



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral
para la obtención del grado académico de:

DOCTORA EN TECNOLOGÍA QUÍMICA

Título de la Tesis:

**DEGRADACIÓN DE MEZCLAS DE CONTAMINANTES EN
AGUA UTILIZANDO EL PROCESO AVANZADO DE
OXIDACIÓN QUE EMPLEA LA COMBINACIÓN DE
RADIACIÓN ULTRAVIOLETA Y PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.**

Lic. Melisa Lourdes Mariani

Institución donde se realizó:

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC)
(UNL-CONICET)

I N T E C



Directora

Dra. Cristina Susana Zalazar

Co-Director

Dr. Alberto Enrique Cassano

Miembros del jurado

Dr. Miguel Ángel Blesa (UNSAM-CONICET)
Dra. Griselda Alejandra Eimer (UTN Córdoba-CONICET)
Dr. Marcelo César Murguía (UNL-CONICET)

Año de presentación

2014

*A mi hijo Ignacio,
la luz de mi vida.*

*A mi esposo,
por su paciencia y apoyo durante estos años.*

*A mis padres,
a quienes les debo todo lo que soy.*

AGRADECIMIENTOS

A mi directora, Cristina, por haberme iniciado en el camino de la investigación. Por su dedicación y ayuda durante todo el desarrollo de mi tesis. Por su contención, afecto y apoyo en todos los momentos.

A mi co-director, Alberto, por orientarme y brindarme sus conocimientos para el desarrollo de este trabajo de tesis.

A Tatín, por su excelente predisposición para ayudarme en el desarrollo del programa computacional para el modelado cinético, por su colaboración y calidez humana.

A los miembros del jurado, por el interés en la evaluación de la presente tesis.

A todos los integrantes del Grupo Ingeniería de los Fotorreactores. Especialmente a Antonio Negro por su colaboración y apoyo.

A mis compañeras becarias y de estudio por todos los momentos compartidos, por su apoyo y contención diaria.

A Jazmín, alumna de Lic. en Biotecnología por su colaboración en los ensayos de degradación de la mezcla glifosato + dicamba.

Al personal del Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) y del Centro Científico Tecnológico (ex CERIDE).

Al CONICET, la UNL y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANCyP) por el apoyo financiero.

A mi esposo por ser mi sostén y contención diario, por su paciencia y comprensión en estos años.

A mis padres y hermana por su ayuda incondicional y por acompañarme en todos los momentos de mi vida.

RESUMEN

La aplicación del proceso UV/H₂O₂ para la degradación de contaminantes requiere un análisis de los mecanismos y de la cinética de reacción implicada como así también de un control efectivo de los parámetros de diseño y operación del proceso. Es por esto que resulta imprescindible disponer de la expresión cinética correspondiente a los compuestos a degradar para realizar el diseño de reactores fotoquímicos y llevar a cabo los cambios de escalas necesarios para ejecutar aplicaciones a casos de tratamientos de efluentes reales. En la literatura existen varios modelos cinéticos que predicen satisfactoriamente el comportamiento del sistema cuando se aplica el proceso UV/H₂O₂ aunque, en la gran mayoría de los casos, estos modelos cinéticos se aplican a un único contaminante.

En la presente tesis, se estudia la degradación de mezclas de contaminantes en agua aplicando el proceso UV/H₂O₂. Se realiza el modelado cinético de cada mezcla seleccionada acompañado de su correspondiente validación experimental.

Primeramente se estudió una mezcla de contaminantes modelo, conformada por el ácido dicloroacético (DCA) y el ácido fórmico (FA), los cuales se caracterizan por ser compuestos de estructura química simple. Se realizaron experiencias en las cuales se estudiaron las diferentes variables que afectan el proceso (concentración inicial de H₂O₂, pH inicial, concentración inicial de la mezcla de contaminantes, radiación incidente) con el objetivo de encontrar las condiciones experimentales donde la velocidad de degradación global sea la mayor. A continuación, se desarrolló un modelo cinético simplificado (considerando solo dos etapas de fotólisis) basado en un esquema de reacción que surge del estudio de la bibliografía y la evidencia experimental. Teniendo en cuenta las expresiones de velocidad de reacción de las especies de DCA, FA y H₂O₂ se obtuvieron las constantes cinéticas correspondientes (k_8 , k_{12} y k_{13}) mediante un programa de optimización computacional utilizando un método de regresión no lineal de mínimos cuadrados. Este programa incluyó la resolución del balance de materia para cada especie y la resolución del campo radiante para la configuración geométrica adoptada.

Posteriormente se estudió una mezcla de contaminantes de estructura química más compleja. Dado que nuestro país se dedica principalmente a la actividad agrícola, el uso de agroquímicos es una práctica común, siendo la contaminación por plaguicidas uno de los principales problemas, debido a la persistencia de este tipo de sustancias y su marcada

incidencia ambiental. En cuanto a la selección de la mezcla de plaguicidas a estudiar, se tuvo en cuenta que el segmento de herbicidas es el más importante en cuanto a la participación en el mercado total de agroquímicos, siendo el glifosato el herbicida más utilizado. Su empleo masivo ha generado la aparición de especies de malezas tolerantes o resistentes a este principio activo, por lo que una de las estrategias principales para el control de malezas es aplicarlo en combinación con otro herbicida, generalmente de tipo hormonal. Por lo tanto, se seleccionó para el estudio la mezcla de glifosato + 2,4-D (ácido 2,4 diclorofenoxiacético). Se estudiaron las variables que afectan el proceso UV/H₂O₂ (concentración inicial de H₂O₂, pH inicial, concentración inicial de la mezcla de contaminantes, radiación incidente) y se evaluó la formación de intermediarios y productos finales de reacción. Además de realizarse la medición del carbono orgánico total (COT) para seguir el grado de mineralización de la mezcla de herbicidas, se aplicaron ensayos de toxicidad y de demanda química de oxígeno para evaluar el tratamiento.

También se compararon las dos mezclas empleadas observándose la diferencia de reactividad entre las especies de una misma mezcla y los cambios que se producen en la velocidad de degradación según el compuesto se encuentre solo o formando parte de una mezcla.

Luego se realizó el modelado cinético de la mezcla de herbicidas. Se propusieron dos modelos A y B, en base a dos esquemas de reacción diferentes. El modelo cinético A fue derivado teniendo en cuenta el modelo cinético desarrollado para la mezcla de contaminantes simples DCA + FA. Se evaluaron dos propuestas: modelo A simplificado (teniendo en cuenta solo dos etapas de fotólisis) y modelo A completo (considerando todo el esquema de reacción) y se estimaron las constantes cinéticas correspondientes (k_6 y k_7). Luego, para lograr una mejor representación de la concentración de todas las especies se planteó el modelo B, el cual comprendió 14 etapas (reacciones de fotólisis y de degradación de los herbicidas y equilibrios químicos) e involucró la estimación de dos constantes cinéticas (k_{13} y k_{14}). Este modelo representó adecuadamente la evolución temporal de todas las especies (glifosato, 2,4-D y H₂O₂).

Finalmente se realizó la aplicación del modelo cinético desarrollado para la mezcla de glifosato + 2,4-D a otra mezcla de herbicidas. Se seleccionó la mezcla de los herbicidas glifosato y dicamba, por ser también una combinación muy usada. Se aplicó el modelo en

base al esquema cinético de 14 etapas desarrollado previamente, pero para este caso se estimó solamente la constante cinética del dicamba utilizando el programa de estimación desarrollado previamente. Nuevamente se obtuvo una buena representación de todas las especies implicadas con la aplicación del modelo propuesto.

De acuerdo a los resultados alcanzados pudo comprobarse que la metodología desarrollada en este trabajo de tesis puede ser usada para el análisis cinético del proceso UV/H₂O₂ tratando otras mezclas de contaminantes.

INDICE GENERAL

CAPITULO 1: Introducción.....	2
CAPITULO 2: Degradación de la mezcla de contaminantes simples (DCA + FA) Modelado cinético.....	21
CAPITULO 3: Degradación de la mezcla de contaminantes compleja (glifosato + 2,4-D).....	57
CAPITULO 4: Modelado cinético de la mezcla de contaminantes compleja (glifosato + 2,4-D).....	85
CAPITULO 5: Aplicación del modelado cinético a otra mezcla de herbicidas (glifosato + dicamba).....	109
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS	119
APÉNDICE	125
NOMENCLATURA	154
BIBLIOGRAFIA	158

INDICE EXTENDIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	2
1.1 Problemática de la contaminación del agua.....	3
1.2 Tecnologías de remoción de contaminantes en agua.....	4
1.2.1 Proceso UV/H ₂ O ₂	6
1.2.1.1 Fotólisis del H ₂ O ₂	7
1.2.1.2 Características que afectan el proceso UV/H ₂ O ₂	8
1.3 Relevancia del desarrollo de modelos cinéticos.....	9
1.4 Selección de las mezclas de contaminantes a estudiar.....	11
1.4.1 Mezcla de contaminantes simples.....	12
1.4.2 Mezcla de contaminantes compleja.....	13
1.4.2.1 Características de los herbicidas seleccionados.....	15
1.5 Objetivos y metodología de trabajo empleada.....	17
1.5.1 Objetivos generales.....	17
1.5.2 Objetivos específicos.....	17
1.5.3 Metodología de trabajo empleada.....	18
2. DEGRADACIÓN DE LA MEZCLA DE CONTAMINANTES SIMPLES (DCA + FA). MODELADO CINÉTICO.....	21
2.1 Estudio experimental de la mezcla de contaminantes simples DCA + FA.....	22
2.1.1 Descripción del fotorreactor.....	22
2.1.2 Corridas experimentales y operación del fotorreactor.....	24
2.2 Resultados experimentales.....	26
2.2.1 Determinación de reacciones de fotólisis y oscuras.....	26
2.2.2 Efecto del pH inicial y de la concentración inicial de H ₂ O ₂	26
2.2.3 Efecto de la concentración inicial de los contaminantes.....	29
2.2.4 Evolución del ión cloruro y del COT.....	32

2.3	Esquema de reacción propuesto para la degradación de la mezcla de DCA + FA.....	34
2.4	Desarrollo del modelo cinético.....	37
2.5	Formación de HCl.....	41
2.6	Balance de radiación.....	41
2.7	Balance de materia.....	42
2.8	Estimación de las constantes cinéticas y evaluación del modelo para la mezcla DCA + FA.....	44
2.9	Constantes cinéticas estimadas por el modelo y valores de literatura.....	51
2.10	Evaluación de la calidad del modelo.....	53
3.	DEGRADACIÓN DE LA MEZCLA DE CONTAMINANTES COMPLEJA (GLIFOSATO + 2,4-D).....	57
3.1	Estudio experimental de la degradación de la mezcla de contaminantes compleja (glifosato + 2,4-D).....	58
3.2	Dispositivo experimental.....	58
3.3	Operación del reactor.....	59
3.4	Mediciones analíticas y ensayo de toxicidad.....	59
	3.4.1 Análisis de glifosato.....	59
	3.4.2 Análisis de 2,4-D.....	60
	3.4.3 Análisis de intermediarios y productos finales.....	61
	3.4.4 Determinación de peróxido de hidrógeno y de COT.....	61
	3.4.5 Análisis de la demanda química de oxígeno (DQO).....	61
	3.4.6 Ensayo de toxicidad.....	61
3.5	Resultados.....	62
	3.5.1 Ensayos preliminares.....	62
	3.5.2 Efecto del pH inicial.....	63
	3.5.3 Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno.....	67
	3.5.4 Efecto de la concentración inicial de glifosato y 2,4-D en la mezcla.....	70

3.5.5 Evolución del COT.....	74
3.5.6 Formación de subproductos e intermediarios.....	74
3.5.7 Ensayos de toxicidad.....	79
3.5.7.1 Importancia de la evaluación de la toxicidad en PAOs.....	79
3.5.7.2 Resultados del ensayo de toxicidad.....	80
3.5.8 Ensayos de demanda química de oxígeno y cálculo del estado de oxidación medio (EOM).....	81
4. MODELADO CINETICO DE LA MEZCLA DE CONTAMINANTES COMPLEJA (GLIFOSATO + 2,4-D).....	85
4.1 Modelo A.....	86
4.1.1 Modelo A simplificado.....	87
4.1.2 Estimación de las constantes cinéticas del modelo A simplificado.....	90
4.2.3 Modelo A completo.....	91
4.2 Modelo B.....	93
4.2.1 Estimación de las constantes cinéticas y evaluación del modelo B.....	96
4.3 Constantes cinéticas estimadas (modelo B) y valores de literatura.....	102
4.4 Evaluación de la calidad del modelo B.....	105
5. APLICACIÓN DEL MODELADO CINÉTICO A OTRA MEZCLA DE HERBICIDAS (GLIFOSATO + DICAMBA).....	109
5.1 Selección de la mezcla de herbicidas a estudiar.....	110
5.2 Ensayos de degradación de la mezcla glifosato + dicamba.....	112
5.2.1 Determinación de la concentración de dicamba y glifosato.....	112
5.3 Estudio del efecto del pH inicial.....	113
5.4 Aplicación del modelo desarrollado.....	114

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS.....	119
Conclusiones generales.....	119
Perspectivas futuras.....	122
APÉNDICE.....	125
A.1 Propiedades fisicoquímicas de los compuestos estudiados.....	125
A.2 Corridas experimentales de la mezcla de contaminantes simples (DCA + FA).....	128
A.3 Reactivos utilizados en las experiencias.....	129
A.4 Actinometría.....	130
A.5 Curvas de calibrado para la medición de DCA, FA y cloruro.....	133
A.6 Determinación de la concentración de H ₂ O ₂	136
A.7 Medición de COT.....	139
A.8 Desarrollo del programa de optimización para la obtención de las constantes cinéticas.....	141
A.9 Corridas experimentales realizadas para la mezcla de glifosato + 2,4-D.....	143
A.10 Curvas de calibrado para la medición de glifosato y 2,4-D.....	144
A.11 Curva de calibrado para la determinación de Demanda Química de Oxígeno.....	146
A.12 Determinación de intermediarios, productos finales de reacción y COT.....	149
A.13 Corridas experimentales realizadas para la mezcla de glifosato + dicamba.....	152
NOMENCLATURA.....	154
BIBLIOGRAFÍA.....	158

INDICE DE FIGURAS**CAPITULO 1**

Figura 1.1. Estructuras químicas del DCA y FA.....	12
Figura 1.2. Evolución del consumo de glifosato en Argentina, 1991-2007.....	14
Figura 1.3. Estructura química del glifosato.....	15
Figura 1.4. Estructura química del 2,4-D.....	16

CAPITULO 2

Figura 2.1. Fotografía del reactor iluminado.....	23
Figura 2.2. Esquema del dispositivo experimental utilizado.....	24
Figura 2.3. Efecto del pH inicial.....	27
Figura 2.4. Degradación de la mezcla de DCA (5 h de reacción) y de FA (2 horas de reacción) vs. Relación molar.....	28
Figura 2.5. Concentración en función del tiempo para $r = 2$	29
Figura 2.6. Efecto de la concentración inicial en la mezcla de DCA y FA.....	30
Figura 2.7. Concentración adimensional (C_{DCA} / C_{DCA}^0) en función del tiempo....	31
Figura 2.8. Concentración adimensional (C_{FA} / C_{FA}^0) en función del tiempo.....	32
Figura 2.9. Comparación de cloruro experimental y teórico.....	33
Figura 2.10. Comparación de COT experimental y COT calculado.....	34
Figura 2.11. Procedimiento para la estimación de constantes cinéticas.....	45
Figura 2.12. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H_2O_2 de $53,7 \text{ mg L}^{-1}$	46
Figura 2.13. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H_2O_2 de $208,4 \text{ mg L}^{-1}$	46
Figura 2.14. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H_2O_2 de $560,1 \text{ mg L}^{-1}$	47
Figura 2.15. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H_2O_2 de $809,7 \text{ mg L}^{-1}$	47

Figura 2.16. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H_2O_2 de $1093,5 \text{ mg L}^{-1}$	48
Figura 2.17. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H_2O_2 de $242,5 \text{ mg L}^{-1}$	48
Figura 2.18. Resultados experimentales y del modelo en función del tiempo para distintas concentraciones iniciales de la mezcla de DCA y FA.....	49
Figura 2.19. VRPA y velocidad de reacción de desaparición en función del tiempo (a) DCA (b) FA.....	50
Figura 2.20. Evolución temporal de la concentración de DCA empleando las constantes cinéticas de literatura y las estimadas por el modelo.....	52
Figura 2.21. Evolución temporal de la concentración de FA empleando las constantes cinéticas de literatura y las estimadas por el modelo	53
Figura 2.22. Comparación entre concentraciones experimentales y las estimadas por el modelo. (a) DCA (b) FA (c) H_2O_2 (d) Cloruro.....	53

CAPITULO 3

Figura 3.1. Evolución temporal de la Concentración de glifosato y 2,4-D en la mezcla (sin H_2O_2).....	62
Figura 3.2. Degradación de la mezcla de Glifosato y 2,4-D a pHs iniciales: 3,5, 7 y 10.....	65
Figura 3.3. Diferentes formas del glifosato en función del pH.....	65
Figura 3.4. Efecto del pH inicial sobre la degradación de la mezcla de glifosato y 2,4-D.....	66
Figura 3.5. Efecto del pH inicial sobre la mineralización del COT.....	67
Figura 3.6. Porcentaje de conversión de glifosato (6 horas) y 2,4-D (2 horas) en función de la relación molar inicial.....	68
Figura 3.7. Concentración de glifosato y 2,4-D en la mezcla en función del tiempo.....	69
Figura 3.8. Efecto de la concentración inicial de glifosato y 2,4-D en la mezcla (a)glifosato (b) 2,4-D.....	70
Figura 3.9. Efecto de la concentración inicial de la mezcla de glifosato y 2,4-D sobre la velocidad inicial de reacción (a) glifosato (b) 2,4-D.....	71

Figura 3.10. Concentraciones adimensionales en función del tiempo (a) 2,4-D (b) Glifosato.....	73
Figura 3.11. Remoción del COT (%) en función del tiempo.....	74
Figura 3.12. Ruptura inicial del 2,4-D.....	75
Figura 3.13. Formación de intermediarios en la degradación de 2,4-D (a) 2,4-DCP y cloruro (b) ácidos oxálico, acético y glicólico.....	76
Figura 3.14. Evolución del cloruro en la mezcla de glifosato y 2,4-D.....	77
Figura 3.15. Ruptura de glifosato via C-N o C-P.....	78
Figura 3.16. Evolución de fosfato en la mezcla de glifosato y 2,4-D.....	78
Figura 3.17. Toxicidad (porcentaje de inhibición de <i>Vibrio fischeri</i>) y evolución del COT para una corrida típica	80
Figura 3.18. Evolución de la DQO durante el tratamiento.....	82
Figura 3.19. Evolución del COT y EOM durante la degradación de la mezcla de herbicidas.....	83

