



INFLUENCIA DE DIVERSOS ANIONES EN LA DEGRADACIÓN FOTO-FENTON DEL HERBICIDA 2,4-D EN MEDIO ACUOSO A pH PRÓXIMO A LA NEUTRALIDAD

Giménez, Bárbara Natalí*

* Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química INTEC-UNL-CONICET. Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas FBCB-UNL. Santa Fe, Argentina.

Área temática: Ingeniería

Sub-área: Ambiental

Palabras Claves: ácido 2,4-diclorofenoxiacético, ferrioxalato, simulador solar

INTRODUCCIÓN

El ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) es el ingrediente activo en varias formulaciones de herbicidas utilizadas para el control de malezas, y el segundo herbicida más utilizado en Argentina. Debido a sus efectos tóxicos para la salud animal y humana (EPA, 2014), la manipulación de este plaguicida es regulada. Por su alta solubilidad relativa en agua, el 2,4-D ha sido detectado en aguas de río y de drenaje (Laganà y col., 2002). Por esto, es necesario desarrollar métodos para la reducción o eliminación de los productos agroquímicos en los recursos hídricos.

El proceso foto-Fenton es útil para destruir diferentes contaminantes (como compuestos biológicamente no degradables) que no pueden ser eliminados por medio de los tratamientos convencionales de aguas residuales (Bedoui y col., 2011). Esta reacción produce especies altamente oxidantes por la combinación de sales de hierro con peróxido de hidrógeno, bajo radiación UV-visible artificial o luz solar (Pignatello y col., 2006).

Sin embargo, es importante destacar, que la oxidación de compuestos orgánicos mediante el proceso foto-Fenton se encuentra inhibida en grado variable por la influencia de iones comúnmente presentes en aguas naturales, como fosfatos, cloruros, sulfatos, nitratos, entre otros. Estos iones interfieren en el proceso de distintas formas, principalmente atrapando los radicales hidroxilos formados y precipitando el hierro soluble (Pignatello y col., 2006; De Laat y col., 2004).

En estudios previos del grupo, se investigó la degradación foto-Fenton del 2,4-D utilizando diferentes fuentes de hierro (oxalato, citrato y sulfato férrico). Se evaluaron sus propiedades ópticas, y sus efectos sobre el comportamiento del sistema bajo diferentes condiciones de operación. Teniendo en cuenta las eficiencias cuánticas y fotónicas, tanto para la degradación como para la mineralización del herbicida, el ferrioxalato fue seleccionado como la fuente de catalizador que proporciona las mayores ventajas (Conte y col., 2014). Luego, se realizó un estudio teórico-experimental de la degradación foto-Fenton del 2,4-D en agua, proponiéndose un modelo cinético, derivado de una secuencia de reacciones, usando el ferrioxalato como fuente de hierro a pH=5. A partir del modelo propuesto y los datos experimentales obtenidos, se estimaron los parámetros cinéticos correspondientes aplicando un método de regresión no lineal (Conte y col., 2016).

Director: Conte, Leandro Oscar

Co-Director: Alfano, Orlando Mario

Proyectos Acreditados:

1. "Procesos solares de fotocatalisis y Foto-Fenton aplicados a la descontaminación del medio ambiente". Director: O.M. Alfano. Código y Organismo: CAI+D 2011 Tipo II A: PI 85-192, Res. "C.S." N° 280/2013, UNL.
2. "Remediación de la Contaminación del Agua o del Aire mediante Procesos Fotocatalíticos, empleando Radiación Solar y Artificial". Director: O.M. Alfano. Código y Organismo: PIP del CONICET N° 112-201101-00163.

