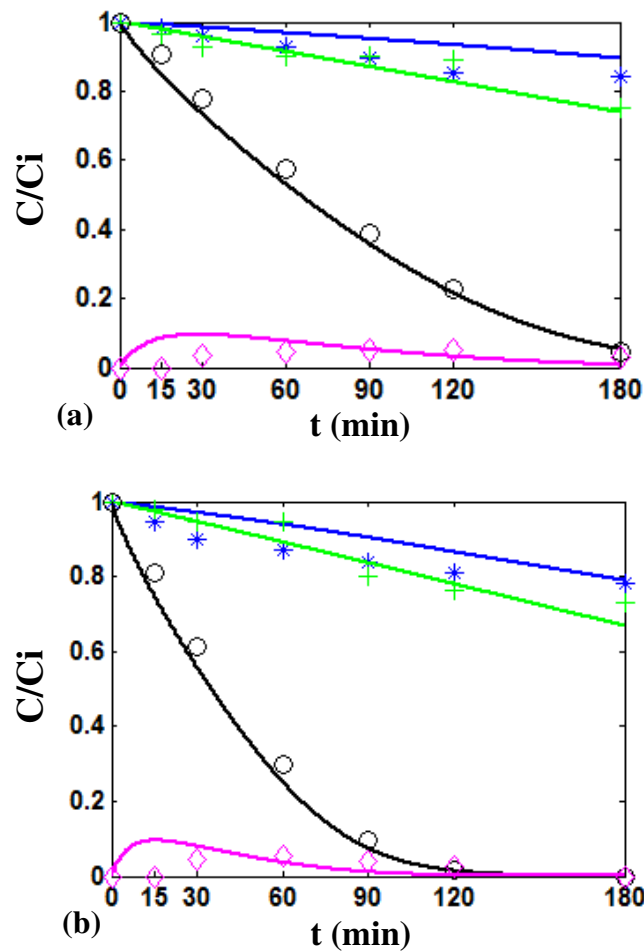


Figura 7.8. Concentraciones predichas (línea continua) y experimentales (símbolos) en función del tiempo, para $C_{2,4-D}^0 = 0,13mM$; $C_{HP}^0 = 6,5mM$ ($R = 50$); $C_{C_2O_4^{2-}}^0 = 0,54mM$ y $C_{Fe^{3+}}^0 = 0,054mM$. (a) F1.5D, T = 50°C, (b) F1D, T = 50°C. Símbolos: 2,4-D (○), 2,4-DCP (◇), HP (+) y $C_2O_4^{2-}$ (*).

En primer lugar es importante destacar que para las condiciones de la **Figura 7.8** se observaron las máximas velocidades de descomposición del herbicida (reactor de laboratorio) asociadas a los dos niveles de radiación empleados.

Para las condiciones de la **Figura 7.8.a**, la $X_{180}^{2,4-D}$ fue del 95,6%. Mientras que operando el sistema con un alto nivel de radiación, la conversión del 2,4-D fue próxima al 100% en tan sólo 120 min de reacción (**Figura 7.8.b**). Más aún, esta es la única condición de operación (considerando el conjunto de ensayos completo, **Tabla 7.4**) para la cual se alcanzó la destrucción completa del principal intermediario de reacción (2,4-DCP).

7.4 Reactor Solar Escala Planta Piloto.

7.4.1 Modelado del dispositivo experimental.

El modelo cinético desarrollado y validado (**Secciones 7.2 y 7.3**), se utilizó para simular las variaciones temporales de las concentraciones de las especies reactivas en el reactor solar. Aquí fue necesario resolver en forma simultánea los balances de materia (**ecuaciones 3.10-3.11**) y energía (**ecuaciones 3.40-3.41**). Además, y con el objetivo de cuantificar la Velocidad Volumétrica Local de Absorción de Fotones asociada al reactor solar (**ecuaciones 3.25-3.34**), se modeló la radiación incidente (difusa y directa) sobre el reactor, aplicando el código computacional SMARTS2. Considerándose nuevamente, como única especie absorbente de radiación al $\text{Fe}^{\text{(III)}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{-3}$ (**Sección 7.1**).

7.4.2 *Ensayos Experimentales.*

El dispositivo de reacción, consiste de un reactor de placa plana aislado dentro de un sistema con reciclo. El reactor propiamente dicho, presenta dos zonas de circulación para el fluido divididas por una placa opaca, y una ventana de acrílico que permite el ingreso de la radiación solar. De esta forma se pretende aprovechar en forma conjunta la radiación UV/Visible e IR.

En cuanto al procedimiento experimental, antes de comenzar cada ensayo, se deben fijar los parámetros asociados al sistema de adquisición de datos. Básicamente, se definen las variables a monitorear (temperatura, radiación UV y Total, y pH) y el intervalo de tiempo requerido para la lectura de los datos. En cuanto al reactor, se cubre en primera instancia la ventana del mismo mediante una lámina opaca con el objetivo de evitar el ingreso de radiación. Luego, las soluciones de 2,4-D (Merck, 99%) y oxalato férrico son agregadas al reactor. Para todos los casos, el pH del medio es ajustado a 5 con una solución concentrada de hidróxido de sodio (1 N). Rápidamente, se agrega la solución de peróxido de hidrogeno al tanque y se toma la muestra cero del ensayo. Posteriormente, se remueve la cobertura del reactor y se da comienzo a la reacción.

Mayores detalles del sistema de reacción utilizado y de las técnicas analíticas empleadas, se encuentran descriptos en el **Capítulo 2** de la presente tesis.

En la **Tabla 7.8**, se presenta un resumen de los ensayos experimentales irradiados, realizados con el objetivo de evaluar la degradación del 2,4-D. Además se exponen las conversiones del herbicida ($t = 30$ y 60 min) y los niveles de mineralización alcanzados ($t = 120$ min). Para todos los ensayos realizados, la concentración seleccionada del herbicida 2,4-D fue de 30 ppm y la relación Oxa/Fe=10. Siendo además la concentración inicial de hierro empleada 3 ppm.

Tabla 7.8. Conversiones de 2,4-D obtenidas para distintas condiciones experimentales empleando el reactor solar*.

Nº	R	$X_{2,4-D}^{30}$ (%)	$X_{2,4-D}^{60}$ (%)	X_{TOC}^{120} (%)
1	7	79,7	98,8	51,6
2	28,5	77,6	100	73,8
3	50	57,3	91,5	62,7

* El horario de inicio para los ensayos experimentales fue 12,0 LST

En primer lugar es importante destacar que las conversiones obtenidas para el herbicida son próximas al 100 % en tan sólo 60 min de reacción para los tres sistemas analizados. Mientras que los niveles de mineralización luego de 120 min de reacción presentan un máximo de sólo el 73,8 % para condiciones de R = 28,5. En este punto se considera oportuno destacar, que para el proceso en estudio, la mineralización total del sistema no es deseada. Esto considerando que implicaría la destrucción completa del complejo ferrioxalato, lo cual limitaría la efectividad del proceso por la precipitación consecuente del hierro. Sin embargo, se pretende destruir los intermediarios de reacción generados a partir de la degradación del herbicida, ya que como se observó en secciones anteriores de este capítulo (**Figura 7.6**) los mismos (principalmente el 2,4-DCP) ejercen una toxicidad relevante sobre el sistema. Luego, se presenta en la **Figura 7.9** las evoluciones temporales del “TOC experimental” y el “TOC estimado”. Este último asociado a las principales especies contribuyentes al carbono orgánico total del sistema ($C_2O_4^{2-}$, 2,4-D y 2,4-DCP).