CAPITULO 4

Figura 4.1. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H_2O_2 de $395,4 \text{ mg L}^{-1}$	91
Figura 4.2. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H_2O_2 de $855,2 \text{ mg L}^{-1}$	91
Figura 4.3. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H_2O_2 de $154,1 \text{ mg L}^{-1}$	97
Figura 4.4. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H_2O_2 de $395,4 \text{ mg L}^{-1}$	97
Figura 4.5. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H_2O_2 de $621,8 \text{ mg L}^{-1}$	98
Figura 4.6. Resultados experimentales y del modelo en función del tiempo para distintas concentraciones iniciales de la mezcla de glifosato y 2,4-D.....	99
Figura 4.7. Resultados experimentales y del modelo para glifosato en la mezcla bajo distintas condiciones de radiación.....	100

Figura 4.8. Resultados experimentales y del modelo para 2,4-D en la mezcla bajo distintas condiciones de radiación	101
Figura 4.9. VRPA y velocidad de reacción de desaparición en función del tiempo (a) glifosato (b) 2,4-D.....	102
Figura 4.10. Evolución temporal de la concentración de glifosato (a) y 2,4-D (b) empleando las constantes cinéticas de literatura y las estimadas por el modelo.....	104
Figura 4.11. Comparación entre concentraciones experimentales y las estimadas por el modelo (a) glifosato (b) 2,4-D (c) H ₂ O ₂	105
 CAPITULO 5	
Figura 5.1. Estructura química del herbicida dicamba.....	110
Figura 5.2. Efecto del pH inicial en la mezcla de glifosato + dicamba.....	113
Figura 5.3. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H ₂ O ₂ de 80,5 mg L ⁻¹	115
Figura 5.4. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H ₂ O ₂ de 164,3 mg L ⁻¹	116
Figura 5.5. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H ₂ O ₂ de 414,3 mg L ⁻¹	116
 APÉNDICE	
Figura A.1. Curva de calibrado para DCA.....	133
Figura A.2. Curva de calibrado para FA.....	134
Figura A.3. Curva de calibrado para Cloruro.....	135
Figura A.4. Curva de calibrado para peróxido de hidrógeno.....	137
Figura A.5. Curva de calibrado para glifosato.....	144
Figura A.6. Curva de calibrado para 2,4-D.....	145
Figura A.7. Curva de calibrado para medición de DQO.....	147

Figura A.8. Evolución temporal de intermediarios (a) y productos finales y COT (b) pH inicial= 3, 5 y $r = 4$	149
Figura A.9. Evolución temporal de intermediarios (a) y productos finales y COT (b) pH inicial= 7 y $r = 4$	149
Figura A.10. Evolución temporal de intermediarios (a) y productos finales y COT (b) pH inicial= 10 y $r = 1$	149
Figura A.11 Evolución temporal de intermediarios (a) y productos finales y COT (b) pH inicial= 10 y $r = 2$	150
Figura A.12 Evolución temporal de intermediarios (a) y productos finales y COT (b) pH inicial= 10 y $r = 10$	150
Figura A.13 Evolución temporal de intermediarios (a) y productos finales y COT (b) pH inicial= 10 y $r = 5$	150
Figura A.14 Evolución temporal de intermediarios (a) y productos finales y COT (b) pH inicial= 10 y $r = 20$	151
Figura A.15 Evolución temporal de intermediarios (a) y productos finales y COT (b) $C_{\text{Glifosato}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{2,4\text{-D}}^0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$;	151

INDICE DE TABLAS**CAPITULO 1**

Tabla 1.1. Constantes de velocidad (k en $M^{-1} s^{-1}$) del radical hidroxilo en agua en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos.....	5
---	---

CAPITULO 2

Tabla 2.1. Dimensiones del reactor utilizado en las experiencias.....	22
Tabla 2.2. Condiciones experimentales.....	25
Tabla 2.3. Esquema de reacción propuesto para la degradación de la mezcla de DCA + FA.....	35
Tabla 2.4. Valores de las constantes cinéticas estimadas por el modelo.....	44
Tabla 2.5. Constantes cinéticas para DCA y FA.....	51

CAPITULO 3

Tabla 3.1. Condiciones experimentales.....	58
Tabla 3.2. Condiciones operativas de la Cromatografía Líquida de Intercambio Iónico.....	60
Tabla 3.3. Condiciones operativas de la Cromatografía Líquida (HPLC-UV)...	60

CAPITULO 4

Tabla 4.1. Esquema de reacción propuesto para el Modelo A.....	86
Tabla 4.2. Valores de las constantes cinéticas estimadas del modelo A simplificado.....	90
Tabla 4.3. Esquema de reacción propuesto para el Modelo B.....	94
Tabla 4.4. Valores de las constantes cinéticas estimadas del modelo B.....	96
Tabla 4.5. Constantes cinéticas para glifosato y 2,4-D.....	103

CAPITULO 5

Tabla 5.1. Propiedades Fisicoquímicas del Dicamba.....	111
Tabla 5.2. Condiciones experimentales.....	112
Tabla 5.4. Valores de los parámetros estimados por el modelo.....	115

APÉNDICE

Tabla A.1 Propiedades fisicoquímicas del DCA.....	125
Tabla A.2 Propiedades fisicoquímicas del FA.....	125
Tabla A.3 Propiedades fisicoquímicas del glifosato.....	126
Tabla A.4 Propiedades fisicoquímicas del 2,4-D.....	127
Tabla A.5 Corridas experimentales de la mezcla de contaminantes simples (DCA + FA).....	128
Tabla A.6 Radiación incidente.....	132
Tabla A.7 Datos de la Curva de calibrado de DCA.....	133
Tabla A.8 Datos de la Curva de calibrado de FA.....	134
Tabla A.9 Datos de la Curva de calibrado de Cloruro.....	135
Tabla A.10 Datos de la Curva de calibrado de H ₂ O ₂	137
Tabla A.11 Características del equipo analizador de COT.....	140
Tabla A.12 Corridas experimentales realizadas para la mezcla de glifosato + 2,4-D.....	143
Tabla A.13 Datos de la Curva de calibrado de glifosato.....	144
Tabla A.14 Datos de la Curva de calibrado de 2,4-D.....	145
Tabla A.15 Datos de la Curva de calibrado para DQO.....	148
Tabla A.16 Corridas experimentales realizadas para la mezcla de glifosato + dicamba.....	152

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presenta un panorama general acerca de la problemática de la contaminación del agua y se mencionan los métodos de remediación de aguas contaminadas: procesos convencionales y procesos avanzados de oxidación. Se describe específicamente el proceso UV/H₂O₂ y se destaca la relevancia del desarrollo de modelos cinéticos, con énfasis en su aplicación a mezclas de compuestos. Luego se definen las mezclas de contaminantes seleccionadas para el desarrollo de esta tesis: una mezcla de compuestos simples como modelo de estudio y posteriormente una mezcla de contaminantes compleja de relevancia ambiental (agroquímicos). Finalmente se exponen los objetivos generales de la tesis y la metodología de trabajo empleada.

1.1 Problemática de la contaminación del agua

La contaminación de las aguas puede proceder de fuentes naturales o de actividades antropogénicas. La contaminación natural puede ser causada por erosión del suelo, incendios forestales, erupción de volcanes, etc. que generan que determinadas sustancias entren al agua sin que intervenga la acción humana. Pero la fuente de contaminación más importante es la provocada por la actividad del hombre.

Existen diversos focos de contaminación antropogénica, siendo uno de los más problemáticos la contaminación proveniente de los efluentes domésticos e industriales. En América Latina alrededor del 90% de las aguas servidas y el 70% de los desechos industriales en los países en vías de desarrollo se descargan sin tratamiento alguno, provocando con frecuencia la contaminación del agua para consumo (Cirelli *et al.*, 2005). Los efluentes domésticos generan principalmente residuos orgánicos, provenientes de restos de alimentos, polvos de lavado, detergentes, etc., que junto con una inapropiada disposición final de residuos (plásticos, botellas y otros productos utilizados en el hogar) son arrojados a los recursos de agua ocasionando graves daños en el ecosistema acuático. Los efluentes industriales, según el tipo de industria, producen distintos residuos como metales pesados, disolventes, ácidos, etc. que si no reciben un tratamiento llegan a las aguas ocasionando serios daños en el ecosistema acuático.

En las últimas décadas el gran crecimiento de la industria farmacéutica y cosmética ha dado lugar a la generación de sustancias que son introducidas continuamente al medio ambiente, causando efectos negativos sobre el mismo. Este tipo de sustancias recibe el nombre de contaminantes emergentes, y entre ellos se encuentran los antibióticos, analgésicos, hormonas anticonceptivas, fragancias, etc. (Satuf, 2008).

Otra fuente importante de contaminación del agua proviene de la agricultura debido al uso de los agroquímicos. La contaminación por plaguicidas ha sido reconocida como el principal problema en muchos países, debido a la persistencia de este tipo de sustancias y su marcada incidencia ambiental. Los residuos de agroquímicos están ampliamente distribuidos tanto en aguas superficiales como aguas de subsuelo y su incidencia sigue los patrones geográficos y estacionales del uso de agroquímicos en cada área en particular. Entre los efectos no deseados que provoca su uso se encuentran: generación de organismos resistentes, persistencia ambiental de residuos tóxicos y la contaminación de recursos hídricos con degradación de la flora y fauna. Las Naciones Unidas estiman que menos del 1% de todos los plaguicidas aplicados en la agricultura llegan a los cultivos. La mayoría termina contaminando la tierra, el aire y

principalmente el agua (Malato *et al.*, 2000). El grado de contaminación depende de las condiciones climáticas, como las lluvias y los vientos, del tipo de suelo, de la presencia de corrientes de agua, de la presentación del producto y de la técnica de aplicación (área, terrestre, etc).

Todos estos contaminantes pueden incorporarse en el medio ambiente, dispersarse y persistir en extensiones mucho más grandes que las esperadas ocasionando graves problemas ambientales y daños a la salud de las personas. Debido a esto, es fundamental la prevención y control de la contaminación del agua, dado que la misma es un factor estratégico para el desarrollo y un factor decisivo de la calidad de vida de los pueblos. Es por esto que es imperiosa la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías de tratamiento que sean simples y eficientes para la remoción de contaminantes presentes en agua.

1.2 Tecnologías de remoción de contaminantes en agua

En la actualidad las aguas residuales pueden ser procesadas por tratamientos biológicos, por adsorción con carbón activado o por tratamientos químicos convencionales (Doménech *et al.*, 2004).

En lo que respecta a los tratamientos biológicos una de las principales ventajas es su bajo costo, pero frecuentemente no son eficientes para tratar efluentes con sustancias orgánicas tóxicas o no biodegradables (Yonar *et al.*, 2006). Los métodos convencionales como el arrastre con aire o la adsorción con carbón activado, empleados para remover contaminantes orgánicos en bajas concentraciones no son buenas alternativas cuando éstos son de baja volatilidad o tienen propiedades de adsorción pobres (Alfano *et al.*, 2001). En cuanto a los métodos químicos, muchas veces resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o debido al uso posterior del efluente tratado (Doménech *et al.*, 2004).

Esto ha impulsado el desarrollo de nuevas metodologías de descontaminación que tienen en cuenta factores fundamentales, como la naturaleza y propiedades fisicoquímicas del sistema, la factibilidad de reutilización, la economía, la eficacia de los procesos y su rango de aplicación (Forero *et al.*, 2005). Entre éstas se encuentran los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) o Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs). Su principal utilidad se basa en el tratamiento de contaminantes resistentes a los métodos convencionales. También son aplicables a contaminantes en aire y suelos y permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus (Doménech *et al.*,

2004). Generalmente, los PAOs son más adecuados para tratar caudales o volúmenes pequeños y medianos y concentraciones no muy elevadas de Carbono Orgánico Total (COT) pudiéndose aplicar a la remediación y detoxificación de aguas residuales, en pequeña o mediana escala.

Los PAOs se basan en el empleo de radiación ultravioleta, ozono, peróxido de hidrógeno, fotocatalizadores, o combinaciones de ellos e incluyen tecnologías como UV/H₂O₂, O₃/UV, TiO₂/UV, foto-Fenton. Se han utilizado con éxito en la remoción de numerosos contaminantes (Autin *et al.*, 2012; Castillo *et al.*, 2013; Chang *et al.*, 2012; Garcia *et al.*, 2007; Ruan *et al.*, 2013; Zabar *et al.*, 2012) debido a sus fuertes características oxidativas. Involucran la generación de una o más especies intermediarias altamente reactivas, siendo el de mayor importancia el radical ·OH. Este radical se genera por medios fotoquímicos (siendo la más utilizada la radiación UV) o por otras formas de energía.

El radical ·OH posee propiedades para atacar a los compuestos orgánicos por abstracción del átomo de hidrógeno o por adición a dobles enlaces (Stefan *et al.*, 1996), pudiendo reaccionar 10⁶ - 10¹² veces más rápido que oxidantes alternativos como el ozono. En la Tabla 1.1 se pueden observar las constantes de velocidad de reacción de distintos compuestos con el radical hidroxilo y con el ozono. Además, después del flúor, el radical ·OH es el oxidante más energético, siendo el valor de su potencial redox E° (V, 25° C) = 2,80, referidos al electrodo normal de hidrógeno.

Tabla 1.1. Constantes de velocidad (k en M⁻¹ s⁻¹) del radical hidroxilo en agua en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos.

Compuesto	·OH k (M ⁻¹ s ⁻¹)	O ₃ k (M ⁻¹ s ⁻¹)
Alquenos clorados	10 ⁹ - 10 ¹¹	10 ⁻¹ - 10 ³
Fenoles	10 ⁹ - 10 ¹⁰	10 ³
Aromáticos	10 ⁸ - 10 ¹⁰	1 - 10 ²
Cetonas	10 ⁹ - 10 ¹⁰	1
Alcoholes	10 ⁸ - 10 ⁹	10 ⁻² - 1
Alcanos	10 ⁶ - 10 ⁹	10 ⁻²

Debido a estas propiedades las principales ventajas de los PAOs están dadas por:

- * A diferencia de otros procesos que sólo cambian de fase el contaminante (como la adsorción sobre carbón activado o el arrastre con aire), los PAOs lo transforman químicamente en sustancias de mayor biodegradabilidad, pudiendo en ocasiones llegar a la mineralización completa (CO_2 , H_2O e iones o ácidos inorgánicos) (Hu *et al.*, 2008).
- * Son muy útiles para tratar compuestos refractarios que resisten otros métodos de tratamiento ya que permiten transformarlos a productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico (Sarria *et al.*, 2005).
- * Son útiles para tratar contaminantes en bajas concentraciones, con lo cual pueden tratarse numerosos efluentes como, por ejemplo, el agua de lavado de envases o cisternas que han contenido agroquímicos.
- * Mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- * Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes como el cloro, que puede generar subproductos indeseables como los trihalometanos (THMs) y los ácidos haloacéticos (HAAs) (Toor y Mohseni, 2007).
- * No se generan barros que luego requieran de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- * Se utilizan para desinfección. Los radicales atacan la capa bilipídica que conforma la pared externa de la célula, generando reacciones de peroxidación lipídica letales para el microorganismo (Sarria *et al.*, 2005).

1.2.1. Proceso UV/ H_2O_2

El método UV/ H_2O_2 es uno de los PAOs más antiguos. Muchos estudios han indicado que el proceso UV/ H_2O_2 es capaz de oxidar una amplia variedad de compuestos (Shu *et al.*, 2013) como pesticidas (Chelme Ayala *et al.*, 2010), fenoles (Hugul *et al.*, 2000), colorantes (Marechal *et al.*, 1997; Shu *et al.*, 2005), contaminantes farmacéuticos (Yuan *et al.*, 2009), aditivos de gasolina como el metil terbutil éter (MTBE) (Alnaizy *et al.*, 2009), entre otros. Dentro de los PAOs, el proceso UV/ H_2O_2 es más simple en su aplicación que los procesos UV/ O_3 y $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ considerando las características de diseño, operación y mantenimiento (Hugul *et al.*, 2000).

El peróxido de hidrógeno exhibe un carácter ácido débil y sus propiedades oxidativas se originan a partir de sus enlaces covalentes (uno oxígeno-oxígeno y dos oxígeno-hidrógeno). Es 100 % soluble en agua y dismuta con una velocidad máxima al pH de su pK_a (Doménech *et al.*, 2004):

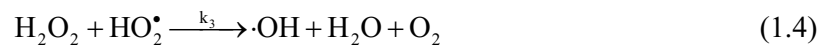
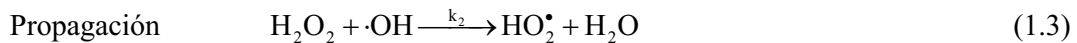


La utilización del peróxido de hidrógeno como agente oxidante tiene ciertas ventajas:

- El H_2O_2 es comercialmente accesible.
- Es fácil de transportar y térmicamente estable.
- Con respecto al proceso que emplea O_3/UV , el H_2O_2 tiene un potencial de oxidación que es similar al del ozono, pero este es un gas inestable y debe generarse *in situ* (Alfano *et al.*, 2001).
- Posee solubilidad infinita en agua, por lo que no existen problemas de transferencia de materia asociados a gases, como ocurre en el tratamiento que utiliza ozono.
- Es una fuente efectiva de radicales hidroxilo, ya que produce 2·OH por cada molécula de H_2O_2 . Con una cantidad suficiente (que varía de acuerdo al tipo de contaminante) de peróxido de hidrógeno y de tiempo de reacción, la mayoría de los compuestos pueden ser transformados en CO_2 y H_2O (Song *et al.*, 2008).

1.2.1.1 Fotólisis del H_2O_2

La fotólisis del peróxido de hidrógeno ha sido estudiada extensivamente. A continuación se presenta un esquema básico de reacción donde las principales interacciones entre el peróxido de hidrógeno con la radiación UV y los radicales libres están representadas por las reacciones (1.2) a (1.7) (Stefan *et al.*, 1996), mientras que la reacción (1.8) corresponde a la descomposición de un compuesto orgánico genérico existente en el sistema por reacción con el radical hidroxilo (Alfano *et al.*, 2001):





Donde:

Φ_p = rendimiento cuántico primario de la fotólisis del H_2O_2

$k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_7$ son las constantes de velocidad de reacción correspondientes a cada etapa

El radical $\cdot\text{OH}$ se genera en la mezcla de reacción por fotólisis directa del peróxido de hidrógeno bajo la radiación UV a longitudes de onda menores a 300 nm, pero puede ocurrir también que la radiación de esta longitud de onda actúe directa y simultáneamente sobre los compuestos orgánicos.