OBJETIVOS

Partiendo de los resultados obtenidos por Conte y col. (2016), en el presente trabajo se estudia la degradación foto-Fenton del 2,4-D en medio acuoso en condiciones próximas a la neutralidad, utilizando un reactor a escala laboratorio y un simulador solar como fuente de radiación, evaluándose el efecto de diferentes aniones (Cl^{-1} , SO_4^{-2} , HCO_3^{-1} y NO_3^{-1}) presentes en la mezcla de reacción, y el comportamiento del sistema frente a condiciones desfavorables de baja radiación y una matriz de agua simulada.

Las concentraciones de aniones a ensayar fueron seleccionadas luego de una revisión bibliográfica acerca de los valores promedio de dichos aniones en aguas subterráneas, aguas superficiales, y agua de lluvia (Appelo C. & Postma D., 1994).

MATERIALES Y MÉTODOS

Para los ensayos se utilizó un reactor de placa plana con reciclo externo, iluminado lateralmente con un simulador solar (UV-VIS) Oriel 9600. Éste dispositivo experimental (**Fig. 1**) posee un volumen total de líquido de 3000 cm^3 y un volumen irradiado de $69,94 \text{ cm}^3$. Siendo, además, la potencia de irradiación nominal instalada de 150 W .

Es posible acoplar diferentes filtros al simulador, los que permiten corregir el espectro de emisión a condiciones próximas a las solares naturales. En este trabajo se utilizó la siguiente combinación de filtros: Filtro de Agua-Filtro de Masa de Aire AM0-Filtro de Masa Aire AM1.5D. Baja Radiación (F-1.5D).

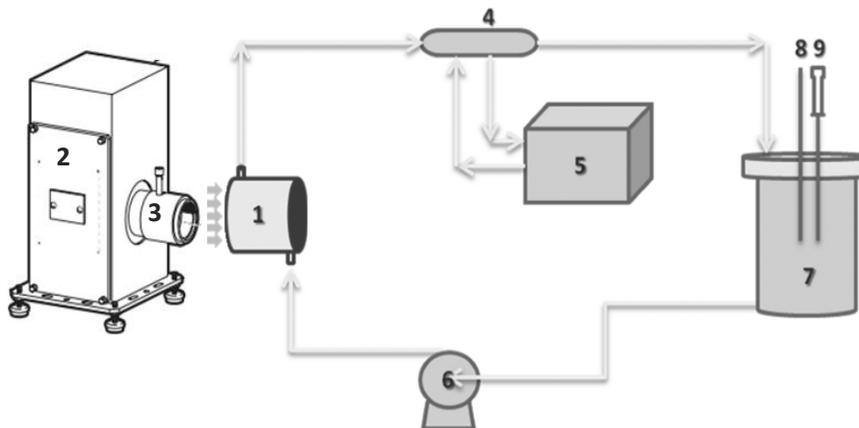


Figura 1: Esquema del dispositivo experimental. 1) foto-reactor de placa plana, 2) simulador solar, 3) colimador, 4) intercambiador de calor, 5) baño termostático, 6) bomba de recirculación, 7) tanque de almacenamiento, 8) termómetro, y 9) toma de muestra.

Se evaluó el comportamiento del sistema en las siguientes condiciones de operación: temperatura, $T=35^\circ\text{C}$, radiación, Rad (F-1.5D), relación molar de concentraciones iniciales $\text{H}_2\text{O}_2/2,4\text{-D}$ $R=28.5$, con la presencia de cada anión a evaluar individualmente, o todos ellos en conjunto.

Las concentraciones de dichos aniones fueron 88, 55, 100 y 25 ppm para Cl^{-1} , SO_4^{-2} , HCO_3^{-1} , NO_3^{-1} , respectivamente.

Las determinaciones de carbono orgánico total (COT), peróxido de hidrogeno, hierro total y hierro (II), ión oxalato, 2,4-D y del intermediario 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) se realizaron como se explica anteriormente en Conte y col (2016).