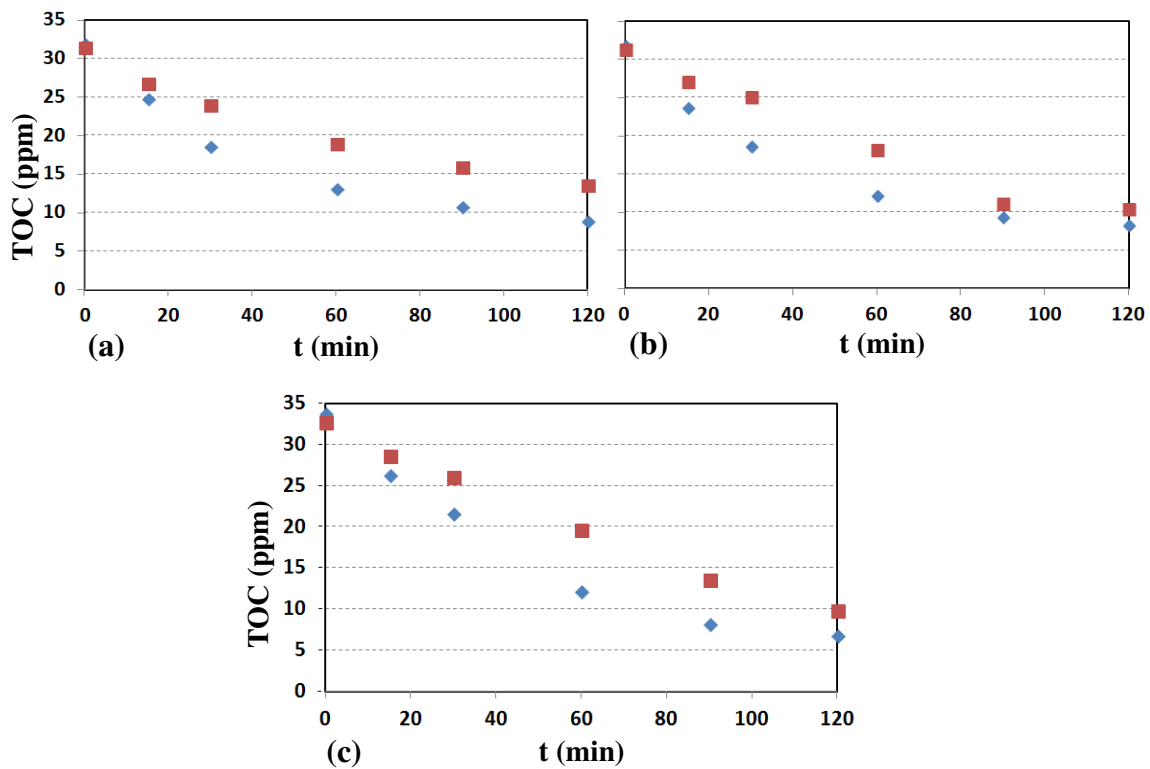


Figura 7.9. Concentraciones experimentales (■) y estimadas (◆) en función del tiempo para el TOC, (a) R = 7, (b) R = 50, (c) R = 28,5.

De la Figura 7.9 se observa en primera instancia que para todos los ensayos realizados existe una relación estrecha entre las evoluciones temporales del TOC experimental y el TOC estimado, siendo este último siempre menor o igual que el real (cuantificado experimentalmente). Más aún, considerando las conversiones del 2,4-DCP presentadas en Tabla 7.8 y que la destrucción completa del 2,4-DCP se alcanza para todos los casos antes de los 90 min de reacción, el TOC remanente en el sistema (tiempos mayores a 120 min de reacción) se encuentra asociado sólo y directamente al exceso de oxalato empleado para la operación del sistema en condiciones de pH próximas a la neutralidad.

7.4.3 Resultados teóricos y experimentales.

Considerando que los balances de materia y energía se encuentran acoplados, se realizó un procedimiento de resolución (en cuatro etapas) para cada valor del ángulo cenital: (i) cálculo de la radiación solar espectral directa y difusa incidente sobre la ventana del reactor, (ii) cómputo de la LVRPA espectral (**ecuaciones 3.25-3.34**), (iii) evaluación de la velocidad de reacción asociada a cada una de las especies reactivas (**ecuaciones 7.10 y 7.11**), y (iv) cálculo de las variaciones temporales de concentración para las especies reactivas (**ecuaciones 3.10-3.11**), y temperatura (**ecuaciones 3.39-3.40**).

Cabe aclarar que si bien la radiación solar directa y difusa son función del tiempo (evolución del ángulo cenital), se ha considerado en primera instancia un sólo valor de las mismas (el correspondiente a los 60 min de reacción, LST 13,0).

Para realizar la simulación de la radiación solar UV/Vis y Total (código SMARTS2) incidente sobre el dispositivo de reacción, es necesario conocer o estimar, diversos parámetros representativos de las condiciones atmosféricas presentes al momento de realizar cada uno de los ensayos experimentales. El procedimiento de estimación realizado es similar al descrito en detalle en la **Sección 4.3.3** de la presente tesis.

En cuanto a los parámetros térmicos empleados para el modelado del reactor, los mismos han sido definidos en **Tabla 4.5**.

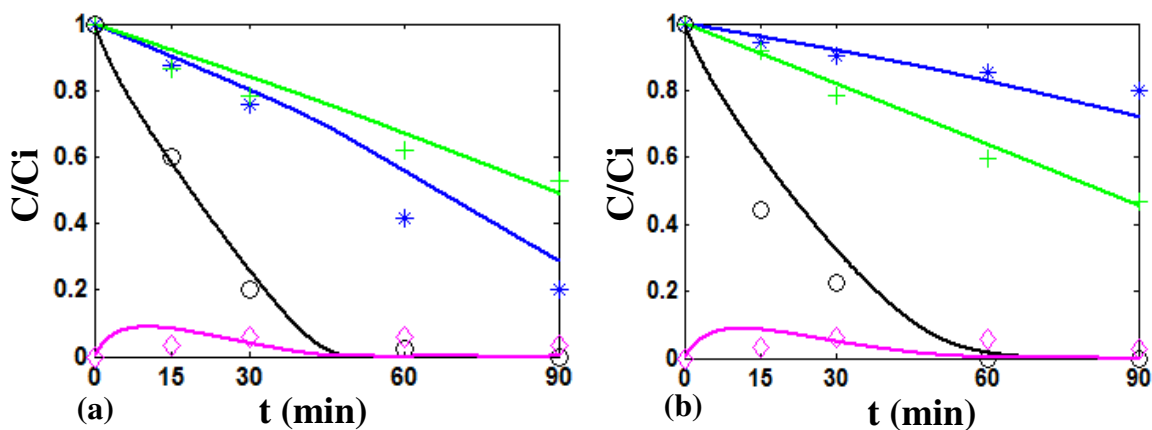
En la **Tabla 7.9**, se presenta el incremento de temperatura obtenido en el sistema ($t = 120$ min), el nivel de radiación UV y Total experimental cuantificado (q_{UV}^{exp} y q_{Tot}^{exp}) y el estimado empleando el código SMARTS2 (q_{UV}^{teo} y q_{Tot}^{teo} , $t = 60$ min), y el flujo neto de radiación q_{Tot}^{inc} (radiación incidente, directa y difusa) sobre la superficie de reacción (rango $300\text{ nm} \leq \lambda \leq 500\text{ nm}$).

Tabla 7.9. Niveles de radiación UV y Total cuantificados experimentalmente y estimados.

Nº	R	T^0 (°C)	ΔT^{120} (°C)	q_{UV}^{exp} (W m ⁻²)	q_{UV}^{teo} (W m ⁻²)	q_{Tot}^{exp} (W m ⁻²)	q_{Tot}^{teo} (W m ⁻²)	q_{Tot}^{inc} (Einstein cm ⁻² s ⁻¹)
1	7	28,3	14,1	56,8	55,5	1098,5	1078,8	1,26 x 10 ⁻⁷
2	28.5	27,4	11,3	52,4	52,8	1060,7	1047,6	1,03 x 10 ⁻⁷
3	50	24,8	9,4	50,1	51,4	1025,2	1034,8	9,58 x 10 ⁻⁸

En primer lugar es importante destacar la correcta simulación lograda de las condiciones atmosféricas presentes en cada uno de los ensayos realizados. Esto considerando las diferencias obtenidas entre los niveles de radiación UV y Total experimentales (radiómetros) y los estimados (SMARTS2). Más aún, los valores de q_{Tot}^{inc} calculados son del mismo orden que los empleados para los ensayos realizados en el reactor de laboratorio: $q_{w,F-1.5D} = 3,64 \times 10^{-8}$ Einstein cm⁻² s⁻¹ y $q_{w,F-1D} = 6,58 \times 10^{-8}$ Einstein cm⁻² s⁻¹.

Además, se presentan en la **Figura 7.10** las evoluciones temporales predichas y experimentales asociadas a las especies reaccionantes.



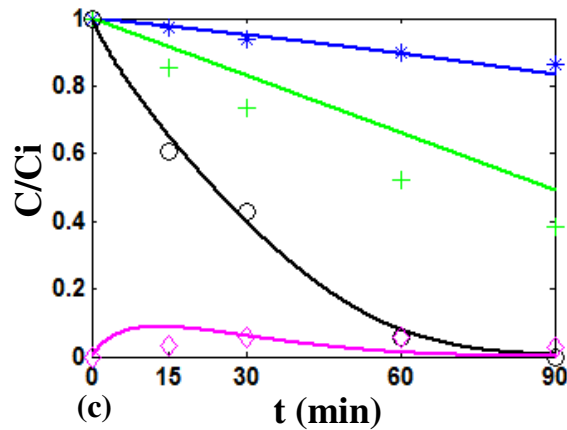


Figura 7.10. Concentraciones predichas (línea continua) y experimentales (símbolos) en función del tiempo, para $C_{2,4-D}^0 = 0,13mM$; $C_{C_2O_4^{2-}}^0 = 0,54mM$ y $C_{Fe^{3+}}^0 = 0,054mM$.

(a) R=7, (b) R=28,5 y (c) R=50. Símbolos: 2,4-D (○), 2,4-DCP (△), HP(*) y C₂O₄²⁻ (+).