La fotólisis del H_2O_2 se realiza, casi siempre, empleando lámparas de vapor de mercurio de baja o media presión (Benitez *et al.*, 2006). Cerca del 50% del consumo energético se pierde en forma de calor o de emisiones por debajo de 185 nm, que son absorbidas por la camisa de cuarzo. Como la absorción del H_2O_2 es máxima a 220 nm, deberían utilizarse lámparas de Xe/Hg que emiten en el rango de 210 - 240 nm, pero generalmente se utilizan lámparas germicidas que emiten a 254 nm por ser más económicas. El empleo de lámparas UV es una de las desventajas del método ya que, las mismas tienen una vida limitada y requieren reemplazo. Además es necesario establecer condiciones de flujo turbulento para renovar continuamente la solución en las cercanías de la fuente luminosa, debido a que la intensidad de la radiación UV decae exponencialmente hacia el seno de la solución.

1.2.1.2 Características que afectan el proceso UV/ H_2O_2

La performance del proceso UV/ H_2O_2 está influenciada por determinadas características (Song *et al.*, 2008):

- Características de la calidad del agua: pueden afectar profundamente el proceso de tratamiento e incluyen: (i) los “scavengers” de radicales hidroxilos como las especies de carbonato (HCO_3^- y CO_3^{2-}) y la materia orgánica, que compiten con los contaminantes por los radicales hidroxilo y disminuyen la eficiencia de degradación, (ii) los absorbedores de radiación UV que incluyen especies como iones nitrato, que interfieren con la descomposición del H_2O_2 .
- Características del proceso: (i) dosis de peróxido de hidrógeno: la concentración óptima depende del tipo de contaminante, (ii) intensidad de la radiación UV (iii) pH inicial de la solución.

- Características del compuesto: (i) estructura molecular: las velocidades de reacción de compuestos orgánicos generalmente se incrementan mientras más grande sea la molécula y mayor sea su aromaticidad, (ii) contenido de grupos funcionales: afectan las reacciones entre los radicales hidroxilo y los compuestos orgánicos (iii) peso molecular: generalmente se observa una correlación positiva entre la reactividad del radical hidroxilo con los compuestos orgánicos y su peso molecular.

1.3 Relevancia del desarrollo de modelos cinéticos

La aplicación del proceso UV/H₂O₂ requiere del análisis de los mecanismos y de la cinética de reacción como así también de un control efectivo de los parámetros de diseño y operación del proceso.

El modelado cinético representa en forma matemática las velocidades de reacción del sistema en estudio (Cassano *et al.*, 2004) y es un requisito indispensable para realizar el diseño de reactores fotoquímicos. El desarrollo de un modelo cinético que permita predecir la degradación del contaminante cuando se aplica, en este caso el proceso UV/H₂O₂, es uno de los aspectos más importantes a resolver previo al cambio de escala necesario para realizar aplicaciones reales (Kralik *et al.*, 2010).

Con este propósito, un modelo cinético representativo debe ser capaz de describir el comportamiento de los contaminantes independiente de la configuración y forma del reactor con respecto al sistema de irradiación. Para ser efectivo, no solo requiere el conocimiento de las etapas de degradación y de las constantes de las velocidades de reacción correspondientes a la interacción de los radicales hidroxilo con los contaminantes involucrados, sino también de los efectos de la velocidad de absorción de fotones sobre las velocidades de reacción (Alfano *et al.*, 2009).

Varios modelos cinéticos han sido previamente propuestos por diferentes grupos de investigadores para predecir la velocidad de descomposición de compuestos orgánicos específicos empleando el proceso UV/H₂O₂ en fase acuosa:

-Lay (1989) y Glaze *et al.* (1995) describen un modelo cinético para la oxidación de un compuesto orgánico en agua aplicando el proceso UV/H₂O₂ en un reactor batch perfectamente mezclado. El modelo fue verificado con un estudio experimental exhaustivo de un contaminante modelo DBCP (1,2-dibromo-3-cloropropano) e incluyó la investigación del efecto de la intensidad de radiación UV, de la concentración inicial

de H_2O_2 y de la presencia de sales inorgánicas. Este modelo predijo satisfactoriamente las concentraciones de DBCP y de H_2O_2 .

-Liao y Gurol (1995) desarrollaron un modelo cinético para un reactor de flujo continuo para predecir la descomposición de un compuesto modelo, el n-clorobutano, bajo condiciones de estado estacionario. Los autores asumieron que el compuesto modelo se descompone por reacción con los radicales libres ($\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2^*/\text{O}_2^*$) despreciando la degradación debido a la fotólisis. Adicionalmente consideraron la influencia de la materia orgánica en la performance del reactor.

-En el modelo desarrollado por Stefan *et al.* (1996) se proponen las etapas de degradación de un único contaminante, la acetona, en solución acuosa. El modelo asume la hipótesis de micro estado estacionario (MEE) para la formación de radicales, lo que quiere decir que la velocidad de formación de radicales libres es igual a la velocidad de consumo. El modelo cinético se basó en un mecanismo asumido y generó un perfil de reactivos e intermediarios de acuerdo a los datos experimentales, incluyendo además un perfil de pH.

- Por su parte, Crittenden *et al.* (1999) desarrollaron un modelo cinético más detallado usando el proceso UV/ H_2O_2 en un reactor batch completamente mezclado. Los autores extendieron los conceptos del modelo de Glaze *et al.* (1995) para incluir características adicionales como estado no estacionario para la expresión de velocidad de los radicales y disminución gradual del pH debido a la formación de ácidos. El modelo fue verificado utilizando los datos experimentales del modelo de Glaze *et al.* (1995) y los parámetros reportados en ese estudio para predecir la degradación del compuesto modelo DBCP en agua destilada con la adición de iones carbonato y bicarbonato. El modelo cinético presentó buenas predicciones para la descomposición de DCBP cuando se probó con los datos experimentales de Glaze *et al.* (1995).

- En el trabajo de Song *et al.* (2008) se propone un modelo cinético para predecir la descomposición del plaguicida alaclor en presencia de materia orgánica natural y otros “scavengers” de radicales hidroxilo bajo diferentes calidades de agua y condiciones de operación. El modelo tiene en cuenta además la disminución del pH durante la oxidación del compuesto.

-Mohajerani *et al.* (2010) desarrollaron un modelo cinético dinámico para la degradación de un compuesto farmacéutico (metronidazol) en agua utilizando reactores multilámparas. El modelo contiene las principales reacciones químicas y fotoquímicas

en un medio de flujo turbulento y fue capaz de predecir las concentraciones óptimas de H_2O_2 para diferentes concentraciones de alcalinidad.

- Por su parte, Chang *et al.* (2010) desarrollaron un modelo cinético para la degradación de un colorante teniendo en cuenta el efecto de la concentración de H_2O_2 , la concentración del colorante, el pH de la solución y la radiación UV. El modelo fue desarrollado utilizando las etapas de reacción propuestas en la literatura y tiene en cuenta la hipótesis de MEE para la formación de radicales.

-En el trabajo desarrollado por Kusic *et al.* (2011) predicen la degradación de un colorante como contaminante modelo utilizando tres procesos de fotooxidación UV/ H_2O_2 , UV/ $S_2O_8^{2-}$ y UV/ O_3 . El modelo predice no solo la conversión del contaminante sino también la formación y degradación de subproductos y productos inorgánicos de mineralización.

Como se describió anteriormente, en la literatura existen modelos cinéticos que predicen satisfactoriamente el comportamiento del sistema cuando se aplica el proceso UV/ H_2O_2 . Pero como se evidencia, la mayoría de estos modelos cinéticos se aplica a un único contaminante y no a mezclas de compuestos siendo que en problemas reales de contaminación, los efluentes tienen una compleja composición química. Por ejemplo, los efluentes provenientes de la actividad agrícola presentan una mezcla de herbicidas e insecticidas. Los efluentes provenientes de las industrias de alimentos se caracterizan por tener mezclas de grasas, aceites y otros nutrientes. Los efluentes provenientes de hospitales contienen mezclas de residuos de antibióticos, compuestos farmacéuticos y microorganismos. Estos son solo algunos ejemplos de mezclas de contaminantes que pueden encontrarse en el ambiente. Es por esto que para lograr el objetivo de la aplicación del proceso UV/ H_2O_2 a escala real, es necesario el desarrollo de modelos cinéticos que consideren mezclas de contaminantes teniendo en cuenta el modelado del campo radiante cuando se aplican los procesos fotoquímicos.

1.4 Selección de las mezclas de contaminantes a estudiar

Primeramente, se seleccionó una mezcla de contaminantes modelo. Se eligieron compuestos simples, fáciles de manipular y determinar experimentalmente, que al no presentar intermediarios de reacción, permiten obtener un esquema cinético simplificado para modelar el sistema. El estudio cinético de esta mezcla de contaminantes simples es el primer paso para estudiar luego la cinética de reacciones de

degradación de mezclas más complejas, lo que permitirá avanzar en el estudio de mezclas de contaminantes presentes en efluentes reales.

Posteriormente se seleccionó una mezcla de contaminantes compleja utilizada en nuestro país. Argentina se dedica principalmente a la actividad agrícola, siendo el principal cultivo, la soja. En la última década se ha producido un incremento notable en la producción de soja, la superficie sembrada en la campaña 2013/14 asciende a 21 millones de hectáreas, alcanzándose un nuevo record histórico de siembra para este cultivo (Link: infonews). Este incremento de producción trae aparejado el uso masivo de agroquímicos, con posibles efectos adversos de estos compuestos sobre los ecosistemas y la salud humana. Dado este contexto se seleccionó como mezcla de contaminantes compleja una de las mezclas de agroquímicos más utilizadas en nuestro país.

1.4.1 Mezcla de contaminantes simples

Los contaminantes simples elegidos para el estudio fueron el Ácido Dicloraocético (DCA) y el Ácido Fórmico (FA), dos compuestos modelo de estructura simple (Figura 1.1).

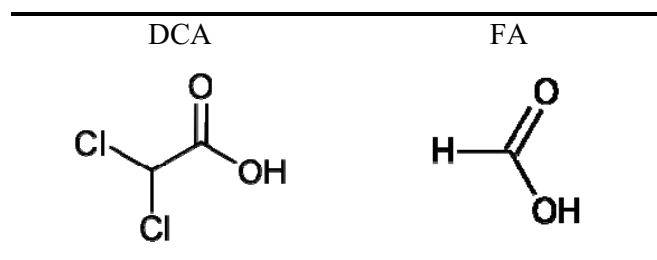


Figura 1.1. Estructuras químicas del DCA y FA

El DCA forma parte del grupo de los ácidos haloacéticos (HAAs) presentes en agua tratadas con cloro, el cual es ampliamente utilizado como desinfectante para proveer agua segura y libre de microorganismos en los sistemas de suministro de agua potable. Sin embargo, el cloro puede reaccionar con la materia orgánica natural (NOM) presente en el agua para formar subproductos de desinfección (DBPs). Entre los DBPs más importantes se encuentran los trihalometanos (THMs) y los HAAs. Estos se generan por la combinación de cloro y la materia orgánica natural presente comúnmente en el agua (Toor y Mohseni, 2007).

El DCA a su vez puede detectarse en aguas residuales provenientes de la degradación de compuestos clorados como el ácido tricloroacético, percloroetileno y tricloroetileno. La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) permite un máximo de 60 µg/L de HAAs en agua potable y ha incluido al DCA como un ácido haloacético con posibles propiedades carcinogénicas (USEPA).

Debido a sus propiedades fisicoquímicas (Apéndice A.1) como su baja presión de vapor y alta solubilidad en agua, no es factible emplear tecnologías convencionales como la adsorción sobre carbón activado o el arrastre con aire para su remoción. Por lo que es un compuesto que puede ser tratado empleando PAOs. En particular, empleando el proceso UV/H₂O₂ el DCA ha sido estudiado de manera aislada (Zalazar *et al.*, 2007), donde se ha demostrado que resulta muy adecuado para degradar este tipo de contaminante, el cual en solución acuosa no presentó intermediarios de reacción estables, lo que permite utilizar este compuesto como modelo.

En cuanto al FA, ha sido usado como compuesto modelo en muchas ocasiones (Farias *et al.*, 2009; Labas *et al.*, 2002) debido a sus propiedades fisicoquímicas (Apéndice A.1). El FA, sufre una mineralización directa a CO₂ y H₂O, sin la formación de especies intermedias estables. Además, generalmente representa una posible etapa final en la degradación de contaminantes orgánicos más complejos (Mrowetz y Selli 2006).

1.4.2 Mezcla de contaminantes compleja

Según datos de la Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes (CASAFE) el principal segmento de agroquímicos en Argentina lo constituyen los herbicidas representando un 64 % del mercado total (año 2012), donde su principal activo es el herbicida glifosato. Específicamente en la campaña 1996/97 se liberó al medio para su siembra, la soja transgénica resistente a glifosato, la cual se combinó con la difusión del método de siembra directa. A partir de la introducción de los cultivos Roundup Ready (resistentes a glifosato) en 1996 y la gran disminución en el precio, el glifosato fue ampliamente utilizado en el control de malezas.

El uso de glifosato en nuestro país se incrementó de 1 millón de litros en 1991 a más de 190 millones de litros en la actualidad. La Figura 1.2 ilustra la evolución del consumo de glifosato en Argentina, durante el período 1991-2007.

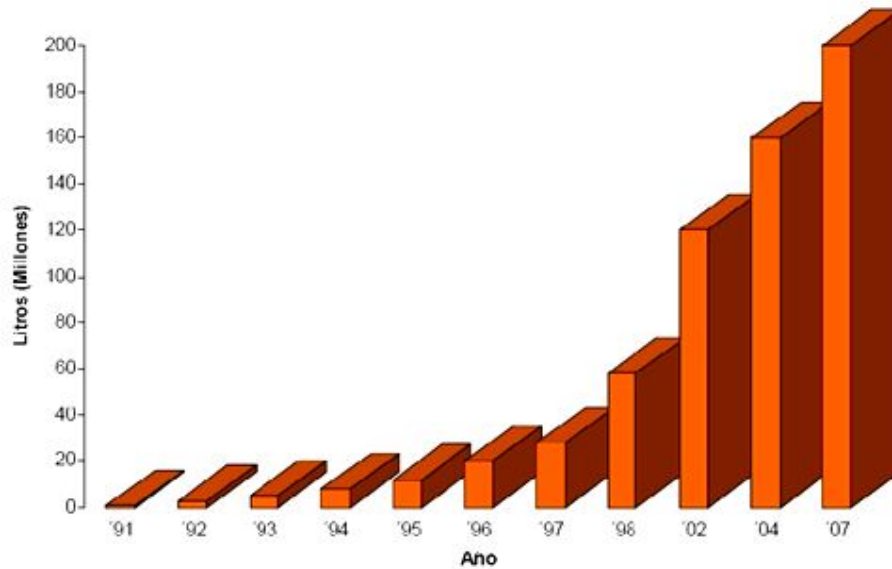


Figura 1.2. Evolución del consumo de glifosato en Argentina, 1991-2007.
Fuente: Glifosato y Transgénicos, el caso argentino y las consecuencias sobre la salud. (Link: www.ecoportat.net)

El incremento en el uso de glifosato y su empleo rutinario ha generado la aparición de especies de malezas tolerantes o resistentes a este principio activo. La resistencia a herbicidas es uno de los mayores problemas de la agricultura mundial y su manejo es crucial para asegurar la productividad agrícola. La aparición de estas malezas implica serios costos ambientales, debido a que provocan el aumento de las dosis de herbicidas, y monetarios debido a la disminución en el rendimiento de los cultivos (Papa, 2009). El empleo de mezclas de herbicidas para el control de diversas especies de malezas es una de las estrategias principales utilizadas (Diggle *et al.*, 2003). Las mezclas de herbicidas posibilitan ampliar el espectro de control y, en muchos casos, añadir residualidad, una característica que no posee el glifosato. Es decir, no solo se incrementa el efecto sobre algunas malezas, sino también, se consigue un control más prolongado que no es posible lograrlo con glifosato solo, cuya acción residual es muy baja (Rainero, 2006).

La aplicación de herbicidas hormonales en combinación con glifosato para el control de malezas es una práctica habitual (Beckie *et al.*, 2012; Miesel *et al.*, 2012; Rainero, 2006). En lo que respecta a la soja, en el periodo de barbecho (entre el fin de la cosecha anterior y la siembra), se trata de impedir que no crezcan malezas en el lote para no desgastar la tierra y los nutrientes. Es este período (barbecho químico) es donde se realiza la aplicación de los herbicidas fundamentalmente glifosato, ácido 2,4-

diclorofenoxiacético (2,4-D), dicamba, atrazina, metsulfuron-metil, etc., los cuales se aplican generalmente en mezcla con glifosato.

Entre los herbicidas hormonales, el 2,4-D es uno de los más usados (Robinson *et al.*, 2012; Zabaloy *et al.*, 2008), pese a sus potenciales efectos tóxicos sobre la salud humana y el ambiente. El herbicida 2,4-D data de la Segunda Guerra Mundial y fue desarrollado para aumentar el rendimiento de los cultivos durante la guerra. En la actualidad, se vende en varias formulaciones y continúa empleándose debido a su bajo costo. Más de 1.500 productos plaguicidas contienen 2,4-D como ingrediente activo. En América Latina junto con el glifosato, el 2,4-D es uno de los herbicidas más usados en la región.

Por lo anteriormente expuesto, se seleccionó como mezcla compleja para el estudio la combinación de herbicidas dada por glifosato y 2,4-D.

1.4.2.1 Características de los herbicidas seleccionados

El glifosato (N-fosfometilglicina) pertenece al grupo de los herbicidas organofosforados siendo un análogo del aminoácido natural glicina (Figura 1.3).

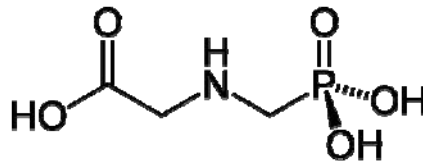


Figura 1.3. Estructura química del glifosato

El glifosato es un herbicida de amplio espectro, no selectivo y de post emergencia que se utiliza para el control de plantas perennes y anuales, tales como malezas, plantas herbáceas, etc. Es un ingrediente activo en herbicidas (Roundup, Roundup Ultra, Rodeo, Glycel, Ground Bio) ampliamente utilizados en agricultura. El glifosato actúa por inhibición de la enzima 5-enolpiruvil shikimata 3-P sintetasa (EPSPS), involucradas en la biosíntesis de aminoácidos. El modo de acción de glifosato se debe a que interfiere con el camino de la enzima, la cual es responsable de la biosíntesis de aminoácidos aromáticos y muchos productos aromáticos secundarios (auxinas, lignina, fitoalexinas, etc).