Las soluciones de 2,4-D, ferrioxalato y de cada uno de los aniones a ensayar son agregadas al reactor, y el pH del medio se ajusta a 5 empleando una solución concentrada de hidróxido de sodio. La temperatura del baño termostático se fija según la condición de trabajo, y la solución de H₂O₂ se agrega al reactor. Se extrae la muestra cero del ensayo, fraccionándola en alícuotas según las determinaciones a realizar. Luego, se permite el ingreso de la radiación al sistema y se extraen muestras a los tiempos predefinidos.

Para todos los ensayos realizados, las concentraciones iniciales de 2,4-D y de Fe(III) fueron 30 ppm y 3 ppm, respectivamente. A partir de ensayos preliminares se concluyó que la relación molar óptima oxalato/hierro es 10 a 1. En esta condición el hierro se mantiene en solución durante el transcurso del ensayo (t=180 min).

RESULTADOS

La **Fig. 2** muestra la concentración relativa del 2,4-D ($C_{2,4-D}$) en función del tiempo. En esta grafica se puede observar, en primer lugar, una correcta representación por parte del modelo cinético validado (líneas con trazas) de los resultados experimentales obtenidos sin la presencia de aniones, esto para tres condiciones operacionales distintas (R= 7; 28.5 y 50).

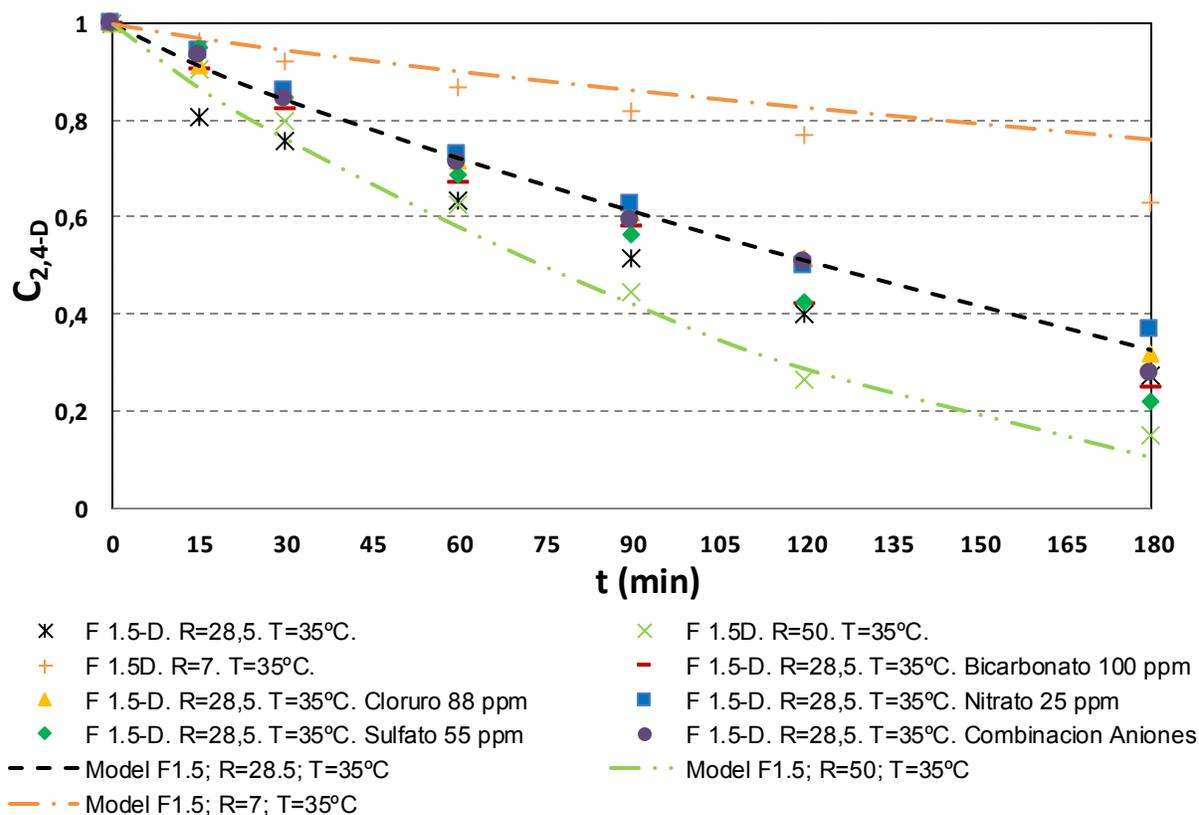


Figura 2: Concentraciones relativas del 2,4-D ($C_{2,4-D}$) experimentales (símbolos) y predichas (líneas) en función del tiempo para las diferentes condiciones experimentales.

Además, se presentan ($R=28.5$), las conversiones obtenidas del herbicida bajo la presencia de los distintos aniones estudiados. Puede observarse que la influencia de los aniones sobre la eficiencia del proceso de degradación es débil, ya sea de cada uno de ellos por separado, o de todos ellos en conjunto. Los aniones que tienen mayor influencia sobre el sistema son el Nitrato y el Cloruro, con los cuales la conversión se redujo en un 9% y un 4%, respectivamente, en relación al porcentaje alcanzado en los ensayos llevados a cabo sin aniones, esto para un tiempo de reacción de 180 minutos. Por ejemplo, al operar dicho sistema con una concentración de NO_3^{-1} de 25 ppm, luego de 180 minutos de reacción, se observa una reducción del 2,4-D de un 63% aproximadamente, en comparación con una reducción del 75% observada en ausencia de aniones.