Cabe resaltar nuevamente la influencia marcada de la radiación sobre el proceso al emplear como fuente de hierro el ferrioxalato. Para las condiciones de la **Figura 7.10.a** (**Tabla 7.8 y Tabla 7.9, N = 1**) donde la concentración de HP empleada es la mínima y el q_{Tot}^{inc} máximo, se alcanza la mayor conversión del herbicida para 30 min de reacción ($X_{2,4-D}^{30} = 79,7\%$) y la conversión próxima a su totalidad en tan sólo 60 min de reacción ($X_{2,4-D}^{60} = 98,8\%$). Mientras que para las condiciones de la **Figura 7.10.c** (**Tabla 7.8 y Tabla 7.9, N = 3**) donde la concentración de agente oxidante empleada fue la mayor, se obtuvo una $X_{2,4-D}^{30}$ sólo del 57,3 % y la $X_{2,4-D}^{60}$ del 91,5 %. Sin embargo, para esta última condición de operación la X_{TOC}^{120} obtenida es un 21,5 % superior respecto de la lograda para condiciones de R = 7 (**Tabla 7.8**). Observar que para t = 120 min, el consumo de HP asociado a este ensayo ha sido próximo al 95 %, siendo luego la concentración de agente oxidante deficitaria para avanzar con el grado de mineralización del sistema. Aquí es importante destacar además que la fracción irradiada del sistema (fracción

volumétrica) es del 21,42 %, mientras que para el reactor de laboratorio dicha fracción es sólo del 2,34 %.

A partir de los resultados anteriores y considerando que durante la reacción de degradación del herbicida se generan diversos intermediarios orgánicos, se cuantificó el porcentaje de inhibición (5 min de incubación) asociado a la toxicidad de la muestra evaluada con el equipo Microtox (**Figura 7.11**).

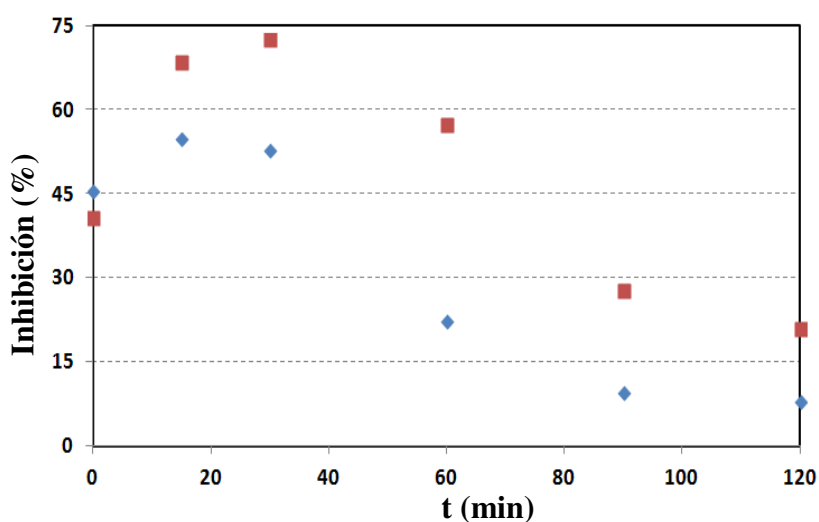


Figura 7.11. Porcentaje de Inhibición en función del tiempo. Símbolos: R=50 (■) y R=28,5 (◆).

De la **Figura 7.11** se observa que inicialmente el porcentaje de inhibición es similar para ambos sistemas (45,5 y 40,8 %, para R = 28,5 y R = 50, respectivamente). Acorde a los resultados obtenidos empleando el reactor de laboratorio (**Figura 7.6**), existe una estrecha relación al comparar las evoluciones temporales del 2,4-DCP y el porcentaje de inhibición. Para 15 min de reacción, la toxicidad del sistema se incrementa radicalmente, siendo esto asociado a la aparición del intermediario en el medio. Más aún, el máximo porcentaje de inhibición observado se alcanza para 30 min de reacción, siendo para este tiempo máxima la concentración del 2,4-DCP.

Si bien se observa en ambos ensayos una reducción del porcentaje de inhibición (inhibiciones inferiores al valor inicial) para 90 min de reacción, los mínimos se obtienen para $t = 120$ min (8,1 y 20,9 %, para $R = 28,5$ y $R = 50$, respectivamente). Aquí es importante tener en cuenta los resultados presentados en la **Figura 7.9** y en la **Tabla 7.8**, para condiciones de $R = 28,5$ la X_{TOC}^{120} obtenida fue máxima (73,8 %), mientras que para $R = 50$ se alcanzó una $X_{TOC}^{120} = 62,7$. Por lo que la toxicidad del efluente tratado está altamente influenciada por el grado de mineralización (destrucción de intermediarios de reacción, 2,4-DCP, quinonas, hidroquinonas y fenoles) obtenido. Aquí debe considerarse además, el efecto perjudicial (atrapador de radicales hidroxilos) asociado al hecho de trabajar con elevadas concentraciones de agente oxidante (Pignatello y colab., 2006).

7.5 Conclusiones.

- Se definieron las condiciones de operación (relación de concentraciones iniciales $Oxa/Fe = 10$) donde se asegure la no precipitación del catalizador durante la operación del sistema ($5,5 < pH < 6,5$), y para las cuales se obtenga la mayor fracción molar de la especie $Fe^{(III)}(C_2O_4)_3^{-3}$ (mayores coeficientes de absorción molar).
- Se aplicó un diseño experimental factorial de tres niveles combinado con la metodología de superficie de respuesta (modelos Q_1 y Q_2). Los modelos matemáticos obtenidos (significativos estadísticamente) fueron capaces de explicar la influencia de los parámetros en estudio (temperatura, concentración de agente oxidante y nivel de radiación) sobre la degradación del 2,4-D por el proceso foto-Fenton a pH natural.
- Se presentó y validó experimentalmente un modelo asociado al comportamiento del reactor solar escala planta piloto para estudiar la degradación foto-Fenton del herbicida 2,4-D en medio acuoso para condiciones de pH próximas a la neutralidad. En primera instancia, se propuso un modelo cinético para obtener las expresiones de velocidad de reacción asociadas al 2,4-D, 2,4-DCP, HP y $C_2O_4^{2-}$. A partir del modelo cinético propuesto y los resultados experimentales (reactor de placa plana escala laboratorio), se estimaron los parámetros cinéticos aplicando un procedimiento de regresión no lineal. El RMSE obtenido para las concentraciones de 2,4-D, 2,4-DCP, HP y $C_2O_4^{2-}$, fue $3,61 \times 10^{-2}$ mM, $5,91 \times 10^{-3}$ mM, $2,16 \times 10^{-1}$ mM y $2,45 \times 10^{-2}$ mM, respectivamente.
- Posteriormente, el modelo cinético validado se utilizó para evaluar las variaciones temporales de concentraciones de las especies reactivas en el reactor

solar. Aquí fue necesario resolver en forma simultánea los balances de materia y energía. Para simular la radiación incidente (difusa y directa) sobre el reactor, se aplicó el código SMARTS2.

- En forma simultánea, se evaluó la influencia de las principales condiciones de operación (flujo de radiación y concentración de agente oxidante), sobre el proceso foto-Fenton solar. Para todos los ensayos irradiados realizados se obtiene la destrucción completa del 2,4-D y del 2,4-DCP en sólo 75 y 120 min de reacción, respectivamente. Más aún, se observó una reducción del porcentaje de inhibición (parámetro altamente asociado a la toxicidad del efluente) para 90 min de reacción, siendo mínimas para $t = 120$ min (8,1 y 20,9 %, para $R = 28,5$ y $R = 50$, respectivamente).
- Se demostró que el nivel de mineralización obtenido luego de 120 min de reacción operando el reactor solar (73,8 y 62,7 %, para $R = 28,5$ y $R = 50$, respectivamente) fue suficiente para reducir satisfactoriamente la toxicidad del efluente tratado (destrucción de intermediarios de reacción, 2,4-DCP, quinonas, hidroquinonas y fenoles).

Capítulo 8. Conclusiones.

En la presente Tesis se estudia la factibilidad de aplicar el proceso foto-Fenton en la degradación de diversos contaminantes persistentes (específicamente, el herbicida 2,4-D y el analgésico Paracetamol).

En una primera instancia de trabajo, se desarrolló un estudio teórico y experimental asociado a la degradación foto-Fenton del principio activo ácido 2,4-diclorofenoxiacético empleando un reactor solar a escala planta piloto; esto para condiciones de pH 2,8 (condición de pH “tradicional” para el proceso). El modelo validado se utilizó para evaluar las variaciones temporales de temperatura y concentración de las especies reactivas empleando un reactor solar escala planta piloto. Luego, y considerando los resultados obtenidos empleando el principio activo, se evaluó el comportamiento del sistema empleando un herbicida comercial (2,4-D Amina ZAMBA). Esto con el objetivo de evaluar la influencia de los coadyuvantes presentes en los formulados sobre el proceso de degradación.