El glifosato se considera casi inmóvil en el suelo y su volatilidad se considera insignificante. Es muy soluble en agua (solubilidad = 10500 mg L⁻¹) y su aplicación se

realiza en su mayoría con pulverizadoras terrestres, por lo que puede existir generación de deriva, con posibilidades de que las gotas del agroquímico aplicado se desplacen fuera del campo tratado (Informe acerca del grado de toxicidad del glifosato, UNL). El escurrimiento superficial también influye en la movilidad del glifosato, habiendo sido detectado en aguas superficiales y aguas de drenaje urbano (Botta *et al.*, 2009). Las propiedades fisicoquímicas se encuentran detalladas en el Apéndice (A.1).

Con respecto al 2,4-D (Figura 1.4), pertenece al grupo de los herbicidas fenoxi o fenólicos. Es un herbicida de tipo hormonal, ya que actúa imitando a la hormona natural auxina. Esta hormona de las plantas es la encargada de regular el sano crecimiento y desarrollo vegetal, pero en su forma sintética y a una concentración mayor provoca la muerte de la planta, que no encuentra un mecanismo de control interno para regularla.

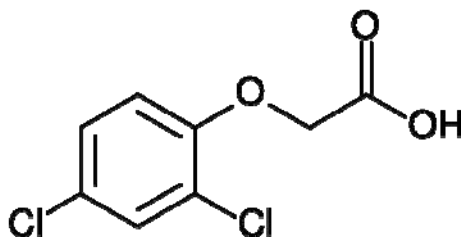


Figura 1.4. Estructura química del 2,4-D

El 2,4-D se utiliza para controlar malezas de hoja ancha, anuales y perennes. El 2,4-D tiende a volatilizarse, pudiendo desplazarse más allá del lugar designado como blanco. En el suelo, tiene una vida relativamente corta y su movilidad varía de baja a moderada, por lo que puede lixiviarse hasta las aguas subterráneas. El 2,4-D puede ser fácilmente transferido a aguas naturales debido a su alta solubilidad (900 mg L^{-1}) (Herrmann *et al.*, 1998; Zona *et al.*, 2003). En agua, concentraciones de 2,4-D superiores a 1 mg L^{-1} no pueden ser degradadas por microorganismos (Chu *et al.*, 2003). Las propiedades fisicoquímicas se encuentran detalladas en el Apéndice (A.1).

En cuanto a lo que se refiere a procesos de remoción de estos herbicidas, tanto el glifosato como el 2,4-D han sido estudiados aplicando PAOs.

La degradación de glifosato fue estudiada bajo el sistema ferrioxalato (Chen *et al.*, 2007), utilizando fotocátalisis con TiO_2 (Cheng *et al.* 2012; Echavia *et al.*, 2009; Munner y Boxall 2008; Shifu y Yunzhang 2007), utilizando ozono y fotocátalisis heterogénea (Assalin *et al.*, 2010), mediante el proceso UV/ H_2O_2 (Mannasero *et al.*,

2010), oxidación electroquímica (Aquino Neto *et al.*, 2009), oxidación con MnO_2 (Barret y McBride 2005; Lan *et al.*, 2013) y el proceso electro-Fenton con Mn^{+2} (Balci *et al.*, 2009).

La remoción de 2,4-D fue estudiada utilizando la reacción Fenton (Pignatello, 1992), usando radiación ultravioleta (Chamarro *et al.*, 1993), UV/ O_3 (Prado *et al.*, 1994), oxidación electroquímica (Brillas *et al.*, 2000; Oturan *et al.*, 2000), el proceso $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (Yu *et al.*, 2006), la combinación de los sistemas $\text{TiO}_2/\text{UVA}/\text{O}_3$ y $\text{Fe(II)}/\text{UVA}/\text{O}_3$ (Giri *et al.*, 2008; Piera *et al.*, 2000) y UV/ H_2O_2 (Alfano *et al.*, 2001).

En los trabajos mencionados donde se aplican PAOs se aporta información valiosa sobre las mejores condiciones experimentales para la degradación de glifosato y 2,4-D y también se presentan esquemas de reacción y mecanismos de degradación según el proceso en estudio, pero siempre aplicado a un solo herbicida. Por esto, es importante destacar que generalmente los trabajos encontrados, utilizan un solo agroquímico y sólo algunos discuten la degradación de mezclas de plaguicidas como es el caso de los trabajos de Abdessalem *et al.*, (2010); Ballesteros *et al.* (2009) y Jiménez *et al.* (2011), los cuales no desarrollan modelos cinéticos.

Por este motivo, siendo la mezcla de glifosato y 2,4-D una de las más utilizadas en nuestra región resulta imperiosa la necesidad de estudiar cómo se desarrolla el proceso de degradación cuando están juntos en una mezcla, teniendo en cuenta que se trata de dos herbicidas que tienen estructuras químicas diferentes y por lo tanto su reactividad es distinta. Además, como ya fue mencionado, es imprescindible disponer de la expresión cinética correspondiente a la mezcla de los herbicidas para poder realizar el diseño de reactores fotoquímicos y llevar a cabo cambios de escala para ejecutar aplicaciones a casos reales.

1.5 Objetivos y metodología de trabajo empleada

1.5.1 Objetivos generales

El entendimiento del proceso UV/ H_2O_2 aplicado a mezclas de contaminantes, su modelado cinético acompañado de las correspondientes validaciones experimentales constituyen los ejes fundamentales de esta tesis.

1.5.2. Objetivos específicos

a) Estudiar la variables que afectan el proceso de degradación de mezclas de contaminantes en agua cuando se utiliza el proceso UV/ H_2O_2 (pH, concentración y

relación de los contaminantes, concentración de peróxido de hidrógeno y radiación incidente).

b) Buscar y optimizar nuevas técnicas de seguimiento del proceso de degradación de mezclas complejas.

c) Desarrollar y verificar un modelo cinético para la degradación de las mezclas de contaminantes utilizando radiación UV y peróxido de hidrógeno.

d) Implementar ensayos de toxicidad para evaluar la calidad del agua tratada con el proceso UV/H₂O₂.

1.5.3 Metodología de trabajo empleada

En cuanto al desarrollo del trabajo de tesis en el Capítulo 2, se realiza el estudio experimental de la mezcla de contaminantes simples (DCA y FA) y se establecen las condiciones experimentales de mayor degradación. Luego se realiza el modelado cinético. Esta etapa comprende el desarrollo de un esquema representativo de la reacción de degradación utilizando la bibliografía existente y los resultados experimentales obtenidos. Una vez propuesto el esquema de reacción se elaboró el modelo cinético utilizando las herramientas de la ley de acción de masas y la hipótesis de micro estado estacionario, obteniéndose las ecuaciones cinéticas que conforman el modelo. Luego, se lleva a cabo el modelado del reactor fotoquímico a escala laboratorio que comprende: (i) La adopción de la configuración y modo de operación del fotorreactor. (ii) El modelo del campo de radiación dentro del reactor. (iii) el planteo y la resolución del balance de materia en el sistema incorporando la resolución del campo de radiación y las expresiones cinéticas obtenidas en la etapa anterior. Esta etapa comprende: la obtención de las constantes cinéticas utilizando un programa computacional de optimización, que minimice la suma de los errores cuadráticos entre las concentraciones experimentales y las correspondientes predicciones teóricas del modelo.

En el capítulo 3 se desarrolla el estudio de la mezcla de contaminantes compleja: los herbicidas glifosato y 2,4-D. Se utiliza el mismo reactor cilíndrico a escala laboratorio discontinuo para llevar a cabo el proceso. Se estudian la variables que afectan el proceso de degradación de esta mezcla de contaminantes en agua cuando se utiliza el proceso UV/H₂O₂ (pH, concentración inicial de los contaminantes, concentración de peróxido de hidrógeno y radiación incidente). Se evalúa la formación de intermediarios y productos finales de reacción. Por último, se implementan ensayos

de toxicidad y de demanda química de oxígeno para evaluar la degradación de la mezcla de herbicidas tratada con el proceso UV/H₂O₂. También se discuten las semejanzas y diferencias entre los dos tipos de mezclas estudiadas.

En el capítulo 4 se realiza el modelado de la reacción de degradación de la mezcla de Glifosato y 2,4-D. Se proponen dos modelos A y B. El modelo A fue desarrollado teniendo en cuenta el modelo cinético de la mezcla de contaminantes simples DCA + FA e involucra el planteo de dos propuestas: modelo A simplificado (teniendo en cuenta solo dos etapas de fotólisis) y modelo A completo (considerando todo el esquema de reacción). El modelo B fue desarrollado en base a la bibliografía existente y comprende un esquema de 14 etapas. Para cada modelo se estimaron las constantes cinéticas correspondientes utilizando un programa computacional de optimización.

En el capítulo 5 se realiza una aplicación del modelo cinético B desarrollado para la mezcla de glifosato y 2,4-D. Para ello se selecciona una nueva mezcla de herbicidas (glifosato y dicamba) y se realiza el modelado cinético de la misma utilizando el esquema cinético y el programa de optimización computacional desarrollados previamente para la mezcla de glifosato y 2,4-D.

CAPÍTULO 2

***DEGRADACIÓN DE LA MEZCLA
DE CONTAMINANTES SIMPLES
(DCA + FA).***

MODELADO CINÉTICO.

En este capítulo se desarrolla el estudio experimental y modelado cinético de la mezcla de contaminantes simples (DCA + FA) en agua aplicando el proceso UV/H₂O₂. Se propone un esquema de reacción teniendo en cuenta trabajos publicados acerca de la oxidación de DCA y FA en agua mediante diferentes PAOs, como así también de observaciones obtenidas en las experiencias realizadas. Se plantean las expresiones cinéticas que describen la evolución del DCA, FA y el H₂O₂ en el tiempo. El modelo incluye el balance de radiación y el balance de materia para cada una de las especies involucradas y la obtención de las constantes cinéticas correspondientes.

2.1 Estudio experimental de la mezcla de contaminantes simples DCA+FA

Para llevar a cabo el modelado de mezclas complejas de contaminantes es necesario como paso previo estudiar una mezcla de contaminantes simples. Como fue mencionado previamente en la introducción, se seleccionó para el estudio la mezcla de DCA y FA, dos contaminantes de estructura química simple, los cuales no presentan intermediarios de reacción (Labas *et al.*, 2002; Zalazar *et al.*, 2007).

2.1.1 Descripción del fotorreactor

El fotorreactor donde se llevaron a cabo las experiencias fue construido en Teflón con una geometría cilíndrica, cerrado en ambos extremos, con dos ventanas circulares desmontables realizadas en cuarzo de calidad Suprasil (Figura 2.1). Las dimensiones del mismo se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Dimensiones del reactor utilizado en las experiencias

Características	Valor
Diámetro interno	5,2 cm
Diámetro externo	9,9 cm
Longitud	5,2 cm
Volumen	110 cm ³

La irradiación fue producida por dos lámparas tubulares localizadas en el eje focal de sus respectivos reflectores parabólicos hechos de aluminio con tratamiento Alzac.

Se utilizaron dos tipos de fuentes de radiación:

- Dos lámparas Philips TUV con una potencia de entrada de 15 W cada una (potencia de salida igual a 3,5 W = $7,4 \times 10^{-6}$ Einstein s⁻¹)
- Dos lámparas Heraeus UVC operadas con un potencial de entrada de 40 W cada una (potencia de salida igual a 16 W = $3,4 \times 10^{-5}$ Einstein s⁻¹)

Las lámparas utilizadas fueron de baja presión de vapor de mercurio (tipo Germicida) con una longitud de onda de emisión a 253,7 nm. Tanto las lámparas como el fotorreactor se montaron dentro de un receptáculo cerrado, para proteger al operador de la radiación.

La operación de las lámparas fue monitoreada con voltamperímetros.



Figura 2.1. Fotografía del reactor iluminado

El pasaje de la luz pudo impedirse cuando se lo deseaba, utilizando unas pantallas que se desplazaban de manera de bloquear o no el ingreso de radiación dentro del reactor.

El reactor forma parte de un circuito de recirculación (Figura 2.2) que incluye:

- Un tanque de vidrio de 2000 cm³ provisto con salida para muestreo.
- Una bomba de recirculación centrífuga (QVF ST 16 3HS).
- Insertado en el circuito hay un intercambiador de calor conectado a un baño termostático (Haake) para mantener la temperatura del sistema constante en 20°C.

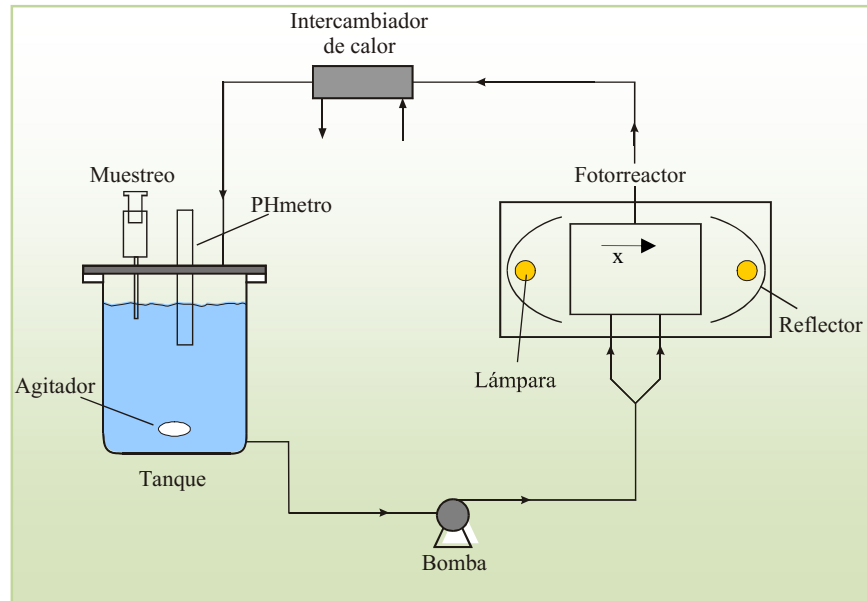


Figura 2.2. Esquema del dispositivo experimental utilizado

El flujo de líquido ingresa al espacio de reacción a través de dos pórticos de entrada que permiten un flujo tangencial en el interior de la zona de reacción. La solución egresa por un pórtico localizado en el lado opuesto al de los pórticos de entrada. Este diseño permite colisiones del fluido con las paredes del reactor y con cambios de dirección dentro del volumen del reactor. El caudal utilizado (3 L min^{-1}) origina un número de Reynolds (Re) = 3180 en cada uno de los tubos de entrada y un $Re = 6370$ en el tubo de salida. Este sistema genera una fuerte turbulencia en el volumen del reactor, lo que asegura un buen mezclado. En el caso del tanque de vidrio se garantiza el mezclado por la utilización de un agitador magnético de 5 cm de longitud y una velocidad de 1500 rpm.

2.1.2 Corridas experimentales y operación del fotorreactor

Las experiencias fueron llevadas a cabo en las siguientes condiciones: (1) temperatura: $20 \text{ }^\circ\text{C}$, (2) pH inicial: 3,5 (natural) y 9,1, (3) concentración inicial de DCA: $20 - 55 \text{ mg L}^{-1}$, concentración inicial de FA: $20 - 55 \text{ mg L}^{-1}$, (4) concentración inicial de H_2O_2 : entre 0 y 1100 mg L^{-1} , (5) radiación incidente con lámparas germicidas de diferentes potencias, 15 y 40 W (Tabla 2.2). El esquema de corridas experimentales y los reactivos utilizados se detallan en el Apéndice (A.2 y A.3 respectivamente).

Tabla 2.2. Condiciones experimentales

Variable	Valor
Concentración inicial de DCA y FA	20 - 55 (mg L ⁻¹)
Concentración inicial de H ₂ O ₂	0 - 1100 (mg L ⁻¹)
Radiación Incidente ^(*)	
Heraeus UVC 40 W	23,3 × 10 ⁹ (Einstein cm ⁻² s ⁻¹)
Philips TUV 15 W	10,4 × 10 ⁹ (Einstein cm ⁻² s ⁻¹)
Heraeus UVC 40 W (18 %) (con filtro)	4,1 × 10 ⁹ (Einstein cm ⁻² s ⁻¹)
pH inicial	3,5 – 9,1
Tiempo de reacción	5 h

(*) La radiación incidente en la ventana del reactor fue determinada por actinometría utilizando ferrioxalato de potasio. Los cálculos se detallan en el Apéndice (A.4).

El DCA, el FA y el peróxido de hidrógeno se diluyeron en un matraz de 2000 ml empleando agua destilada de acuerdo a las concentraciones deseadas. Con esta solución se cargó el tanque de vidrio del reactor. Una vez lleno completamente, se puso en marcha el agitador magnético del tanque de vidrio. Se encendieron las lámparas para que al comenzar la reacción estuvieran totalmente estabilizadas. Se encendió la bomba, el baño termostático y se dejó recircular con la finalidad de lograr un buen mezclado dentro del sistema.

Una vez estabilizada la temperatura y las lámparas (30 minutos) se realizó la primera toma de muestra correspondiente a la muestra a tiempo cero (M0, t = 0 min). Se extrajo un volumen de 25 ml por cada muestra utilizando una jeringa. Una vez obtenida la M0 se inició la reacción desplazando las pantallas que cubrían las lámparas. Se siguió una secuencia de muestreo con tomas de muestras a los 60, 120, 180, 240 y 300 minutos; con una duración total de 5 horas. Finalizada la corrida experimental se descargó el reactor y se lavó tres veces con agua de red y dos veces con agua destilada.

El DCA, el FA y el ión cloruro fueron analizados por cromatografía de intercambio iónico con un detector de conductividad empleando una columna analítica Ion Pac AS4A-SC y una solución de NaHCO₃ (1,7 mM) y Na₂CO₃ (1,8 mM) como eluente. Las curvas de calibrado se detallan en el Apéndice (A.5).

La concentración de peróxido de hidrógeno fue medida espectrofotométricamente a 350 nm de acuerdo a Allen *et al.* (1952) (UV-VISIBLE

CARY 100 Bio). Los detalles de la técnica junto con la curva de calibrado pueden observarse en el Apéndice (A.6).

También se determinó el carbono orgánico total (COT). El mismo es uno de los parámetros fundamentales para obtener información respecto a la cinética del proceso. Con la relación del COT y la determinación cromatográfica de los contaminantes es posible establecer si existen intermediarios importantes de reacción. Para determinar el grado de mineralización de los contaminantes se utilizó un analizador Shimadzu TOC-5000a, los detalles sobre la medición y las características del equipo se encuentran en el Apéndice (A.7).