En la **Fig. 2** también se puede observar que, aunque se combinen los aniones en el proceso ($R=28.5$), las conversiones alcanzadas no son tan bajas como las obtenidas al reducir la relación molar de concentraciones iniciales $\text{H}_2\text{O}_2/2,4\text{-D}$ a $R=7$.

También, se evaluó la influencia de compuestos húmicos y de los coadyuvantes presentes en la formulación de un herbicida comercial sobre el proceso (resultados no presentados), en ambos casos se vio que dicha influencia no es significativa.

CONCLUSIÓN

A partir de los resultados experimentales, donde se observó la baja influencia de los diferentes aniones (Cl^{-1} , SO_4^{-2} , HCO_3^{-1} , NO_3^{-1}) sobre la conversión del 2,4-D, se pudo comprobar la efectividad del proceso foto-Fenton en la degradación de dicho herbicida, esto para condiciones de pH próximas a la neutralidad y empleando una matriz acuosa de similares características a las de un agua real.

BIBLIOGRAFÍA

- Appelo C. & Postma D.**, 1994. Geochemistry, groundwater and pollution. Balkema, Rotterdam, The Netherlands. Pág. 536.
- Bedoui, A.; Elalaoui, L.; Abdel-Wahab, A.; Bensalah, N.**, 2011. Photo-Fenton treatment of actual agro-industrial wastewaters. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 6673.
- Conte, L.O., Querini, P., Albizzati, E.D., Alfano, O.M.**, 2014. Photonic and quantum efficiencies for the homogeneous photo-Fenton degradation of herbicide 2,4-D using different iron complexes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 89, 1967-1974.
- Conte, L.O.; Schenone, A.V.; Alfano, O.M.**, 2016. Photo-Fenton degradation of the herbicide 2,4-D in aqueous medium at pH conditions close to neutrality. *J. Environ. Manage.* 170, 60-69.
- De Laat, J., Le, G.T., Legube, B.**, 2004. A comparative study of the effects of chloride, sulphate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2$. *Chemosphere* 55, 715-723.
- Laganà, A., Bacaloni, A., Leva, I.D., Faberi, A., Fago, G., Marino, A.**, 2002. Occurrence and determination of herbicides and their major transformation products in environmental waters. *Anal. Chim. Acta* 462, 187-198.
- Pignatello, J.J., Oliveros, E., MacKay, A.**, 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 36, 1-84.