Se desarrolló además un trabajo en conjunto con investigadores de la Universidad Politécnica de Cataluña, España. Aquí se estudió la efectividad del proceso foto-Fenton para la remoción del Paracetamol en medio acuoso. Se analizaron las eficiencias fotónicas y cuánticas de degradación y mineralización, con el objetivo de identificar las condiciones más eficientes de operación.

Se analizó la efectividad de emplear diversos complejos orgánicos de hierro en la degradación foto-Fenton del herbicida 2,4-D para condiciones de pH próximas a la neutralidad (pH 5). Se analizaron en este punto las eficiencias fotónicas y cuánticas de

degradación y mineralización, y los consumos específicos de agente oxidante con el objetivo de identificar el complejo que presente el mejor comportamiento.

Se planteó y validó experimentalmente un nuevo modelo cinético tendiente a identificar las etapas de mayor relevancia asociadas a la foto-degradación del herbicida 2,4-D empleando como fuente de catalizador el oxalato férrico (pH 5). Se comprobó además la efectividad del proceso foto-Fenton empleando radiación solar y en condiciones de pH próximas a la neutralidad para reducir la toxicidad del efluente tratado.

8.1 Degradación foto-Fenton del Herbicida 2,4-diclorofenoxiacético. Principio Activo y Herbicida Comercial.

- Se presentó y validó experimentalmente un modelo asociado al comportamiento del reactor solar escala planta piloto para estudiar la degradación foto-Fenton del herbicida 2,4-D (principio activo, pH 2,8) en medio acuoso. En primera instancia, se propuso un modelo cinético para obtener las expresiones de velocidad de reacción asociadas al 2,4-D, 2,4-DCP y HP. A partir del modelo cinético propuesto y los resultados experimentales (reactor tanque de laboratorio), se estimaron los parámetros cinéticos aplicando un procedimiento de regresión no lineal. El RMSE obtenido para las concentraciones del 2,4-D, el 2,4-DCP y HP fue, $1,16 \times 10^{-2}$ mM, $0,78 \times 10^{-2}$ mM y 0,38 mM respectivamente.
- Posteriormente, el modelo cinético validado se utilizó para evaluar las variaciones temporales de temperatura y concentraciones de las especies reactivas en el reactor solar. Aquí fue necesario resolver en forma simultánea los balances de materia y energía. El RMSE obtenido para las predicciones de temperatura, radiación UV y Total fue, 1,4 °C, 3,4 W m⁻² y 9,3 W m⁻², respectivamente. Además, y debido a la capacidad del reactor para capturar la radiación solar infrarroja, se obtuvo un aumento en la temperatura de operación de hasta 21 °C para condiciones irradiadas.
- Para condiciones irradiadas, se alcanzó una conversión del herbicida 143 % mayor a la obtenida sin emplear radiación, esto para 30 min de reacción. Más aún, para ensayos irradiados, se obtuvo la destrucción completa del 2,4-D y 2,4-DCP en tan sólo 60 min de reacción. Empleando similares concentraciones de agente oxidante, se alcanzó una conversión del 2,4-D (t = 30 min) próxima al 95 % para 2,8 ppm de hierro, siendo sólo del 61,7 % para 1,0 ppm.

- Operando el reactor solar para similares concentraciones de hierro y peróxido, se obtuvo una conversión de TOC 43% menor al tratar el herbicida comercial respecto de la obtenida con el principio activo (t = 180 min). Debe tenerse en cuenta la presencia de los coadyuvantes adicionados al agroquímico.

8.2 Eficiencias fotónicas para la degradación foto-Fenton del Paracetamol en agua.

- Se evaluó la degradación foto-Fenton del paracetamol en medio acuoso, empleando un reactor anular escala banco completamente agitado. Las eficiencias fotónicas de degradación y mineralización fueron calculadas para diferentes concentraciones de agente oxidante y hierro. El trabajo fue realizado en conjunto con investigadores de la Universidad Politécnica de Cataluña, España.
- Para todas las condiciones de operación analizadas, se logra la degradación completa del PCT para 10 min de reacción. Esto considerando los ensayos irradiados (foto-Fenton) y oscuros (Fenton).
- Se demuestra la influencia de la radiación en el nivel de mineralización logrado para el sistema. Para 10 ppm Fe^{2+} se alcanza un incremento en la conversión del TOC ($t = 75$ min) de hasta el 60% respecto de los ensayos oscuros. Para esta concentración de hierro se obtuvo una máxima conversión del TOC del 92% irradiando el sistema luego de 75 min de reacción. Mientras que empleando 5 ppm Fe^{2+} dicha conversión fue del 65%. Por lo que se observa un importante efecto beneficioso del hierro en los niveles de mineralización alcanzados por el sistema.
- Las máximas eficiencias fotónicas de degradación obtenidas para 5 y 10 ppm Fe^{2+} fueron, 3,9 (HP = 189 ppm) y 5 (HP = 378 ppm), respectivamente. Para mayores concentraciones de agente oxidante, el peróxido compite con la degradación del contaminante, atrapando los radicales hidroxilos y provocando menores velocidades de degradación.

- Se observó que para todas las concentraciones de HP y Fe^{2+} evaluadas, los valores del Consumo Específico Inicial de Agente Oxidante obtenidos para condiciones oscuras de operación (Fenton), son considerablemente superiores a los alcanzados irradiando el sistema (foto-Fenton).

8.3 Eficiencias fotónicas y cuánticas para la degradación foto-Fenton del Herbicida 2,4-D empleando diferentes complejos de hierro.

- Para el rango de longitudes de onda de interés (320 - 410 nm), se verificó que para condiciones de pH = 5 los coeficientes de absorción volumétricos del sistema sulfato férrico son despreciables. Por el contrario, para este valor de pH, T = 25 y 35 °C, los $\kappa_{T,350}$ fueron 0,157 y 0,148 cm⁻¹ para el oxalato férrico, y 0,179 y 0,178 cm⁻¹ para el citrato férrico, respectivamente. Luego, es importante remarcar la estabilización del hierro en solución, al emplear complejos orgánicos como ligandos, aún en condiciones de pH próximas a la neutralidad.
- Analizando los sistemas oxalato y citrato férrico, se alcanza la destrucción completa del herbicida luego de 90 min de reacción para condiciones de pH = 5 y T = 25 °C. Más aún, se logra la mineralización del sistema en tan sólo 180 min de reacción empleando citrato férrico como fuente de hierro para el proceso.
- Operando con las condiciones tradicionales del proceso foto-Fenton (pH = 3 y T = 25°C), se alcanzan similares eficiencias de degradación fotónicas y cuánticas en los tres sistemas analizados, siendo levemente superior la performance del oxalato férrico. Sin embargo, se observa un incremento superior al 50 % en los valores de estas eficiencias elevando la temperatura de operación tan sólo 10 °C. Por otro lado, incrementando el pH de operación, de 3 a 5, las eficiencias de mineralización decrecen para los tres sistemas analizados. Siendo aún importantes y próximas al 40 % cuando se emplea el oxalato o citrato, y prácticamente nulas para el sulfato férrico.
- Para condiciones de pH = 5 y ambas temperaturas de trabajo, el $\Upsilon_{H_2O_2/TOC}^0$ en el sistema sulfato férrico es 5 veces superior al obtenido empleando los complejos orgánicos.

8.4 Degradación foto-Fenton del Herbicida 2,4-D en medio acuoso para condiciones de pH próximas a la neutralidad.

- Se definieron las condiciones de operación (relación de concentraciones iniciales Oxa/Fe = 10) donde se asegure la no precipitación del catalizador durante la operación del sistema ($5,5 < \text{pH} < 6,5$), y para las cuales se obtenga la mayor fracción molar de la especie $\text{Fe}^{\text{(III)}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{-3}$ (mayores coeficientes de absorción molar).
- Se aplicó un diseño experimental factorial de tres niveles combinado con la metodología de superficie de respuesta (modelos Q_1 y Q_2). Los modelos matemáticos obtenidos (significativos estadísticamente) fueron capaces de explicar la influencia de los parámetros en estudio (temperatura, concentración de agente oxidante y nivel de radiación) sobre la degradación del 2,4-D por el proceso foto-Fenton a pH natural.
- Se presentó y validó experimentalmente un modelo asociado al comportamiento del reactor solar escala planta piloto para estudiar la degradación foto-Fenton del herbicida 2,4-D en medio acuoso para condiciones de pH próximas a la neutralidad. En primera instancia, se propuso un modelo cinético para obtener las expresiones de velocidad de reacción asociadas al 2,4-D, 2,4-DCP, HP y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. A partir del modelo cinético propuesto y los resultados experimentales (reactor de placa plana escala laboratorio), se estimaron los parámetros cinéticos aplicando un procedimiento de regresión no lineal. El RMSE obtenido para las concentraciones de 2,4-D, 2,4-DCP, HP y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, fue $3,61 \times 10^{-2}$ mM, $5,91 \times 10^{-3}$ mM, $2,16 \times 10^{-1}$ mM y $2,45 \times 10^{-2}$ mM, respectivamente.