2.2 Resultados experimentales

2.2.1 Determinación de reacciones de fotólisis y oscuras.

Para verificar la ausencia de reacciones oscuras y de fotólisis directa del contaminante se llevaron a cabo dos experiencias con DCA y FA bajo las siguientes condiciones: con H_2O_2 y sin radiación UV y sin H_2O_2 en presencia de radiación UV. No se observaron cambios significativos en las concentraciones de ninguno de los compuestos luego de 3 horas de reacción (resultados no mostrados).

2.2.2 Efecto del pH inicial y de la concentración inicial de H_2O_2

Para estudiar el efecto del pH inicial se realizaron experiencias a concentraciones iniciales similares para ambos contaminantes (aprox. 55 mg L^{-1}) y con una concentración inicial de H_2O_2 de $208,4 \text{ mg L}^{-1}$. Se eligieron dos pHs iniciales diferentes: el pH natural de la mezcla DCA + FA (pH = 3,5) y un pH artificial obtenido por la adición de NaOH (pH = 9,1). Los resultados se muestran en la Figura 2.3 donde puede observarse que tanto la evolución de la concentración de DCA como de la concentración de FA fue la misma a los distintos pHs iniciales estudiados. Por lo tanto el pH de trabajo fue el pH natural de la mezcla DCA + FA.

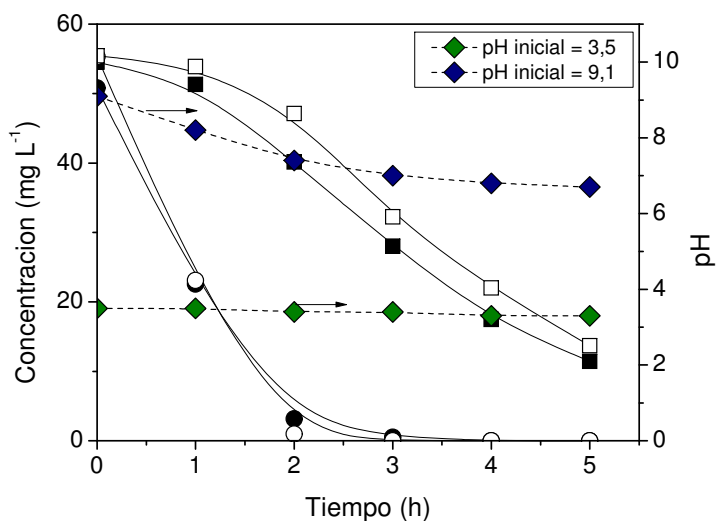


Figura 2.3. Efecto del pH inicial

(♦) pH inicial = 3,5: (■) DCA, (●) FA , $C_{H_2O_2}^0 = 208,4 \text{ mg L}^{-1}$

(◇) pH inicial = 9,1 (□) DCA, (○) FA , $C_{H_2O_2}^0 = 214,8 \text{ mg L}^{-1}$

Lámparas Heraeus 40 W

Con respecto a la concentración inicial de H_2O_2 , existe un rango óptimo del mismo para el proceso. La magnitud del óptimo depende del nivel y tipo de contaminante en estudio (Gogate y Pandit, 2004). En exceso de peróxido y con altas concentraciones de radicales hidroxilo, tienen lugar reacciones competitivas donde el peróxido de hidrógeno captura los radicales hidroxilo, produciendo un efecto inhibitorio para la degradación (Fonseca Araujo *et al.*, 2006). Además bajo condiciones de exceso de H_2O_2 el proceso podría no ser factible económicamente. Sumado a esto el exceso debe ser controlado en el efluente tratado, ya que si éste es enviado a un post-tratamiento biológico, el H_2O_2 actúa como un poderoso desinfectante con efectos negativos sobre la actividad microbiana del biorreactor (Gogate y Pandit, 2004; Liao y Gurol, 1995;). La concentración óptima debe obtenerse experimentalmente para cada contaminante particular a menos que se disponga de la bibliografía en condiciones similares de operación (Gogate y Pandit, 2004; Zalazar *et al.*, 2007a; Zang y Farnood, 2005).

Para mostrar el efecto de la concentración inicial de H_2O_2 se definió la relación molar (r) en términos de la concentración molar de peróxido de hidrógeno a la concentración molar de COT de la mezcla de contaminantes como:

$$\text{Relación molar teórica inicial} = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0}{C_{\text{COT}}^0} \quad (2.1)$$

Donde:

$-C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0$ es la concentración inicial de peróxido de hidrógeno a pesar según la relación molar deseada.

$-C_{\text{COT}}^0$ es la concentración inicial de Carbono Orgánico Total calculada para la mezcla de contaminantes.

La relación molar (Ec. 2.1) se varió entre $r = 0$ y $r = 20$ y los resultados se analizaron en términos de la conversión de DCA para un tiempo fijo de reacción (5 horas) y la conversión de FA para un tiempo fijo de reacción (2 horas).

En la Figura 2.4 se puede observar que el rango de relaciones molares óptimo para el DCA se ubica entre $r = 2-6$, lo cual corresponde a concentraciones iniciales de H_2O_2 de $134 - 400 \text{ mg L}^{-1}$, mientras que para el FA este rango se encuentra entre $r = 2-8$ representando concentraciones de H_2O_2 que van de 134 a 533 mg L^{-1} .

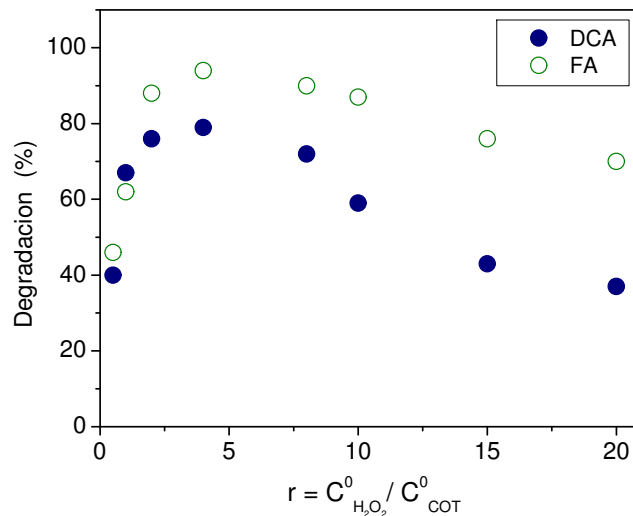


Figura 2.4. Degradación de la mezcla de DCA (5 h de reacción) y de FA (2 horas de reacción) vs. relación molar

Una conclusión que puede extraerse de la Figura 2.3 es que no tiene sentido trabajar en todo el rango de concentraciones iniciales de H_2O_2 . Si se incrementa la concentración inicial de H_2O_2 más allá del mínimo necesario se producen dos efectos adversos: (i) la degradación de la mezcla de DCA + FA es baja (debido al efecto competitivo que ejerce el H_2O_2 por los radicales $\cdot\text{OH}$) y (ii) el exceso de H_2O_2 se vuelve muy grande lo que afecta la economía del proceso. Es decir, concentraciones

iniciales de H_2O_2 no mayores que $\sim 300 \text{ mg L}^{-1}$ son suficientes para descomponer la mezcla de ambos contaminantes.

2.2.3 Efecto de la concentración inicial de los contaminantes

En la Figura 2.5 puede observarse la evolución en el tiempo de la concentración de DCA, FA, cloruro y H_2O_2 . Se observa que existe una resistencia inicial o una más baja velocidad de degradación para el caso del DCA lo cual no ocurre con el FA. Se puede apreciar que a medida que el FA va desapareciendo la pendiente de la curva de degradación del DCA se incrementa. La degradación del FA no presenta este tipo de comportamiento.

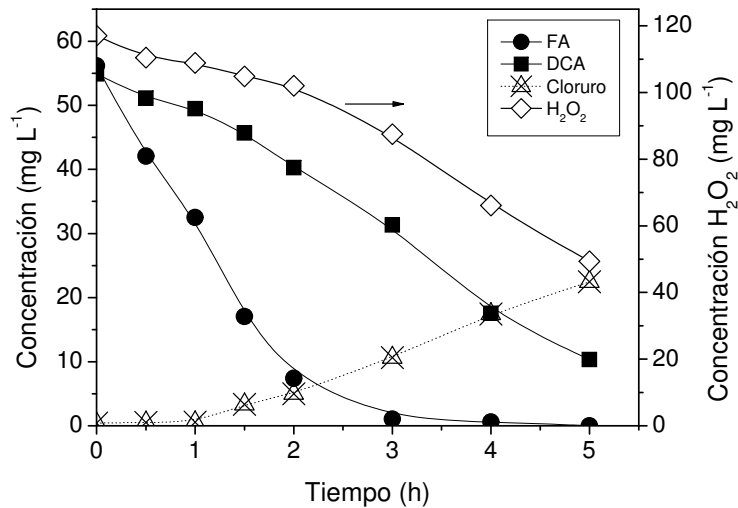


Figura 2.5. Concentración en función del tiempo para $r = 2$:
 $C_{\text{DCA}}^0 = 55,2 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{\text{FA}}^0 = 54,2 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 113,2 \text{ mg L}^{-1}$
 Lámparas Heraeus 40 W

Para ratificar estos resultados se realizaron experiencias con concentraciones iniciales diferentes para ambos compuestos. En un caso se trabajó empleando 20 mg L^{-1} para el DCA y 50 mg L^{-1} para el FA (Figura 2.6a) mientras que en el otro caso se invirtieron las concentraciones iniciales (Figura 2.6b).

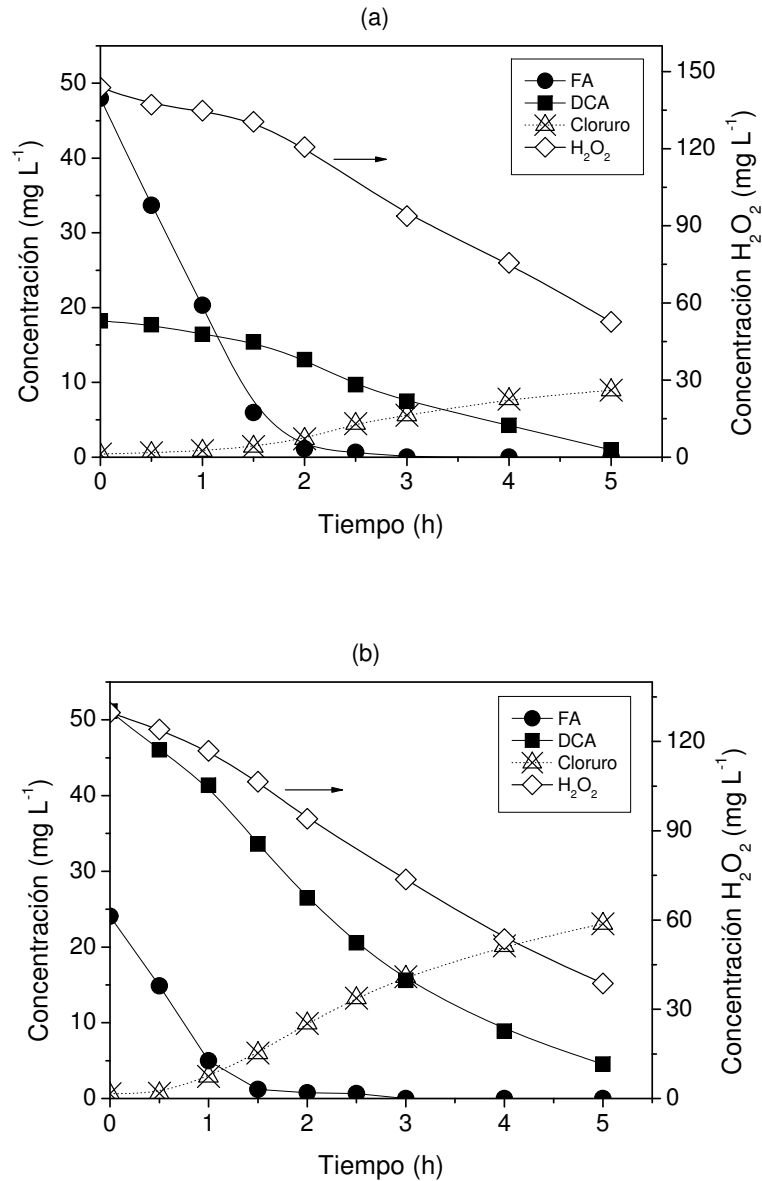


Figura 2.6. Efecto de la concentración inicial en la mezcla de DCA y FA

(a) $r = 3,2$; $C_{DCA}^0 = 18,2 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{FA}^0 = 48,0 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{H_2O_2}^0 = 143,8 \text{ mg L}^{-1}$

(b) $r = 2,9$; $C_{DCA}^0 = 51,1 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{FA}^0 = 24,0 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{H_2O_2}^0 = 129,7 \text{ mg L}^{-1}$

Lámparas Heraeus 40 W

En estas experiencias se verifica el comportamiento observado, ya que, cuando la concentración de FA es notablemente baja (aproximadamente 5 mg L^{-1}) la velocidad de reacción de DCA aumenta. Estos resultados indican que durante las primeras etapas de la reacción, el FA es principalmente degradado. La reactividad de DCA frente al radical $\cdot\text{OH}$ (electrófilo fuerte) es más baja que la del FA debido al carácter sustractor

de electrones de los dos átomos de cloro sustituyentes en la molécula $-\text{CH}(\text{Cl}_2)$, lo cual hace que los átomos de hidrógeno sean menos propensos a la abstracción por el radical $\cdot\text{OH}$. Por otro lado, la estereoquímica de la molécula hace que los átomos de hidrógeno sean menos accesibles al ataque por el radical $\cdot\text{OH}$.

En la Figura 2.7 puede visualizarse mejor el efecto que tiene la presencia del FA sobre la cinética del DCA, ya que se compara una experiencia realizada con el DCA como único compuesto con dos experiencias realizadas con la mezcla de DCA + FA, todas realizadas con concentraciones iniciales similares de peróxido de hidrógeno.

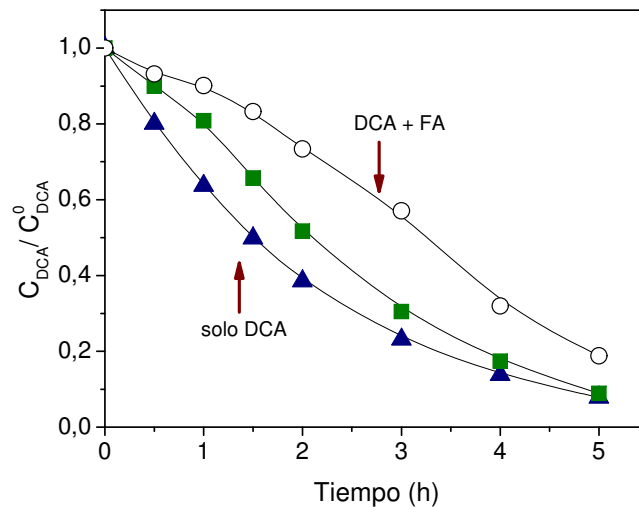


Figura 2.7. Concentración adimensional ($C_{\text{DCA}}/C_{\text{DCA}}^0$) en función del tiempo para :

(▲) solo DCA: $C_{\text{DCA}}^0 = 51,9 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 100,6 \text{ mg L}^{-1}$

(■) DCA + FA: $C_{\text{DCA}}^0 = 51,1 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{FA}}^0 = 24,0 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 129,7 \text{ mg L}^{-1}$

(○) DCA + FA: $C_{\text{DCA}}^0 = 54,9 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{FA}}^0 = 56,2 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 117 \text{ mg L}^{-1}$

Lámparas Heraeus 40 W

Se observa que al aumentar la concentración de FA, aumenta la resistencia inicial a la degradación por parte del DCA. Por el contrario, para el FA prácticamente no existe diferencia de comportamiento en la evolución de la concentración cuando está como único compuesto o en la mezcla de DCA más FA (Figura 2.8).

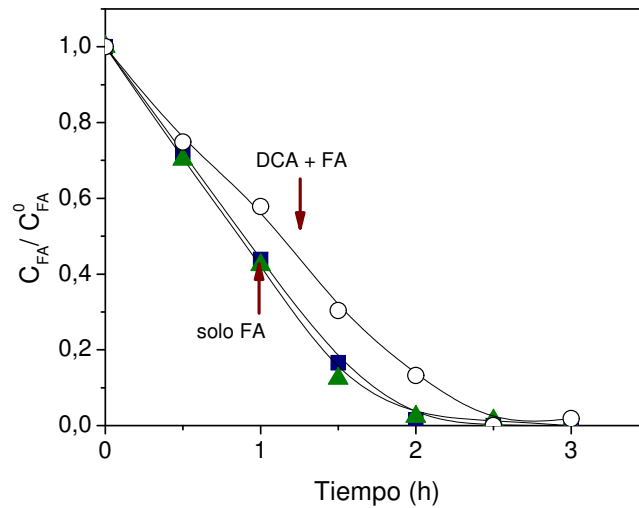


Figura 2.8. Concentración adimensional (C_{FA}/C_{FA}^0) en función del tiempo para:

- (■) solo FA: $C_{FA}^0 = 54,2 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{H_2O_2}^0 = 142,7 \text{ mg L}^{-1}$
- (▲) DCA + FA: $C_{DCA}^0 = 18,2 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{FA}^0 = 48,0 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{H_2O_2}^0 = 143,8 \text{ mg L}^{-1}$
- (○) DCA + FA: $C_{DCA}^0 = 54,9 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{FA}^0 = 56,2 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{H_2O_2}^0 = 117 \text{ mg L}^{-1}$

Lámparas Heraeus 40 W

2.2.4 Evolución del ión cloruro y del COT

Si se supone que no existen intermediarios clorados estables en la reacción, por cada mol de DCA (CCl_2HCOOH) que se degrada deben generarse dos moles de cloruro (Cl^-). En ausencia de intermediarios de reacción estables es posible comparar los datos obtenidos por medida directa cromatográfica del ión cloruro con aquellos provenientes sólo de la degradación del DCA, ya que el FA no aporta cloruro. En la Figura 2.9 se pueden observar los resultados de la comparación de cloruros para una corrida típica. Para un nivel de confianza del 95%, empleando el test estadístico de comparación de a pares (Miller y Miller, 1998), se puede concluir que no existen diferencias significativas. Este comportamiento se repite para el resto de las experiencias realizadas.