- Posteriormente, el modelo cinético validado se utilizó para evaluar las variaciones temporales de concentraciones de las especies reactivas en el reactor solar.
- En forma simultánea, se evaluó la influencia de las principales condiciones de operación (flujo de radiación y concentración de agente oxidante), sobre el proceso foto-Fenton solar. Para todos los ensayos irradiados realizados se obtiene la destrucción completa del 2,4-D y del 2,4-DCP en sólo 75 y 120 min de reacción, respectivamente. Más aún, se observó una reducción del porcentaje de inhibición (parámetro altamente asociado a la toxicidad del efluente) para 90 min de reacción, siendo mínimas para $t = 120$ min (8,1 y 20,9 %, para $R = 28,5$ y $R = 50$, respectivamente).
- Se demostró que el nivel de mineralización obtenido luego de 120 min de reacción operando el reactor solar (73,8 y 62,7 %, para $R = 28,5$ y $R = 50$, respectivamente) fue suficiente para reducir satisfactoriamente la toxicidad del efluente tratado (destrucción de intermediarios de reacción, 2,4-DCP, quinonas, hidroquinonas y fenoles).

Anexo I. Publicaciones Científicas.

1- Conte L, Farias J, Albizzati E and Alfano O. “Photo-Fenton degradation of the herbicide 2,4-D in laboratory and solar pilot-plant reactors”. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 51: 4181-4191 (2012).

2- Alfano, O.M, Albizzati, E.D, Conte, L.O. Editores: Detlef Bahnemann y Peter Robertson. “Modelling of Photo-Fenton Solar Reactors for Environmental Applications”. *The Handbook of Environmental Chemistry: Environmental Photochemistry Part III*. Springer, 2013.

3- Conte L, Querini P, Albizzati E and Alfano O. “Photonic and quantum efficiencies for the homogeneous photo-Fenton degradation of herbicide 2,4-D using different iron complexes”. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 89: 1967-1974 (2014).

4- E. Yamal-Turbay E, Ortega E, Conte L, Graells M, Mansilla H, Alfano O and Pérez-Moya M. “Photonic efficiency of the photodegradation of paracetamol in water by the photo-Fenton process”. *Environmental Science and Pollution Research*. DOI 10.1007/s11356-014-2990-9 (2014).

5- Schenone A, Conte L, Botta M, Alfano O. “Modeling and Optimization of Photo-Fenton Degradation of 2,4-D Using Ferrioxalate Complex and Response Surface Methodology (RSM)”. *Journal of Environmental Management* (2014). Estado: Enviado.

Anexo II. Publicaciones en Congresos.

1- L. Conte, J. Farias, P. Parisi, E. Albizzati, O. Alfano. *Tratamiento de aguas de lavado conteniendo agroquímicos aplicando un Proceso Avanzado de Oxidación. V Congreso Iberoamericano sobre Desarrollo y Ambiente de REDIBEC. Santa Fe, Argentina, 12/9/11.*

2- L. Conte, J. Farias, E. Albizzati, O. Alfano. *Tratamiento de un herbicida comercial por el proceso foto-Fenton. Asociación Argentina de Energías Renovables y Ambiente (ASADES). Santiago del Estero, Argentina, 4/10/11.*

3- L. Conte, E. Albizzati, O. Alfano. *Degradation of a Commercial Herbicide using the Photo-Fenton Process. VI Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados. Río de Janeiro, Brasil, 18/10/11.*

4- L. Conte, E. Albizzati and O. Alfano. *Quantum Efficiencies of the Photo-Fenton Mineralization of a Commercial Herbicide 2,4-D Amine in Water. 6th IWA Specialist Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment. Goslar, Alemania, 7/5/12.*

5- L. Conte, J. Farias, E. Albizzati, O. Alfano. *Estudio Comparativo; Degradación de un herbicida comercial y su principio activo mediante proceso foto-Fenton. Argentina y Ambiente 2012. Mar del Plata, Argentina, 28/5/12.*

6- O. Alfano, E. Albizzati, J. Farias, L. Conte. *Photo-Fenton degradation of water pollutants in laboratory and solar pilot-plant reactors (Conferencia Invitada). Argentina y Ambiente 2012. Mar del Plata, Argentina, 28/5/12.*

7- *Leandro O. Conte, Pedro Querini, Enrique D. Albizzati, and Orlando M. Alfano. Quantum and photonic efficiencies for photo-Fenton degradation of the herbicide 2,4-D in water using different iron complexes. 3rd. Latin-American Congress on Photocatalysis. Guadalajara, México, 10/09/13.*

8- *L. Conte, P. Querini, E. Albizzati and O. Alfano. Photonic and Quantum Efficiencies for Photo-Fenton Degradation of a Herbicide in Water using Different Iron Complexes. 3rd. European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes; 2013. Almería, España, 15/10/13.*

9- *E. Yamal-Turbay, E. Ortega, L. Conte, M. Graells, H. Mansilla, O. Alfano, M. Pérez-Moya. Photonic Efficiency of the Photodegradation of Paracetamol in Water by the Photo-Fenton Process. 7º Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados. Recife, Brasil, 18/10/13.*

Nomenclatura.

α	Absortividad Molar
ANOVA	Análisis de Varianza
χ_s	Ángulo Acimutal de la Superficie
χ	Ángulo Acimutal del Sol
γ_s	Ángulo de elevación solar
S	Ángulo de Inclinación de la Superficie
ϑ_i	Ángulo Incidencia Radiación Solar
Ω	Ángulo Sólido
Q_p	Calor Aportado por la Bomba de Recirculación (Reactor Solar)
C_R	Capacidad Calorífica Efectiva Colector Solar
C_{TK}	Capacidad Calorífica Efectiva Tanque de Almacenamiento y Sistema de Impulsión (Reactor Solar)
C_T	Capacidad Térmica Efectiva del Reactor Solar
TOC	Carbono Orgánico Total
\dot{m}_f	Caudal Másico Fluido
κ	Coefficiente de Absorción Volumétrico
U	Coefficiente Global de Transmisión de Calor
σ	Coefficiente Volumétrico de Scattering
EC ₅₀	Concentración Efectiva del contaminante que cause una reducción del 50% en la bioluminiscencia inicial de la muestra
C	Concentración molar
k	Constante Cinética
\mathfrak{R}	Constante Universal Gases Ideales
$\Upsilon_{H_2O_2/TOC}^0$	Consumo Específico Inicial de Agente Oxidante
$\Upsilon_{H_2O_2/TOC}^{\min}$	Consumo Mínimo de Agente Oxidante necesario para alcanzar la Mineralización del Sistema
X	Conversiones Especies Reactivas. Variables Codificadas.
x	Coordenada Espacial

s	Coordenada Lineal
μ_i	Coseno Ángulo de Incidencia
μ_{ref}	Coseno Ángulo de Refracción
RTE	Ecuación General de Transferencia Radiativa
$\eta_{i,pho}$	Eficiencia Fotónica
η_0	Eficiencia Óptica del Reactor
$\eta_{i,qua}$	Eficiencia Quántica
e	Espesor placa ventana Reactor Solar
B_1	Factor asociado a la Energía de Activación Arrhenius
D	Factor de Conversión Distancia Sol-Tierra
F_R	Factor de Eficiencia Colector Solar
A_1	Factor Pre-Exponencial ecuación de Arrhenius
F1.5D	Filtro de Agua-Filtro de Aire AM0-Filtro de Aire AM1.5D
F1D	Filtro de Agua-Filtro de Aire AM0-Filtro de Aire AM1D
AM	Filtro de Masa de Aire
q	Flujo de Radiación
f_λ	Función de Distribución Normalizada (potencia salida lámpara)
p	Función de Fase o Parámetro Estadístico
T_i	Función de Transmitancia para la atmósfera
I	Intensidad de Radiación
λ	Longitud de onda (nm)
L	Longitud del Reactor
OD	Oxígeno Disuelto
K	Parámetro Cinético o Constante de Equilibrio
F	Parámetro Estadístico
Ω	Parámetro Térmico
K	Parámetro Térmico
Γ	Parámetro Térmico
R	Propiedad del reactor. Relación de concentraciones molares iniciales peróxido de hidrógeno / 2,4-D
q_D	Radiación Difusa Incidente
q_B	Radiación Directa Incidente
q_G	Radiación Global Incidente
H_o	Radiación Solar Extraterrestre

RMSE	Raíz Cuadrada del Error Cuadrático Medio
ρ_g	Reflectancia local del suelo
ρ_{a-p}	Reflectividad interfase aire-placa
ρ_{p-w}	Reflectividad interfase placa-agua
q_g	Reflexión múltiple Suelo-Aire (backscattering)
Φ	Rendimiento Cuántico
q_a	Scattering por Aerosoles
q_r	Scattering Rayleigh
A	Superficie expuesta Colector Solar
T_a	Temperatura Ambiente
t	Tiempo
Y_D	Transmitancia Espectral de Radiación Difusa
Y_B	Transmitancia Espectral de Radiación Directa
R	Velocidad de Reacción
LVRPA	Velocidad Volumétrica Local de Absorción de Fotones
e^a	Velocidad Volumétrica Local de Absorción de Fotones
V	Volumen

Subíndice.