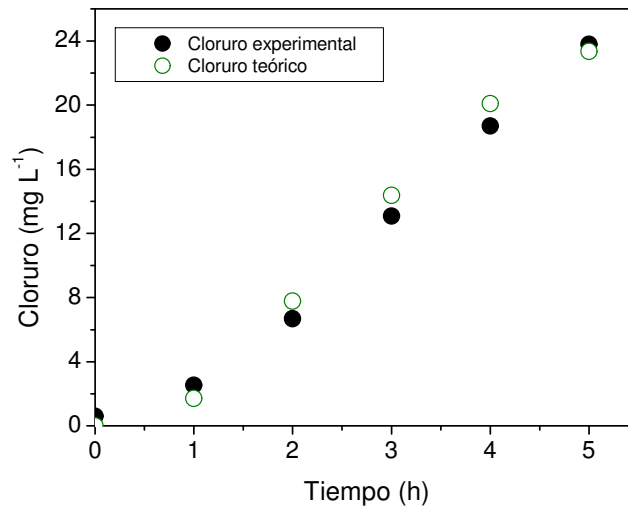


Figura 2.9. Comparación de cloruro experimental y teórico
 $C_{DCA}^0 = 54,5 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{FA}^0 = 50,8 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{H_2O_2}^0 = 208,4 \text{ mg L}^{-1}$
Lámparas Heraeus 40 W

El análisis de COT es uno de los más importantes. Por un lado, es una de las mejores observaciones para concluir qué nivel de mineralización se ha alcanzado para la mezcla de contaminantes (DCA + FA), cuando los compuestos han sido degradados y la concentración de COT es cercana a cero. Además es posible calcular, para cada tiempo de reacción, un COT teórico a partir de las mediciones obtenidas por cromatografía para cada uno de los compuestos de la mezcla y comparar estos resultados con el COT experimental. Esta información permite establecer la existencia de intermediarios orgánicos estables durante la progresión de la reacción.

En la Figura 2.10 se muestran los resultados obtenidos para una corrida típica. Se puede observar que la concentración de COT determinada experimentalmente por análisis de carbono no presenta diferencias significativas con la concentración calculada usando el DCA + FA como únicos compuestos orgánicos presentes en el sistema. Los resultados obtenidos fueron similares para el resto de las experiencias realizadas.

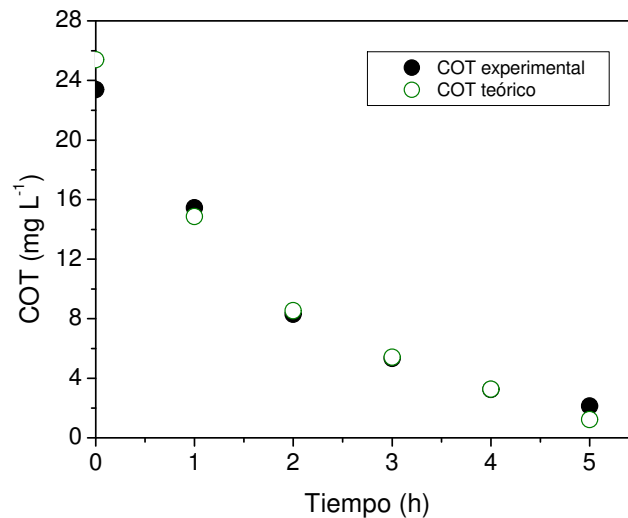


Figura 2.10. Comparación de COT experimental y COT calculado
 $C_{\text{DCA}}^0 = 54,5 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{FA}}^0 = 50,8 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 208,4 \text{ mg L}^{-1}$
 Lámparas Heraeus 40 W

Estos resultados junto con los del análisis del ión cloruro, son una buena evidencia de que en medio acuoso, la reacción de degradación de la mezcla de DCA + FA por el proceso UV/H₂O₂ no presenta intermediarios estables (Mariani *et al.*, 2010). En un trabajo previo realizado por Zalazar *et al.* (2005) donde se estudió la degradación del DCA bajo el proceso TiO₂/UV se arribó a las mismas conclusiones en cuanto a la ausencia de intermediarios orgánicos estables. En este caso también se registró cierre de balance de cloruro en todas las condiciones estudiadas y semejanza entre el COT medido experimentalmente y el COT calculado teniendo en cuenta el DCA y el FA como únicos compuestos orgánicos presentes.

2.3 Esquema de reacción propuesto para la degradación de la mezcla de DCA + FA

En base a los resultados experimentales obtenidos y a la literatura publicada se propuso el siguiente esquema de reacción para la degradación de DCA y FA. El mismo se ilustra en la Tabla 2.3 (Mariani *et al.*, 2013).

Las principales interacciones del H₂O₂ con la radiación se representan en las etapas 1 a 7 y sus constantes cinéticas están bien definidas (Buxton *et al.*, 1988; Koppenol *et al.*, 1978; Shested *et al.*, 1978).

Tabla 2.3. Esquema de reacción propuesto para la degradación de la mezcla de DCA + FA

Nº	Etapas	Reacciones	Constantes
(1)	Iniciación	$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\Phi_p} 2 \cdot \text{OH}$	$\Phi_p = 0,5$
(2)	Propagación	$\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot \text{OH} \xrightarrow{k_2} \text{HO}_2^* + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \times 10^7 \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$ (i)
(3)		$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2^* \xrightarrow{k_3} \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$3,0 \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$ (ii)
(4)	Terminación	$2 \cdot \text{OH} \xrightarrow{k_4} \text{H}_2\text{O}_2$	$5,5 \times 10^9 \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$ (iii)
(5)		$2 \text{HO}_2^* \xrightarrow{k_5} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,3 \times 10^5 \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$ (iv)
(6)		$\cdot \text{OH} + \text{HO}_2^* \xrightarrow{k_6} \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$6,6 \times 10^9 \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$ (v)
(7)		$\cdot \text{OH} + \text{O}_2^{\cdot -} \xrightarrow{k_7} \text{OH}^- + \text{O}_2$	$7,0 \times 10^{12} \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$ (vi)
(8)	DCA	$\text{CCl}_2\text{HCOO}^- + \cdot \text{OH} \xrightarrow{k_8} \cdot \text{CCl}_2\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$	A estimar
(9)		$\cdot \text{CCl}_2\text{COO}^- + \text{O}_2 \xrightarrow{k_9} \cdot \text{OOCCL}_2\text{COO}^-$	-
(10)		$2 \cdot \text{OOCCL}_2\text{COO}^- \xrightarrow{k_{10}} 2\text{COCL}_2 + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2$	-
(11)		$\text{COCL}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{11}} \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$	$9 \text{ s}^{-1} \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$ (vii)
(12)	FA	$\text{HCOOH} + \cdot \text{OH} \xrightarrow{k_{12}} \cdot \text{CO}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	A estimar
(13)		$\text{HCOO}^- + \cdot \text{OH} \xrightarrow{k_{13}} \cdot \text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	A estimar
(14)		$\cdot \text{CO}_2^- + \text{O}_2 \xrightarrow{k_{14}} \text{CO}_2 + \text{O}_2^-$	$2,0 \times 10^9 \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$ (viii)
(15)		$\text{HCOOH} \xrightleftharpoons{K_{15}} \text{HCOO}^- + \text{H}^+$	$1,77 \times 10^{-4} \text{ (M)}$

(i), (iii) y (iv) Buxton *et al.* (1988); (ii) Koppenol *et al.* (1978) ; (v) Shested *et al.* (1968) ; (vi) Beck (1969); (vii) Mertens *et al.* (1994) ; (viii) Neta *et al.* (1988)

Para la reacción



de acuerdo a las referencias de Liao y Gurol (1995) y Stefan y Bolton (1996) el valor del pKa es igual a 4,8.

En el sistema bajo estudio, el pH inicial fue de 3,5 y prácticamente no hubo variación durante las corridas experimentales. Por este motivo, el radical hidroperoxilo existe principalmente en la forma protonada.

Dentro de los compuestos orgánicos, el DCA es considerado un ácido fuerte, y esto se evidencia en el valor de su pKa = 1,26 (Bahnemann *et al.*, 2002). Teniendo en cuenta esta característica al pH de trabajo (aprox. 3,5) se encuentra totalmente disociado, es decir, como dicloroacetato, y es por esto, que en el esquema de reacción se propone su forma aniónica. Las reacciones 8 a 11 fueron tomadas de Zalazar *et al.* (2007) donde los autores proponen un mecanismo de degradación para el DCA por el proceso UV/H₂O₂.

En la descomposición del DCA se propone un ataque del radical ·OH al grupo diclorometilo del dicloroacetato donde por abstracción del átomo de hidrógeno se forma el radical ·CCl₂COO⁻ (etapa 8). Como el oxígeno está presente en la solución de reacción puede ser rápidamente involucrado en una reacción de adición para formar el radical dicloroperoxilo (etapa 9). Estas dos etapas han sido propuestas teniendo en cuenta los pasos de reacción reportados entre el radical ·OH y el ion acetato en solución acuosa, asumiendo que el DCA tiene un comportamiento similar (Neta *et al.*, 1967; Schumann *et al.*, 1985). En la etapa siguiente (etapa 10) el radical dicloroperoxilo participa en una reacción bimolecular para producir fosgeno (COCl₂), CO₂ y oxígeno. Ollis *et al.* (1984) estudiaron la degradación fotocatalítica de compuestos clorocarbonados, entre ellos el DCA, y comprobaron que en solución acuosa diluida se mineraliza totalmente produciendo la formación de CO₂ y HCl como productos finales. Se propone que el fosgeno, es hidrolizado instantáneamente para generar estos productos (etapa 11). Se puede observar que por cada mol de DCA se forman dos moles de HCl y que el fosgeno es el único intermediario, pero es rápidamente hidrolizado para completar la mineralización del proceso (Zalazar *et al.*, 2007a y 2007b).

Para el caso del ácido fórmico (FA), su pKa = 3,75, por lo que al pH de trabajo la forma protonada e ionizada coexisten. La etapa (12) corresponde a la reacción del radical ·OH con la forma protonada del ácido fórmico (FA_H) y la etapa (13) corresponde

a la reacción del radical $\cdot\text{OH}$ con la forma ionizada del ácido fórmico (FA_A). Estos pasos han sido propuestos teniendo en cuenta las reacciones reportadas para el FA empleando otros PAOs como TiO_2/UV o $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ vacío (Dijkstra *et al.*, 2002; Imoberdorf *et al.*, 2011; Krýsa *et al.*, 2006). La etapa (15) representa la reacción de equilibrio para el FA.

2.4 Desarrollo del modelo cinético

Para obtener el modelo cinético se realizan algunas consideraciones de acuerdo a los resultados experimentales obtenidos y a referencias encontradas en bibliografía:

- El valor de la constante cinética k_2 se obtiene de bibliografía (Buxton *et al.* 1988).
- El valor de Φ_P (rendimiento cuántico primario, valor = 0,5) es tomado de bibliografía (Baxendale y Wilson, 1956).
- Se aplica el MEE a los intermediarios radicalarios. Es decir, se asume que la velocidad de formación es igual a la velocidad de desaparición para las especies radicalarias ($\cdot\text{OH}$; HO_2^{\cdot}).

Para el caso del DCA, en Zalazar *et al.* (2007) se realizó el estudio y el modelado de la degradación de este contaminante aplicando el proceso $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. Los autores demostraron que en la fotólisis del H_2O_2 , la etapa de propagación dominante es la 2 y la etapa 5, es la etapa de terminación dominante. Estos resultados concuerdan con los publicados por Liao y Gurol (1995). Esto permitió el planteo de un modelo cinético simplificado considerando sólo las etapas 2 y 5 de fotólisis, permitiendo la obtención de una expresión analítica simple y útil para la velocidad de desaparición del DCA y del H_2O_2 .

Teniendo en cuenta este estudio previo y los resultados experimentales obtenidos para la mezcla de DCA + FA (Mariani *et al.*, 2010) donde se evidencia que no existen intermediarios de reacción, se plantea para la mezcla de DCA y FA un modelo cinético simplificado teniendo en cuenta estas aproximaciones, y despreciando las reacciones 3, 4, 6 y 7. Se pretende de esta forma poder obtener expresiones analíticas simples para las velocidades de desaparición de los contaminantes (DCA + FA) y para el H_2O_2 .

A continuación se desarrolla la derivación del modelo cinético:

Para el DCA:

$$R_{DCA} = -k_8 C_{DCA} C_{\bullet OH} \quad (2.3)$$

Para FA_H y FA_A:

$$R_{FA_H} = -k_{12} C_{FA_H} C_{\bullet OH} \quad (2.4)$$

$$R_{FA_A} = -k_{13} C_{FA_A} C_{\bullet OH} \quad (2.5)$$

La reacción global para el FA teniendo en cuenta la coexistencia de las especies disociadas (FA_A) y sin disociar (FA_H) es:

$$R_{FA} = -k_{12} C_{FA_H} C_{\bullet OH} - k_{13} C_{FA_A} C_{\bullet OH} \quad (2.6)$$

La concentración total de FA en la mezcla se puede calcular de acuerdo a:

$$C_{FA} = C_{FA_H} + C_{FA_A} \quad (2.7)$$

De la constante de equilibrio de reacción se obtiene (etapa 15):

$$K_{15} = \frac{C_{H^+} C_{FA_A}}{C_{FA_H}} \quad (2.8)$$

Entonces, teniendo en cuenta que el pH permanece casi constante en todo el proceso se puede obtener:

$$C_{FA_A} = \left(\frac{K_{15}}{C_{H^+}} \right) C_{FA_H} = \omega C_{FA_H} \quad (2.9)$$

De este modo es posible escribir las concentraciones de FA_H y FA_A en función de la concentración total de ácido fórmico (FA):

$$C_{FA_H} = \frac{1}{(1 + \omega)} C_{FA} \quad (2.10)$$

$$C_{FAA} = \frac{\omega}{(1 + \omega)} C_{FA} \quad (2.11)$$

Finalmente la ecuación (2.6) puede escribirse como:

$$R_{FA} = - \left(\frac{k_{12} + \omega k_{13}}{1 + \omega} \right) C_{FA} C_{\cdot OH} \quad (2.12)$$

Para el H₂O₂ (P) la velocidad de degradación (R_P) está dada por:

$$R_P = -\Phi_P e_P^a - k_2 C_P C_{\cdot OH} + k_5 C_{HO_2}^2 \quad (2.13)$$

Para las especies inestables ·OH, HO₂[·] y ·CO₂⁻ resolviendo la aproximación de MEE se obtiene:

$$R_{\cdot OH} = 2\Phi_P e_P^a - k_2 C_P C_{\cdot OH} - k_8 C_{DCA} C_{\cdot OH} - \left(\frac{k_{12} + \omega k_{13}}{1 + \omega} \right) C_{FA} C_{\cdot OH} \cong 0 \quad (2.14)$$

$$R_{HO_2} = k_2 C_P C_{\cdot OH} - 2k_5 C_{HO_2}^2 \cong 0 \quad (2.15)$$

$$R_{\cdot CO_2} = k_{13} C_{FAA} C_{\cdot OH} - k_{14} C_{\cdot CO_2} C_{O_2} \cong 0 \quad (2.16)$$

$$R_{O_2} = k_{14} C_{\cdot CO_2} C_{O_2} - k_7 C_{\cdot OH} C_{O_2} \cong 0 \quad (2.17)$$

A partir de la ecuación (2.15) se obtiene:

$$C_{HO_2}^2 = \frac{k_2 C_P C_{\cdot OH}}{2 k_5} \quad (2.18)$$

Y resolviendo la ecuación (2.14):

$$C_{\cdot OH} = \left(\frac{2\Phi_P e_P^a}{k_2 C_P + k_8 C_{DCA} + \left(\frac{k_{12} + \omega k_{13}}{1 + \omega} \right) C_{FA}} \right) \quad (2.19)$$

Las velocidades de reacción resultan:

$$R_{DCA} = -k_8 C_{DCA} \left[\frac{2 \Phi_p e_p^a}{k_2 C_p + k_8 C_{DCA} + \left(\frac{k_{12} + \omega k_{13}}{1 + \omega} \right) C_{FA}} \right] \quad (2.20)$$

$$R_{FA} = - \left[\frac{2 \Phi_p e_p^a}{k_2 C_p + k_8 C_{DCA} + \left(\frac{k_{12} + \omega k_{13}}{1 + \omega} \right) C_{FA}} \right] \times \left(\frac{k_{12} + \omega k_{13}}{1 + \omega} \right) C_{FA} \quad (2.21)$$

$$R_p = -\Phi_p e_p^a \left[1 + \frac{k_2 C_p}{k_2 C_p + k_8 C_{DCA} + \left(\frac{k_{12} + \omega k_{13}}{1 + \omega} \right) C_{FA}} \right] \quad (2.22)$$

En las ecuaciones previas, se aplican las siguientes definiciones: $R_{DCA} = R_{DCA}(x,t)$, $R_{FA} = R_{FA}(x,t)$ y $R_p = R_p(x,t)$. Donde R representa las velocidades de reacción molar para DCA, FA y H_2O_2 respectivamente. $C_{DCA} = C_{DCA}(t)$, $C_{FA} = C_{FA}(t)$ y $C_p = C_p(t)$ son las concentraciones molares de DCA, FA y H_2O_2 respectivamente y $e_p^a = e_p^a(x,t)$ representa la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA) por el H_2O_2 .

Si se definen las siguientes relaciones de concentraciones y constantes:

- $r_1 = \frac{C_{DCA}}{C_p}$ y $r_2 = \frac{C_{FA}}{C_p}$
- $\alpha = \frac{k_8}{k_2}$ $\beta = \frac{k_{12}}{k_2(1 + \omega)}$ y $\gamma = \frac{\omega k_{13}}{k_2(1 + \omega)}$

Utilizando las expresiones obtenidas y reordenando las ecuaciones. (2.20)-(2.22) se obtiene finalmente:

$$R_{DCA} = -\alpha r_1 \left[\frac{2 \Phi_p e_p^a}{1 + r_1 \alpha + (\beta + \gamma)r_2} \right] \quad (2.23)$$

$$R_{FA} = -(\beta + \gamma) r_2 \left[\frac{2 \Phi_p e_p^a}{1 + r_1 \alpha + (\beta + \gamma) r_2} \right] \quad (2.24)$$

$$R_p = -\Phi_p e_p^a \left[1 + \frac{1}{1 + r_1 \alpha + (\beta + \gamma) r_2} \right] \quad (2.25)$$

Para calcular el LVRPA, es necesario plantear un balance de radiación el cual se describirá en la sección 2.6.

2.5 Formación de HCl

Para alcanzar una mineralización completa, por cada mol de DCA que se descompone deben generarse dos moles de Cl⁻. Se ha demostrado que en medio acuoso esta reacción no presenta intermediarios estables ya que el COCl₂ es instantáneamente hidrolizado (Zalazar *et al.*, 2007a). En la mezcla de DCA + FA, sólo el DCA genera cloruro y la relación estequiométrica entre ellos es muy simple. Por lo que la siguiente ecuación debe satisfacerse siempre:

$$R_{HCl} = -2R_{DCA} \quad (2.26)$$

Es decir que la velocidad de reacción de formación del HCl es igual a dos veces el valor de la velocidad de desaparición del DCA.