T	Dependiente de la Temperatura
max	Máximo
min	Mínimo
i	Relativo a la especie reaccionante "i"
act	Relativo al actinómetro
R	Relativo al Reactor
TK	Relativo al Tanque de Almacenamiento
V	Relativo al volumen
irr	Relativo al Volumen Irradiado
nonirr	Relativo al Volumen no Irradiado

Superíndice.

T	Dependiente de la Temperatura
Irr	Irradiado
hom	Reacción homogénea

Referencias.

Alfano O, Romero R and Cassano A. A cylindrical photoreactor irradiated from the bottom. I. Radiation flux density generated by a tubular source and a parabolic reflector. *Chem. Eng. Sci.*, **40**:2119-2127 (1985).

Allen A, Hochanadel J, Ghormley J and Davis T. Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma radiation. *J. Phys. Chem.*, **56**: 575-586 (1952).

Amer E and Nayak J. Evaluation of a transient procedure for solar flatplate collectors. *Energy*, **24**: 979-995 (1999).

Anderson P, Chetwynd J and Theriault J. MODTRAN2: suitable for remote sensing. In: Kohnle A, Miller W (eds) *Proceeding conference atmospheric propagation and remote sensing II, Orlando*. **1968**: 514-525 (1993).

Andreozzi R, Caprio V, Marotta R and Vogna D. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. *Water Res.*, **37**:993-1004 (2003).

Angelo de Lima Perini J, Perez-Moya M and Nogueira R. Photo-Fenton degradation kinetics of low ciprofloxacin concentration using different iron sources and pH. *J Photoch. Photobio. A*, **259**: 53-58 (2013).

APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th ed., APHA, Washington (1995).

ASHP therapeutic Position Statement on the Safe Use of Oral Nonprescription Analgesics. *Am. J. Health Syst. Pharm.*, **56**: 1126-1131 (1999).

-
- Balmer M and Sulzberger B. Atrazine Degradation in Irradiated Iron/Oxalate Systems: Effects of pH and Oxalate. *Environ. Sci. Technol.*, **33**: 2418-2424 (1999).
- Barnes K, Kolpin D, Furlong E, Zaugg S, Meyer M and Barbe L. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States - I) Groundwater. *Sci. Total Environ.*, **402**: 192-200 (2008).
- Baumann P, Dotray P and Prostko E. Herbicides: How they work and the symptoms they cause. *Bulletin b-6081. Texas Agricultural Extension Service* (1998).
- Becerril K. Emerging contaminants in water. *Digital Journal* **10(8)** <http://www.revista.unam.mx/vol.10/num8/art54/art54.pdf> (2009).
- Benzaquén T, Isla M and Alfano O. Quantum efficiencies of the photo-Fenton degradation of atrazine in water. *Water Sci. Technol.*, **66**:2209-2216 (2012).
- Bila D and Dezotti M. Fármacos no medio ambiente. *Quim. Nova*, **4**: 523-530 (2003).
- Bird R and Riordan C. Simple spectral model for direct and diffuse irradiance on horizontal and tilted planes at the earth's surface for cloudless atmospheres. *J. Clim. Appl. Meteorol.*, **25**: 87-97 (1986).
- Bourguignon B, De Agular P, Khots M and Massart D. Optimization in irregularly shaped regions: pH and solvent strength in reversed-phase high-performance liquid chromatography separations. *Anal. Chem.*, **66**: 893-904 (1994).
- Boutaud O, Aronoff D, Richardson J, Marnett L and Oates J. Determinants of the cellular specificity of acetaminophen as an inhibitor of prostaglandin H(2) synthases. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **14**: 7130-5 (2002).
- Brillas E, Calpe J and Casado J. Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Wat. Res.*, **34**: 2253-2262 (2000).
- Broséus R, Vincent S, Aboufadi K, Daneshvar A, Sauvé S, Barbeau B and Prévost M. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during

- drinking water treatment. *Water Res.*, **43**:4707-4717 (2009).
- Carra I, Malato S, Santos-Juanes L, Casas López J and Sánchez Pérez J. Study of iron sources and hydrogen peroxide supply in the photo-Fenton process using acetaminophen as model contaminant. *J. Chem. Technol. Biot.*, **88**: 636-643 (2013).
- CASAFE, Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes (2004-2007). Programa AgroLimpio. <http://www.casafe.org/agrolimpio/agrolimpio.htm>.
- CASAFE, Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes. Mercado Argentino de Productos Fitosanitarios (2013). <http://www.casafe.org/pdf/estadisticas/>
- Cassano A, Martin C and Brandi R. Photoreactor analysis and design: fundamentals and applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**: 2155-2201 (1995).
- CE-PRO-NAT, Centro de Protección a la Naturaleza (2014). www.cepronat-santafe.com.ar/descargar/arch/45/descargar.html
- Comninellis C., Kapalka A., Malato S., Parson S.A., Poullos I., Mantzavinos D.(2008). Perspective advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **83**: 769-776 (2008).
- Conte , Querini P, Albizzati E and Alfano O. Photonic and quantum efficiencies for the homogeneous photo-Fenton degradation of herbicide 2,4-D using different iron complexes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, doi: 10.1002/jctb.4284 (2014).
- Conte L, Farias J, Albizzati D and Alfano O. Photo-Fenton degradation of the herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid in laboratory and solar pilot-plant reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**: 4181-4191 (2012).
- De la Fuente L, Acosta T, Babay P, Curutchet G, Candal R and Litter MI. Degradation of Nonylphenol Ethoxylate-9 (NPE-9) by Photochemical Advanced Oxidation Technologies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**:6909–6915 (2010).

-
- De Luna M, Veciana ML, Su C, Lu M. Acetaminophen degradation by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using a double cathode electrochemical cell. *J. Hazard. Mater.*, **217-218**:200-207 (2012).
- DOGC núm. 3894, DECRET 130/2003. <http://www.gencat.cat/diari/3894/03127147>.
- Duffie J and Beckman W. Solar engineering of thermal processes. J. Wiley & Sons, New York (1991).
- Durán A, Monteagudo J, Carnicer A and Ruiz-Murillo M. Photo-Fenton mineralization of synthetic municipal wastewater effluent containing acetaminophen in a pilot plant. *Desalination*, **270**: 124-129 (2011).
- EPA, US Environmental Protection Agency. (2004-2007) <http://www.epa.gov/>
- Esterkin C, Negro A, Alfano O and Cassano A. Air Pollution Remediation in a Fixed Bed Photocatalytic Reactor Coated with TiO₂. *AIChE J.*, **51**: 2298-2310 (2005).
- EXTOXNET, Extension Toxicology Network. (2002). <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/>
- Farias J, Albizzati E and Alfano O. Kinetic study of the photo-Fenton degradation of formic acid. Effects of temperature and iron concentration. *Catal. Today*. **144**: 117-127 (2009).
- Farias J, Albizzati E and Alfano O. New pilot-plant photo-Fenton solar reactor for water decontamination. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**: 1265-1273 (2010).
- Farré M, Maldonado M, Gernjak W, Oller I, Malato S, Doménech X and Peral J. Coupled solar photo-Fenton and biological treatment for the degradation of diuron and linuron herbicides at pilot scale. *Chemosphere*, **72**: 622-629 (2008).

-
- Faust B and Hoigné J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmos. Environ.*, **24A**: 79-89 (1990).
- Fent K, Weston A and Caminada D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat. Toxicol.*, **76**: 122-159 (2006).
- Fent, K. In: *Pharmaceuticals in the Environment - Sources, Fate, Effects and Risks. Effects of Pharmaceuticals on Aquatic Organism*. Springer Berlin Heidelberg, Berlín, pp. 174-203 (2008).
- Gandhi R and Snedeker M. Pesticides and Breast Cancer Risk: An Evaluation of 2,4-D. Program on Breast Cancer and Environmental Risk Factors, Cornell University. (2005). <http://envirocancer.cornell.edu/>
- García I, Sarabia L, Ortiz M and Aldama J. Usefulness of D-optimal designs and multicriteria optimization in laborious analytical procedures. Application to the extraction of quinolones from eggs. *J. Chromatogr. A.*, **1085**: 190-198 (2005).
- García-Montaña J, Pérez-Estrada L, Oller I, Maldonado M, Torrades F and Peral J. Pilot plant scale reactive dyes degradation by solar Photo-Fenton and biological processes. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **195**: 205-217 (2008).
- Gernjak W, Fuerhacker M, Fernández-Ibáñez P, Blanco J and Malato S. Solar photo-Fenton treatment-process parameters and process control. *Appl. Catal. B Environ.*, **64**:121–130 (2006).
- Gil M, Soto A, Usma J and Gutiérrez O. Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments. *Producción + Limpia*, **7**: 52-73 (2012).
- Gogate P and Pandit A. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.*, **8**: 501-551 (2004).
- Goolsby D, Thurman E, Pomes M, Meyer M and Battaglin W. Herbicides and their metabolites in rainfall. *Environ. Sci. Technol.*, **24**: 1325-1333 (1997).