2.6 Balance de radiación

El punto clave en el modelado del campo de radiación es el cálculo de la LVRPA en cada punto del espacio de reacción, que requiere la resolución de la ecuación de transferencia radiativa en el espacio de reacción.

El efecto de la intensidad de la radiación fue calculado por resolución del balance de radiación en el reactor experimental. De acuerdo a información previa (Martín *et al.*, 2000; Zalazar *et al.*, 2007b) y considerando que solamente el H₂O₂ absorbe radiación, la LVRPA en un punto del reactor puede escribirse como:

$$\left\langle e_{p,\lambda}^a(x,t) \right\rangle_{V_R} = \alpha_{p,\lambda} G_{w,\lambda} \quad (2.27)$$

Donde:

- $\alpha_{p,\lambda}$ es el coeficiente de absorción neperiano lineal del peróxido de hidrógeno.
- G_W es la radiación incidente en la pared del reactor.

La radiación incidente en cualquier punto del reactor esta dada por las contribuciones de ambas lámparas y por los reflectores. Por lo tanto:

$$G_{W,\lambda} = G_{W,\lambda} \left\{ \exp[-\alpha_{p,\lambda}(t)x] + \exp[-\alpha_{p,\lambda}(t)(L_R - x)] \right\} \quad (2.28)$$

Donde: L_R es el largo del reactor.

Sustituyendo la ecuación (2.28) en la ecuación (2.27):

$$e_p^a(x,t) = \alpha_{p,\lambda} G_{W,\lambda} \left\{ \exp[-\alpha_{p,\lambda}(t)x] + \exp[-\alpha_{p,\lambda}(t)(L_R - x)] \right\} \quad (2.29)$$

Debido a que ninguna de las especies absorbe a 253,7 nm, solamente el H_2O_2 está involucrado en las ecuaciones (2.28) y (2.29). El valor del coeficiente de absorción se obtiene aplicando la ecuación de Lambert-Beer : $\alpha_{p,\lambda} = \kappa_{p,\lambda} C_p$, siendo $\kappa_{p,\lambda}$ igual a $0,389 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (coeficiente neperiano molar de absorción). Para representar el valor promediado de la LVRPA, la expresión final utilizada en este trabajo es:

$$\left\langle e_{p,\lambda}^a(x,t) \right\rangle_{V_R} = \frac{2G_{W,\lambda}}{L_R} \left\{ 1 - \exp \left[-\kappa_{p,\lambda}(t) L_R \right] \right\} \quad (2.30)$$

Este valor medio es necesario debido a que el LVRPA es una función de las coordenadas espaciales, no existe una distribución uniforme de fotones dentro del reactor.

2.7 Balance de materia

El balance de materia fue resuelto con el objetivo de obtener la evolución teórica de las concentraciones de DCA, de FA y de H_2O_2 . Para este propósito, se realizaron las siguientes consideraciones:

- (i) el caudal de recirculación es alto (3 L min^{-1}).

- (ii) existe una conversión diferencial en el reactor,
- (iii) el sistema está perfectamente mezclado,
- (iv) se considera despreciable la fotólisis directa de la mezcla de DCA y FA, (Mariani *et al.*, 2010)

Con las condiciones operativas previas, los cambios en la concentración en el tanque están relacionados con las velocidades de reacción de acuerdo a (Zalazar *et al.*, 2007b):

$$\left. \frac{dC_i(t)}{dt} \right|_{\text{Tanque}} = \frac{V_R}{V_T} \langle R_{\text{Hom},i}(x,t) \rangle_{V_R} \quad (2.31)$$

con la condición inicial $\langle C_i(x,0) \rangle_{V_R} = C_i^\circ$.

Donde C_i es la concentración de DCA, FA o H_2O_2 , $R_{\text{Hom},i}$ es la velocidad de reacción homogénea correspondiente a DCA, FA y H_2O_2 .

Promediando en el volumen las velocidades de reacción para las especies estables de DCA, FA y H_2O_2 y si el área de la sección del reactor es constante, para un modelo unidimensional, es solo necesario realizar la integral sobre la longitud del reactor L_R (Zalazar *et al.*, 2007):

$$\langle R_i(x,t) \rangle_{V_R} = \frac{1}{L_R} \int_{L_R} R_i(x,t) dx \quad (2.32)$$

Sustituyendo la ecuación (2.32) en las velocidades de reacción (ec. 2.23 - 2.25) y considerando que de acuerdo a la hipótesis de mezcla perfecta las concentraciones de las especies no son función de la posición y teniendo en cuenta la ecuación (2.30) se obtiene el sistema de ecuaciones diferenciales correspondiente:

$$\frac{dC_{\text{DCA}}(t)}{dt} = - \left(\frac{V_R}{V_T} \right) \alpha r_1 \left[\frac{2 \Phi_P \langle e_{P,\lambda}^a \rangle}{1 + r_1 \alpha + (\beta + \gamma) r_2} \right] \quad (2.33)$$

$$\frac{dC_{FA}(t)}{dt} = - \left(\frac{V_R}{V_T} \right) (\beta + \gamma) r_2 \left[\frac{2 \Phi_P \langle e_{P,\lambda}^a \rangle}{1 + r_1 \alpha + (\beta + \gamma) r_2} \right] \quad (2.34)$$

$$\frac{dC_P(t)}{dt} = \left(\frac{V_R}{V_T} \right) \left\{ - \Phi_P \langle e_{P,\lambda}^a \rangle \left[1 + \frac{1}{1 + r_1 \alpha + (\beta + \gamma) r_2} \right] \right\} \quad (2.35)$$

2.8 Estimación de las constantes cinéticas y evaluación del modelo para la mezcla DCA + FA

Las constantes a estimar por el modelo son k_8 , k_{12} y k_{13} . Si bien existen valores para estas constantes en la literatura, en este caso se hace necesario estimarlas debido a que el pH y las condiciones empleadas en esta tesis son muy diferentes de las condiciones usadas en los otros trabajos que proponen valores para estas constantes cinéticas. De todas maneras se compararán y discutirán los valores estimados con los publicados.

Para resolver el modelo, los datos experimentales, las ecuaciones diferenciales (ec. 2.32 - 2.35) y los valores de las constantes conocidas (en este caso k_2) se incorporaron en un programa de regresión paramétrica no lineal (procedimiento de regresión de mínimos cuadrados no lineal), que emplea el algoritmo de optimización Leverberg-Marquardt. En la Figura 2.11 se puede observar un diagrama del procedimiento realizado para la obtención de las constantes cinéticas (más detalles pueden encontrarse en el Apéndice A.8).

Siendo $k_2 = 2,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $\omega = \frac{K_{15}}{C_{H^+}} = \frac{1,77 \times 10^{-4} \text{ M}}{4,09 \times 10^{-4} \text{ M}} = 0,433$ se obtienen

los valores de las constantes k_8 , k_{12} y k_{13} que se muestran en la tabla 2.4.

Tabla 2.4. Valores de las constantes cinéticas estimadas por el modelo

Constante	Valor estimado e intervalos de confianza
k_8	$(5,43 \pm 0,10) \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_{12}	$(9,73 \pm 0,12) \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_{13}	$(1,29 \pm 0,13) \times 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

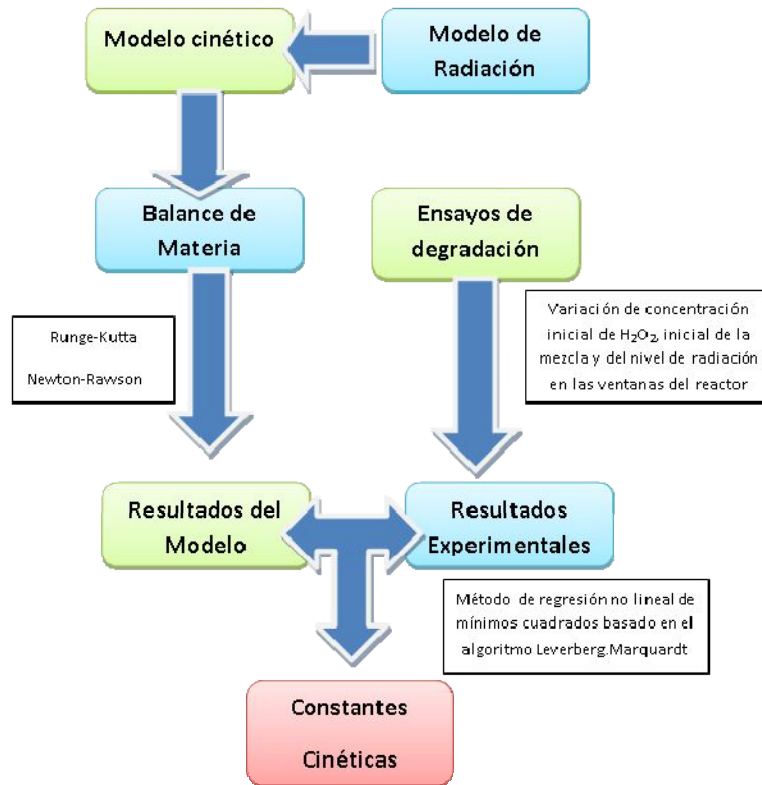


Figura 2.11. Procedimiento para la estimación de las constantes cinéticas

Se utilizó todo el set de datos experimentales para evaluar el modelo cinético para cada variable de reacción involucrada en el sistema. Esto significa que no sólo cambios en las concentraciones de DCA, FA y H₂O₂ fueron estudiados sino también variaciones en la magnitud del campo radiante empleando diferentes lámparas con distintas potencias de salida.

En las figuras 2.12 a 2.16 se puede observar la evolución temporal de las concentraciones experimentales y las correspondientes predicciones del modelo para distintas concentraciones iniciales de H₂O₂ utilizando la lámpara de 40W.

Se puede observar en todas las figuras que el modelo representa adecuadamente la degradación de la mezcla de DCA y FA, es decir, se obtienen buenas representaciones para ambos compuestos.

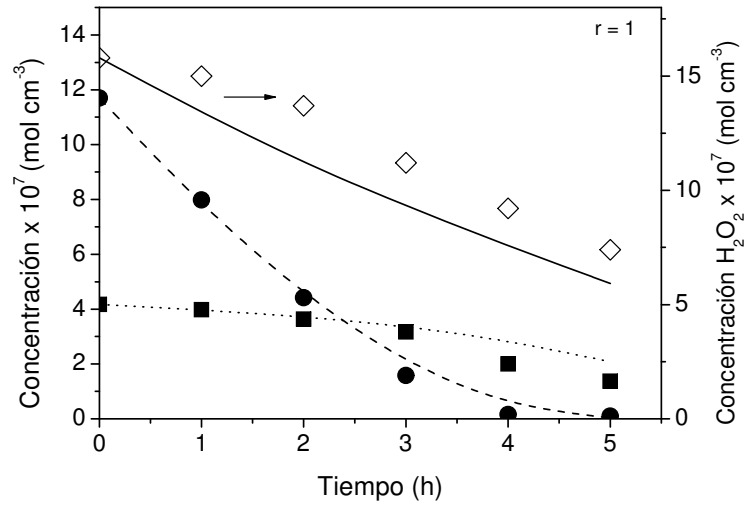


Figura 2.12. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H_2O_2 de $53,7 \text{ mg L}^{-1}$
 $(\blacksquare) C_{DCA}$ experimental, $(\dots) C_{DCA}$ modelo; $(\bullet) C_{FA}$ experimental,
 $(\text{---}) C_{FA}$ modelo y $(\diamond) C_{H_2O_2}$ experimental, $(\text{—}) C_{H_2O_2}$ modelo
 Lámparas Heraeus 40W

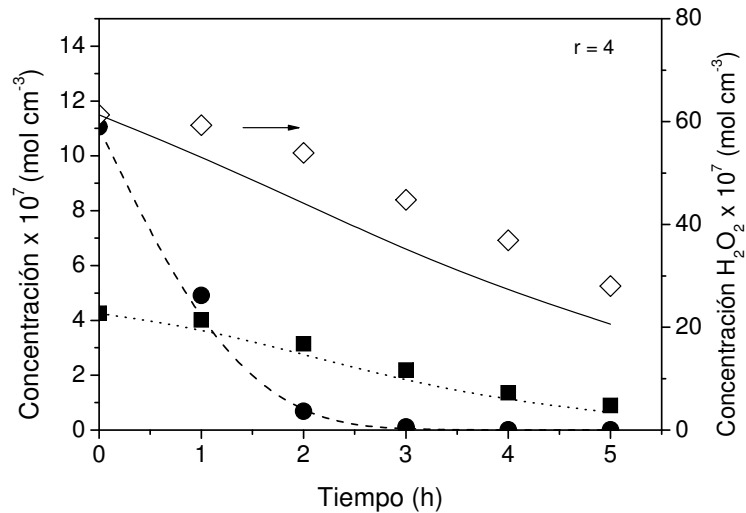


Figura 2.13. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H_2O_2 de $208,4 \text{ mg L}^{-1}$
 $(\blacksquare) C_{DCA}$ experimental, $(\dots) C_{DCA}$ modelo; $(\bullet) C_{FA}$ experimental,
 $(\text{---}) C_{FA}$ modelo y $(\diamond) C_{H_2O_2}$ experimental, $(\text{—}) C_{H_2O_2}$ modelo

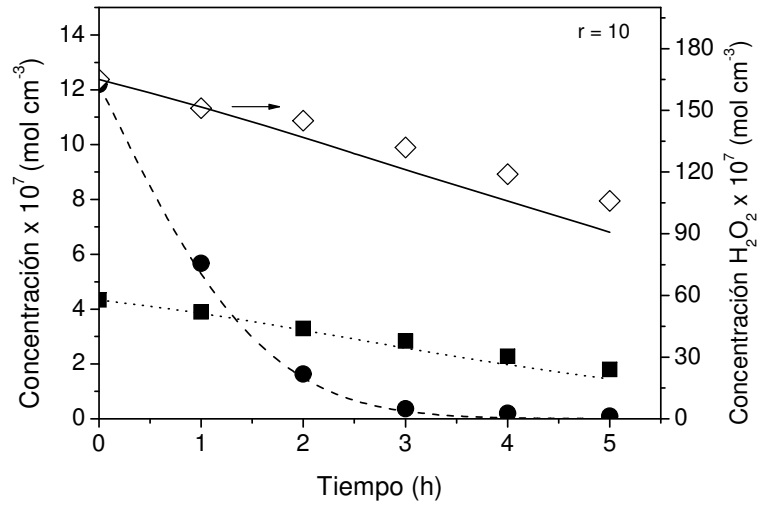


Figura 2.14. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H₂O₂ de 560,1 mg L⁻¹
 (■)C_{DCA} experimental, (...) C_{DCA} modelo; (●) C_{FA} experimental,
 (----) C_{FA} modelo y (◇) C_{H₂O₂} experimental, (—) C_{H₂O₂} modelo

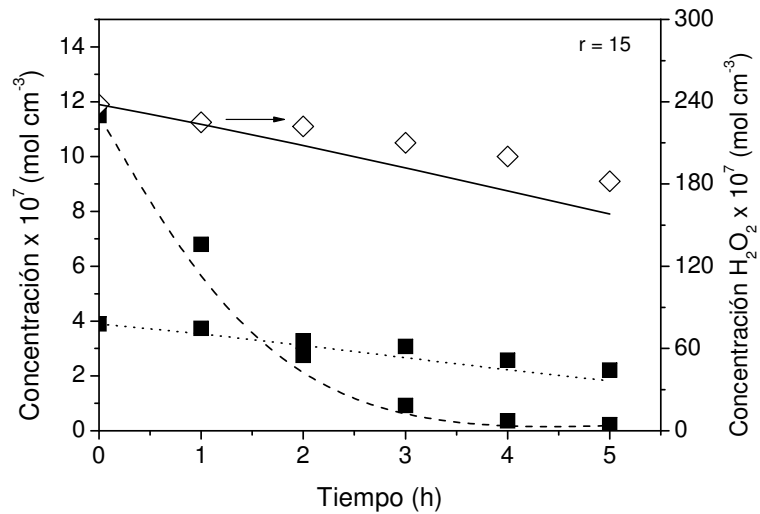


Figura 2.15. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H₂O₂ de 809,7 mg L⁻¹
 (■)C_{DCA} experimental, (...) C_{DCA} modelo; (●) C_{FA} experimental,
 (----) C_{FA} modelo y (◇) C_{H₂O₂} experimental, (—) C_{H₂O₂} modelo

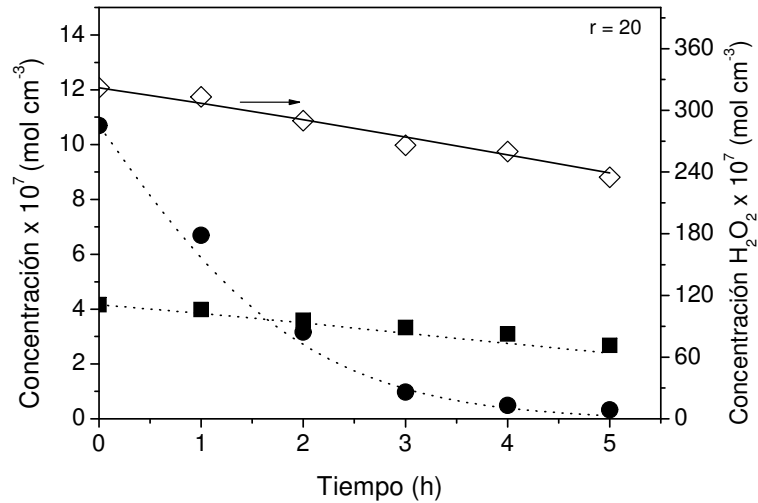


Figura 2.16. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H_2O_2 de $1093,5 \text{ mg L}^{-1}$
 $(\blacksquare) C_{DCA}$ experimental, (...) C_{DCA} modelo; $(\bullet) C_{FA}$ experimental,
 (----) C_{FA} modelo y $(\diamond) C_{H_2O_2}$ experimental, (—) $C_{H_2O_2}$ modelo

Para el caso del H_2O_2 se observa que el modelo presenta algo de dispersión con los datos experimentales a concentraciones iniciales bajas ($r = 1$ y $r = 4$), pero para concentraciones iniciales intermedias o altas de H_2O_2 la representación del modelo es muy buena. En la figura 2.17 se muestra la comparación de los datos experimentales y los obtenidos por el modelo para una corrida efectuada utilizando la lámpara de 15 W.