-
- Gueymard C. *SMARTS2*, a Simple Model of the Atmospheric Transfer of Sunshine: Algorithms and Performance Assessment; Report FSEC-PF-270-95; Florida Solar Energy Center: Cocoa, FL, 1995.
- Gültekin I and Ince N. Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes. *J. Environ. Manag.*, **85**: 816-832 (2007).
- M.D. Hernando M, De Vettori S, Martínez Bueno M and Fernández-Alba A. Toxicity evaluation with *Vibrio fischeri* test of organic chemicals used in aquaculture. *Chemosphere*, **68**: 724-730 (2007).
- Herrero O, Pérez Martín J, Fernández Freire P, Carvajal López L, Peropadre A and Hazen M. Toxicological evaluation of three contaminants of emerging concern by use of the *Allium cepa* test. *Mutat. Res.*, **743**: 20-24 (2012).
- Hislop K and Bolton J. The Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in the UV-vis/Ferrioxalate/H₂O₂ System. *Environ. Sci. Technol.*, **33**: 3119-3126 (1999).
- Iannacone J and Alvariño L. Aquatic risk assessment of seven pharmaceutical products on *Daphnia magna*. *Ecología Aplicada*, **8**: 71-80 (2009).
- IARC, The International Agency for Research on Cancer, World Health Organization (1998). <http://www.iarc.fr/>
- Industry Task Force II On 2,4-D Research Data (2005). www.24d.org/
- IPCS, International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 29, 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) (1984). <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc29.htm>
- Jardim W, Montagner C, Pescara I, Umbuzeiro G, Di Dea Bergamasco A, Eldridge M and Sodr  F. An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. *Sep. Purif. Technol.*, **84**: 3-8 (2012).

-
- Jeong J and Yoon J. pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system. *Water Res.*, **39**: 2893-2900 (2005).
- Kaiser K and Palabrica V. Photobacterian phosphoreum. Toxicity Data Index. *Water Qual. Res. J Can.*, **26**: 361-431 (1991).
- Katsumata H, Kaneco S, Susuki T, Ohta K and Yobiko Y, Photo-Fenton degradation of alachlor in the presence of citrate solution. *J. Photochem. Photobiol. A*, **180**:38-45 (2006).
- Kim I, Yamashita N and Tanaka H. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H₂O₂ treatments. *Chemosphere*, **77**:518-525 (2009).
- Kitsiou V, Filippidis N, Mantzavinos D and Poulios I. Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions. *Appl. Catal. B*, **86**:27-35 (2009).
- Kratz, W. In: *Standards and thresholds for impact assessment. Environmental Protection in the European Union*. Springer Berlin Heidelberg, Berlín, pp. 379-389 (2008).
- Kreuger J., Peterson M., Lundgren E. Agriculture inputs of pesticides residues to stream and pond sediments in a small catchment in Southern Sweden. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **62**: 55-62 (1999).
- Kwan W and Voelker B. Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems. *Environ. Sci. Technol.*, **37**:1150-1158 (2003).
- Lapworth D, Baran N, Stuart M and Ward R. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environ. Pollut.*, **163**:287-303 (2012).

Le Garrec H, Giamarchi P, Cabon J, Appriou P and Le Bihan A. Spectroscopic factors optimization in electrothermal atomic absorption spectrometry via an optimal experimental design matrix. *Anal. Chim. Acta*, **350**: 171-182 (1997).

Lee Y, Lee C and Yoon J. High Temperature Dependence of 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid Degradation by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system. *Chemosphere*, **51**: 963-971 (2003a).

Lee Y, Jeong J, Lee C, Kim S and Yoon J. Influence of various reaction parameters on 2,4-D removal in photo/ferrioxalate/ H_2O_2 process. *Chemosphere*, **51**:901-912 (2003b).

Lee C and Yoon J. Temperature dependence of hydroxyl radical formation in the $\text{hv}/\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ system. *Chemosphere*, **56**: 923-934 (2004).

Li W, Nanaboina V, Zhou Q and Korshin GV. Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products. *Water Res.*, **46**:403-412 (2012).

Madronich S and Flocke S. Theoretical estimation of biologically effective UV radiation at the Earth's surface. In: Zerefos C (ed) solar ultraviolet radiation – modeling, measurements & effects. NATO ASI Series I: Global Environmental Change. Springer, Berlin (1997).

Malato S, Fernández-Ibañez P, Maldonado MI, Blanco J and Gernjak W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today*, **147**:1-59 (2009).

Martha María del Carmen Ruiz and Oscar Pratto. Concentrated herbicide formulation, non-volatile, stable at low temperatures and soluble in water of 2,4-D [(2,4-dichlorophenoxy) acetic] acid. *US 7803738 B2* (2004).

MDDEP, Québec, Canadá. Ministerio de Desarrollo Sostenible, Medio Ambiente y Lucha contra el Cambio Climático. (2005).

http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/pesticides/cadrelegal_en.htm/

-
- Millet J y Miller C, In: *Estadística y quimiometría para química analítica*, 4ta ed., Pearson Educación S.A, Madrid (2002).
- Monteagudo J, Durán A, San Martín I and Aguirre M. Catalytic degradation of Orange II in a ferrioxalate-assisted photo-Fenton process using a combined UV-A/C solar pilot-plant system. *Appl. Catal. B*, **95**:120-129 (2010).
- Monteagudo J, Durán A, Aguirre M and San Martín I. Optimization of the mineralization of a mixture of phenolic pollutants under a ferrioxalate-induced solar photo-Fenton process. *J. Hazard. Mat*, 185:131-139 (2011).
- Montgomery D. (2005). In: *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley and Sons, New York, (2005).
- Murov S, Carmichael I and Hug G, In: *Handbook of Photochemistry*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, pp. 299-305 (1993).
- Murray K, Thomas S and Bodour A. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environ. Pollut.*, **158**: 3462-3471 (2010).
- Myers R and Montgomery D. In: *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. Wiley, USA (2002).
- Nichela D, Haddou M, Benoit-Marquié F, Maurette M, Oliveros E and García Einschlag F. Degradation kinetics of hydroxy and hydroxynitro derivatives of benzoic acid by Fenton-like and photo-Fenton techniques: A comparative study. *Appl. Catal. B: Environ.*, **98**: 171-179 (2010).
- Nogueira R, Silva M and Trovó A. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. *Sol. Energy*, **79**:384-392 (2005).

- Nogueira R, Trovó A and Modé D. Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol using an enhanced photo-Fenton process. *Chemosphere*, **48**:385-391 (2002).
- Ormad M, Ovelleiro J and Kiwi J. Photocatalytic degradation of concentrated solutions of 2,4-dichlorophenol using low energy light Identification of intermediates. *Appl. Catal. B*, **32**: 157-166 (2001).
- ONTARIO REGULATION 63/09, Ministerio de Medio Ambiente, Ontario, Canadá.
http://www.e-laws.gov.on.ca/html/reg/english/elaws_regs_090063_e.html/
- Ortiz de la Plata G, Alfano O and Cassano A. Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst. I. Proposal of a feasible, combined reaction scheme of heterogeneous and homogeneous reactions. *Appl. Catal. B*, **95**:1-13 (2010).
- Ozisik M. Radiative transfer and interactions with conduction and convection. Wiley, New York (1973).
- Peller J, Wiest O and Kamat P. Hydroxyl radical's role in the remediation of a common herbicide, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). *J. Phys. Chem. A.*, **108**: 10925-10933 (2004).
- Petrovic M, Gonzalez S and Barceló D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trac-Trend. Anal. Chem.*, **10**: 685-696 (2003).
- Piacentini R, Alfano O, Albizzati E and Luccini E. Herman J. Solar ultraviolet irradiance for clear sky days incident at Rosario, Argentina: measurements and model calculations. *J. Geophys. Res.*, **107**: 1-7 (2002).
- Pignatello J, Oliveros E and MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, **36**:1-84 (2006).

-
- Poyton H and Vulpe C. Ecotoxicogenomics: Emerging Technologies for Emerging Contaminants. *J. Am. Water Resour. As.*, **45**: 83-96 (2009).
- Pozdnyakov I, Kel O, Plyusnin V, Grivin V and Bazhin N. New Insight into Photochemistry of Ferrioxalate. *J. Phys. Chem. A*, **112**: 8316-8322 (2008).
- Prieto-Rodriguez L, Miralles-Cuevas S, Oller I, Agüera A, Li Puma G and Malato S. Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations. *J. Hazard. Mater.*, **211-212**: 131-7 (2012).
- Quesada Peñate I, Jáuregui Haza U, Wilhelm A and Delmas H. Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos. Estrategias para enfrentar la problemática. *Revista CENIC Ciencias Biológicas*, 40, N° 3 (2009).
- Radjenovic J, Sirtori C, Petrovic M, Barcelo D, Malato S. Solar photocatalytic degradation of persistent pharmaceuticals at pilot-scale: Kinetics and characterization of major intermediate products. *Appl. Catal. B: Environm.*, **89**: 255-269 (2009).
- Rossetti G, Albizzati E and Alfano O. Decomposition of formic acid in water solution employing the photo-Fenton reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**:1436-1444 (2002).
- Rossetti G, Albizzati E and Alfano O. Modeling of a flat.plate solar reactor. Degradation of formic acid by the photo-Fenton reaction. *Sol. Energy*, 77:461-470 (2004).
- Safarzadeh-Amiri A, Bolton JM and Cater SR. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water. Res.*, **31**:787-798 (1996).
- Sagawe G, Lehnard A, Lübber M and Bahnemann D. The insulated solar Fenton hybrid process: Fundamental investigations. *Helv. Chim. Acta*, **84**:3742-3759 (2001).

-
- Sannino D, Vaiano V, Ciambelli P and Isupova L. Mathematical modelling of the heterogeneous photo-Fenton oxidation of acetic acid on structured catalysts. *Chem. Eng. J.*, **224**:53–58 (2013).
- Santos-Juanes Jorda L, Ballesteros Martín MM, Ortega Gómez E, Cabrera Reina A, Román Sánchez IM, Casas López JL and Sánchez Pérez JA. Economic evaluation of the photo-Fenton process. Mineralization level and reaction time: The keys for increasing plant efficiency. *J. Hazard. Mater.*, **186**:1924-1929 (2011a).
- Santos-Juanes L, García Sánchez J, Casas López J, Oller I, Malato S and Sánchez Pérez J. Dissolved oxygen concentration: A key parameter in monitoring the photo-Fenton process. *Appl. Catal. B*, **104**:316-323 (2011b).
- Sapieszko R, Patel R and Matijevic E. Ferric hydrous oxide sols. Thermodynamics of aqueous hydroxo and sulfato ferric complexes. *Phys. Chem.*, **81**: 1061-1068 (1977).
- Satuf M, Brandi R, Cassano A and Alfano O. Quantum efficiencies of 4-chlorophenol photocatalytic degradation and mineralization in a well-mixed slurry reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**:43-51 (2007).
- Schwaab M and Pinto J. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant. *Chem. Eng. Sci.*, **62**: 2750-2764 (2007).
- Secretaría de Medio Ambiente, Provincia de Santa Fe. Res. 1089/82. <https://www.santafe.gov.ar/index.php/web/content/download/22767/111069/file/Resoluci%C3%B3n%20N%C2%BA%201089-82.pdf>
- Shaban Y and Khan S. Photoresponse of Visible Light Active CM-n-TiO₂, HM-n-TiO₂, CM-n-Fe₂O₃, and M-p-WO₃ towards Water Splitting Reaction. *Hindawi Publishing Corporation. International Journal of Photoenergy*. doi:10.1155/2012/749135 (2012).

-
- Sheen C, Dillon J, Bateman D, Simpson K and Macdonald T. Paracetamol toxicity: epidemiology, prevention and costs to the health-care system Commentary. *QJM*, **95**: 609-619 (2002).
- Siegel R and Howell J. Thermal radiation heat transfer, 3rd edn. Hemisphere, Washington (2002).
- Simunovic M, Kusic H, Koprivanac N and Bozic A. Treatment of simulated wastewater by photo-Fenton process: Part II. The development of mechanistic model. *Chem. Eng. J.*, **173**: 280-289 (2011).
- Silva M, Trovó A and Nogueira R. Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. *J. Photochem. Photobiol. A*, **191**:187-192 (2007).
- Sioi M, Bolosis A, Kostopoulou E and Poullos I. Photocatalytic treatment of colored wastewater from medical laboratories: Photocatalytic oxidation of hematoxylin. *J. Photochem. Photobiol. A*, **184**:18-25 (2006).
- Smital T. In: *The Handbook of Environmental Chemistry. Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste: Occurrence, Analysis and Effects*. Springer Berlin Heidelberg, Berlín, pp. 105-142 (2008).
- Souza D, Trovó A, Antoniosi Filho N, Silva M and Machado A. Degradation of the commercial herbicide glyphosate by photo-fenton process: evaluation of kinetic parameters and toxicity. *J. Braz. Chem.*, **24**: 1451-1460 (2013).
- Souza B, Dezotti M, Boaventura M and Vilar V. Intensification of a solar photo-Fenton reaction at near neutral pH with ferrioxalate complexes: A case study on diclofenac removal from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.*, **256**: 448-457 (2014).
- Spliid N and Koopen B. Ocurrence of pesticidas in Danish shallow ground water. *Chemosphere*, **37**: 1307-1316 (1998).

-
- Stuart M, Lapworth D, Cranea E and Hart A. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Sci. Total Environ.*, **416**: 1-21 (2012).
- Stuer-Lauridsen F, Birkved M, Hansen L, Holten H and Hallingsorensen B. Environmental risk assessment of human pharmaceuticals in Denmark after normal therapeutic use. *Chemosphere*, **40**: 783-793 (2000).
- Sun Y and Pignatello J. Organic intermediates in the degradation of 2,4-dochlorophenoxyacetic acid by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. *J. Agric. Chem.*, **41**:1139-1142 (1993a)
- Sun Y and Pignatello J. Photochemical reactions in the total mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. *Environ. Sci. Technol.*, **27**: 304-310 (1993b).
- Trovó A and Nogueira R. Diclofenac Abatement using Modified Solar Photo-Fenton Process with Ammonium Iron(III) Citrate. *J. Braz. Chem. Soc.*, **22**:1033-1039 (2011).
- Trovó A, Nogueira R, Agüera A, Fernandez-Alba A and Malato S. Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species. *Water Res.*, **46**:5374-5380 (2012).
- Trovó A, Santos Melo S and Nogueira P. Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process-Application to sewage treatment plant effluent. *J. Photochem. Photobio. A*, **198**: 215-220 (2008).
- Trovó A, Gomes O, Machado A, Neto W and Silva J. Degradation of the herbicide paraquat by photo-Fenton process: Optimization by experimental design and toxicity assessment. *J. Braz. Chem. Soc.* **24**: 76-85 (2013).
- UCEMA, Universidad del Centro de Estudios Macroeconómicos de Argentina. La Agricultura Argentina al 2020 (2010). <http://www.ucema.edu.ar/conferencias/download/2010/20.08.pdf>
- USDA, US Department of Agriculture, Forest Service. (1995). <http://www.fs.fed.us/>

-
- Walling C and Goosen A. Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**: 2987-2991 (1993).
- Vedrenne M, Vasquez-Medrano R, Prato-Garcia D, Frontana-Uribe B, Hernandez-Esparza M and Manuel de Andrés J. A ferrous oxalate mediated photo-Fenton system: Toward an increased biodegradability of indigo dyed wastewaters. *J. Hazard. Mat.*, **243**: 292-301.
- Yamal-Turbay E, Ortega E, Conte L, Graells M, Mansilla H, Alfano O and Pérez-Moya M. Photonic efficiency of the photodegradation of paracetamol in water by the photo-Fenton process. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 10.1007/s11356-014-2990-9 (2014).
- Yang L, Yu LE and Ray MB. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water Res.*, **42**:3480-3488 (2008).
- Yao C, Li T, Twu P, Pitner W and Anderson J. Selective extraction of emerging contaminants from water samples by dispersive liquid–liquid microextraction using functionalized ionic liquids. *J. Chromatogr. A.*, **1218**: 1556-1566 (2011).
- Younghee K, Kyungho C, Jinyong J, Sujung P, Pan-Gyi K and Jeongim P. Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. *Environ. Int.*, **33**: 370-375 (2007).
- Yu Y, Ma J and Hou Y. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water by ozone-hydrogen peroxide process. *J. Environ. Sci.*, **18**: 1043-1049 (2006).
- Zona R and Solar S. Oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ionizing radiation: degradation, detoxification and mineralization. *Radiat. Phys. Chem.*, **66**: 137-143 (2003).

**Doctorado en Ingeniería
mención Ambiental**

Título de la obra:

**Degradación de Contaminantes del Agua empleando
Reactores Solares a escala Planta Piloto**

Autor: Leandro Oscar Conte

Lugar: Santa Fe, Argentina

Palabras Claves:

Contaminantes Emergentes,
Ácido 2,4-diclorofenoxiacético,
Paracetamol,
Procesos Avanzados de Oxidación,
Reacción de foto-Fenton,
Foto-reactores Solares,
Cinéticas de Degradación,
Eficiencias Fotónicas y Cuánticas.