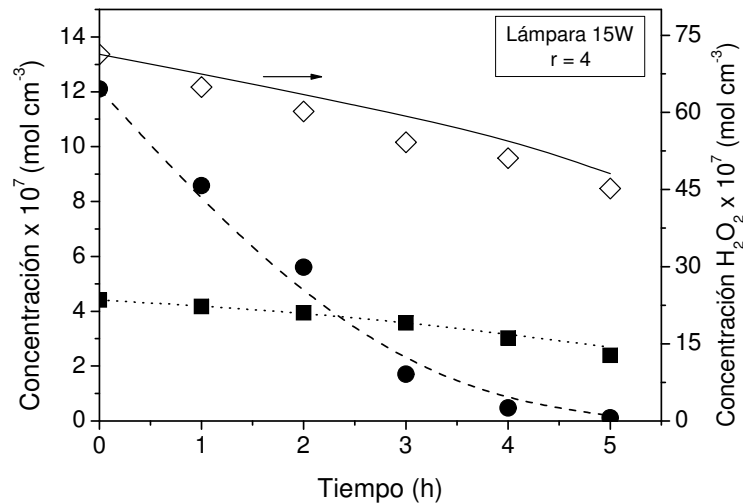


Figura 2.17. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H_2O_2 de $242,5 \text{ mg L}^{-1}$
 $(\blacksquare) C_{DCA}$ experimental, (...) C_{DCA} modelo; $(\bullet) C_{FA}$ experimental,
 (----) C_{FA} modelo y $(\diamond) C_{H_2O_2}$ experimental, (—) $C_{H_2O_2}$ modelo

Las Figuras 2.18a y 2.18b muestran los valores experimentales y los producidos por el modelo para diferentes concentraciones iniciales de la mezcla de DCA y FA. Para este caso también se obtiene un buen acuerdo entre las concentraciones experimentales y las calculadas por el modelo.

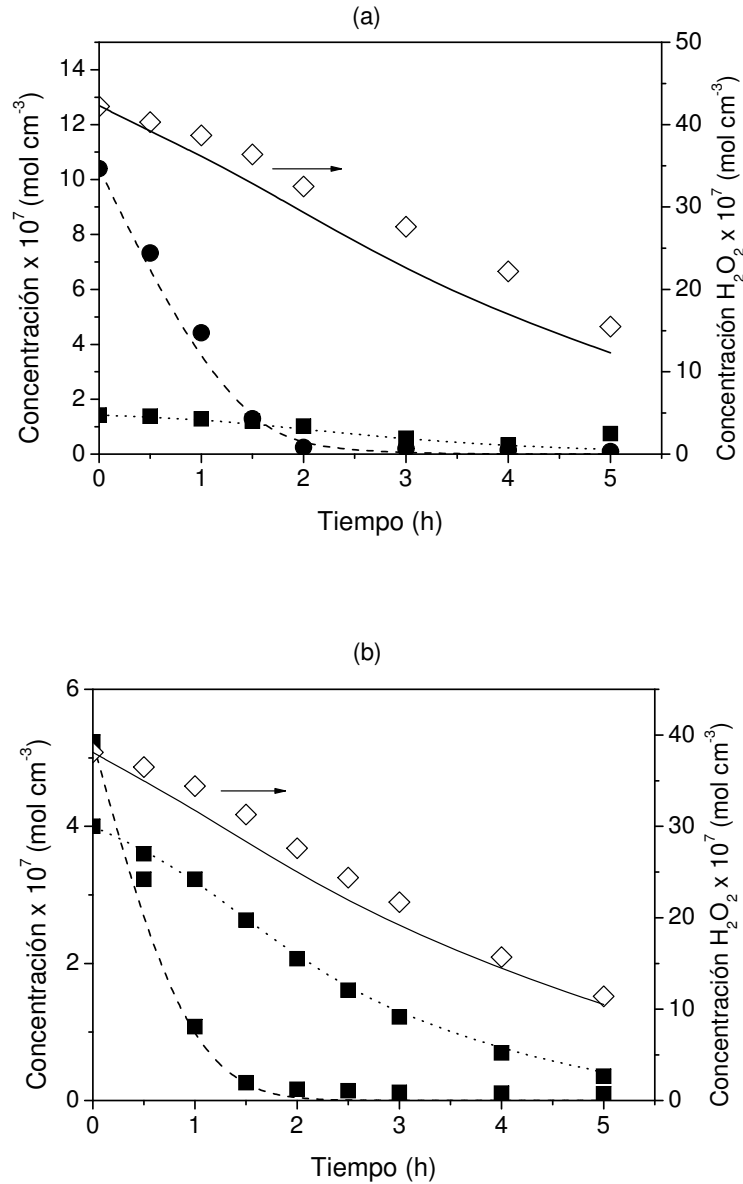


Figura 2.18. Resultados experimentales y del modelo en función del tiempo para distintas concentraciones iniciales de la mezcla de DCA y FA:

(■) C_{DCA} experimental (...) C_{DCA} modelo; (●) C_{FA} experimental, (----) C_{FA} modelo
(◇) C_{H₂O₂} experimental, (—) C_{H₂O₂} modelo

a) C_{DCA}⁰ = 18 mg L⁻¹ ; C_{FA}⁰ = 48 mg L⁻¹ ; C_{H₂O₂}⁰ = 143,7 mg L⁻¹

b) C_{DCA}⁰ = 50 mg L⁻¹ ; C_{FA}⁰ = 25 mg L⁻¹ ; C_{H₂O₂}⁰ = 129,7 mg L⁻¹

Las figuras 2.19a y 2.19b muestran los valores de la velocidad de reacción para la desaparición de DCA (R_{DCA}) y de FA (R_{FA}) y los valores del promedio de la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA) $\left[\langle LVRPA(x,t) \rangle_{VR} = VRPA(t) \right]$ para distintos tiempos de reacción para una corrida típica. Este tipo de resultados no puede observarse si un modelo del campo radiante, que muestre cómo varía el campo radiante dentro del reactor, no se incorpora como parte del modelo cinético.

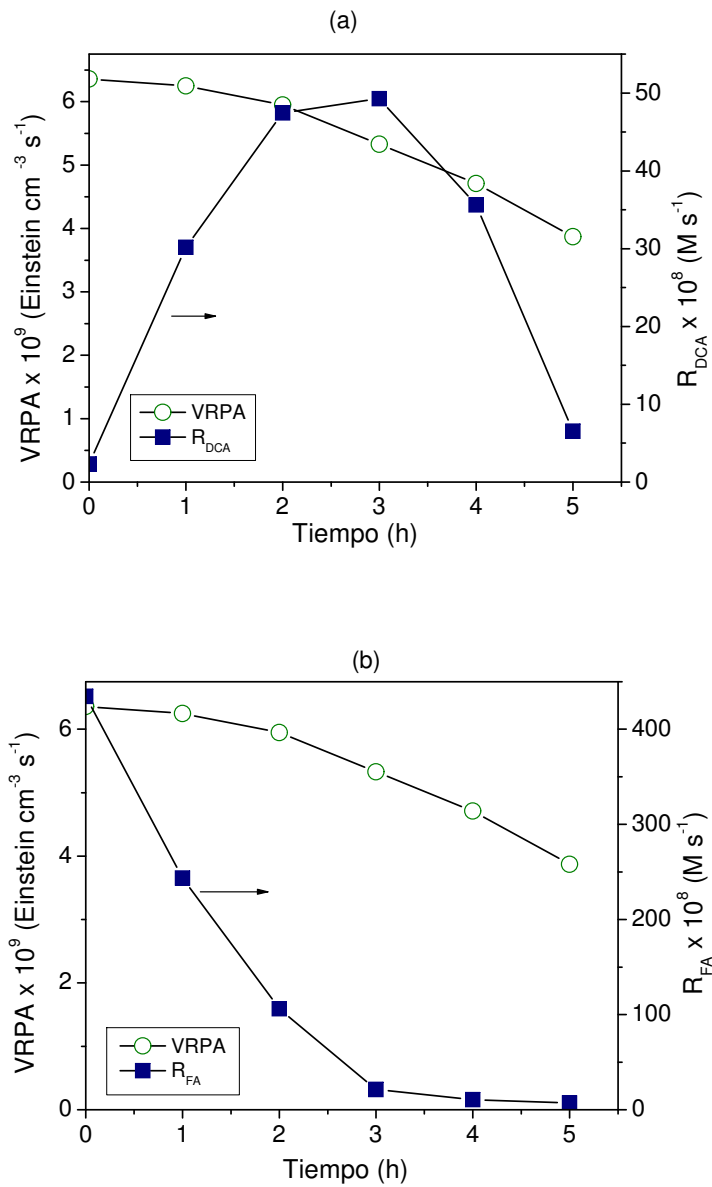


Figura 2.19. VRPA y velocidad de reacción de desaparición en función del tiempo
 (a) DCA (b) FA
 Lámparas Heraeus 40W

La variación en la VRPA es el resultado de la disminución en la concentración de peróxido de hidrógeno, que es el único compuesto que presenta una absorción significativa de la radiación a 253,7 nm. En Figura 2.19a es posible observar como la competencia por los radicales hidroxilos afecta la degradación de DCA. La velocidad de reacción para el DCA pasa por un máximo, lo que indica que al principio de la reacción los radicales $\cdot\text{OH}$ atacan primeramente al FA, que es el compuesto que se degrada primero. En la Figura 2.19b se observa que el FA presenta una disminución monótona en su velocidad debido a que su reactividad con respecto al radical hidroxilo es grande y a que en la evolución de la reacción no parece existir una fuerte competición con el DCA durante la primera etapa del proceso.

2.9 Constantes cinéticas estimadas por el modelo y valores de literatura

La Tabla 2.5 muestra un resumen de las constantes cinéticas para las reacciones de FA_H , FA_A y DCA con el radical $\cdot\text{OH}$ obtenidas a partir de diferentes trabajos de literatura y las estimadas por el modelo propuesto en esta tesis.

Tabla 2.5. Constantes cinéticas para DCA y FA

Constante	Valor estimado	Valor de literatura	pH
k_8 ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$5,43 \times 10^7$	$5,82 \times 10^7$ (i)	3,5
		$9,20 \times 10^7$ (ii)	6,2
k_{12} ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$9,73 \times 10^7$	$1,30 \times 10^8$ (iii)	1,0
		$1,30 \times 10^8$ (iv)	1,0
k_{13} ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$1,29 \times 10^9$	$3,20 \times 10^9$ (v)	6,0

(i) Zalazar *et al.* 2007b; (ii) Maruthamuthu *et al.* 1995; (iii) y (v) Buxton *et al.* 1988 (iv) Adams *et al.* 1965

Para el caso del DCA existen dos valores de constantes cinéticas:

(i) $k_8 = 5,82 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ reportada en Zalazar *et al.* 2007b al mismo pH que se utilizó en este trabajo (pH = 3,5) y

(ii) la determinada por Maruthamuthu *et al.* (1995) a través de un método de cinética de competición contra SCN^- , un método muy usado en radiólisis, a pH = 6,2 ($k_8 = 9,20 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Ambos valores tienen el mismo orden de magnitud, pero sin embargo la diferencia es de un 37 %. Esta diferencia puede explicarse por los diferentes métodos utilizados en cada caso.

Para nuestro caso, el valor estimado para el DCA prácticamente no tiene diferencia significativa (solo un 7 %) con la constante estimada en Zalazar *et al.* (2007b) empleando la misma metodología, pero con el contaminante DCA solo. En cambio, existe una diferencia del 41 % con la constante obtenida por Maruthamuthu *et al.* (1995).

En la Figura 2.20 se puede observar una experiencia donde se comparan los valores experimentales de degradación de DCA con los obtenidos por el modelo utilizando la constante estimada en este trabajo de tesis y las constantes de literatura. Se observa que los datos experimentales se representan mejor utilizando la constante estimada en esta tesis que con la de Maruthamuthu *et al.* (1995).

Para el caso del FA se puede observar en la Figura 2.21 que si se utilizaran las constantes de literatura la concentración de FA caería más rápidamente que la experimental. En cambio empleando las constantes cinéticas estimadas en esta tesis con el programa de optimización se obtiene una muy buena representación de los datos experimentales.

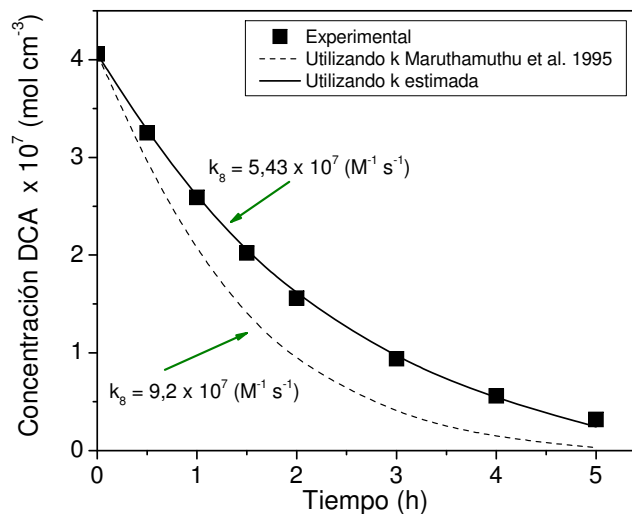


Figura 2.20. Evolución temporal de la concentración de DCA empleando las constantes cinéticas de literatura y las estimadas por el modelo

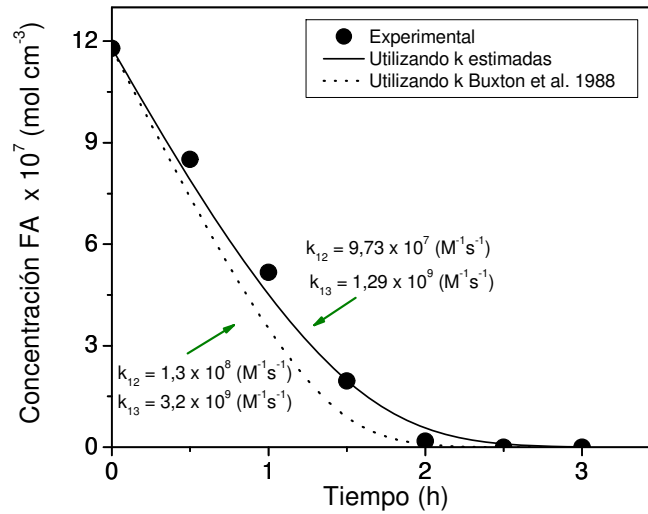
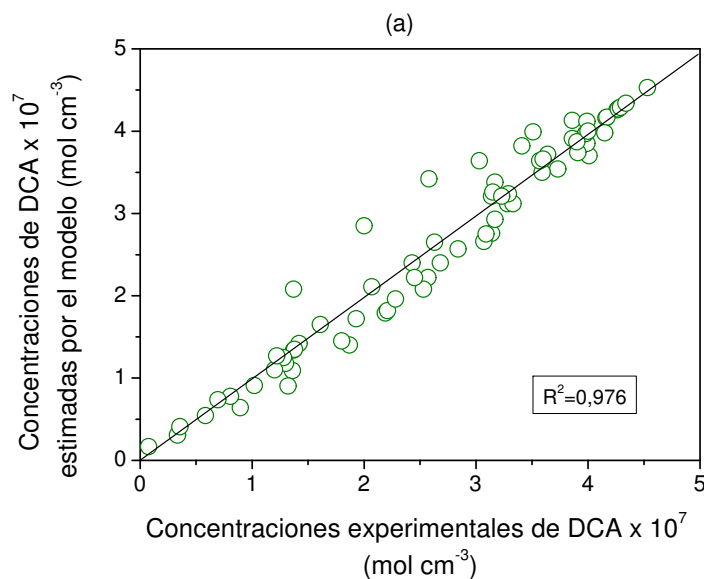
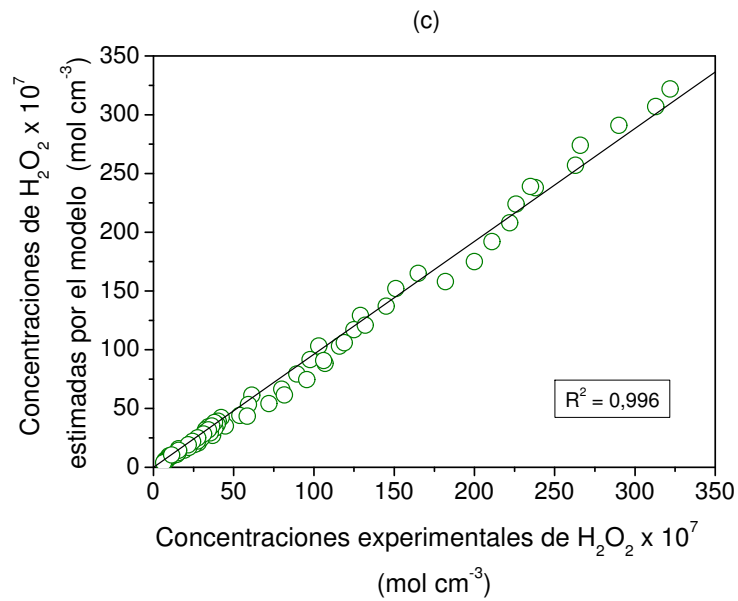
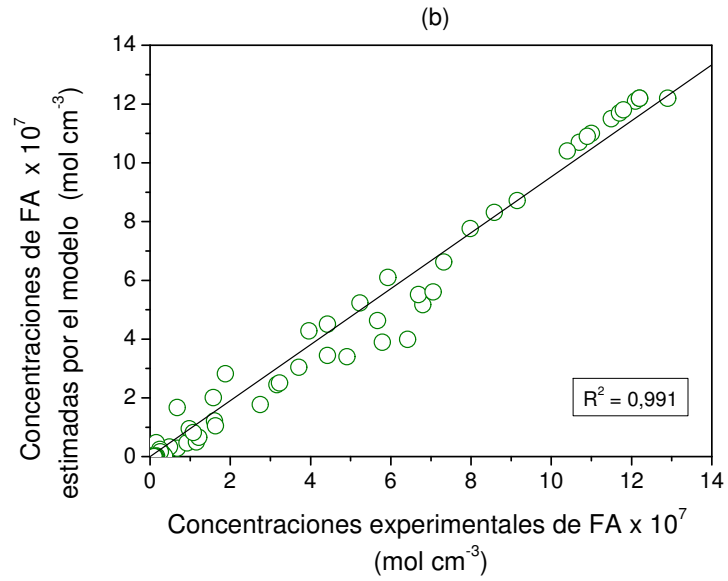


Figura 2.21. Evolución temporal de la concentración de FA empleando las constantes cinéticas de literatura y las estimadas por el modelo

2.10 Evaluación de la calidad del modelo

La calidad del modelo puede ser juzgada comparando la totalidad de los datos experimentales (bajo condiciones diferentes) con los valores obtenidos por las simulaciones del modelo. Esto se realiza con un gráfico de paridad como se observa en la Figura 2.22 para DCA, FA, H_2O_2 y cloruro. La distribución de los datos alrededor de la línea de paridad es un indicador de la calidad del modelo.





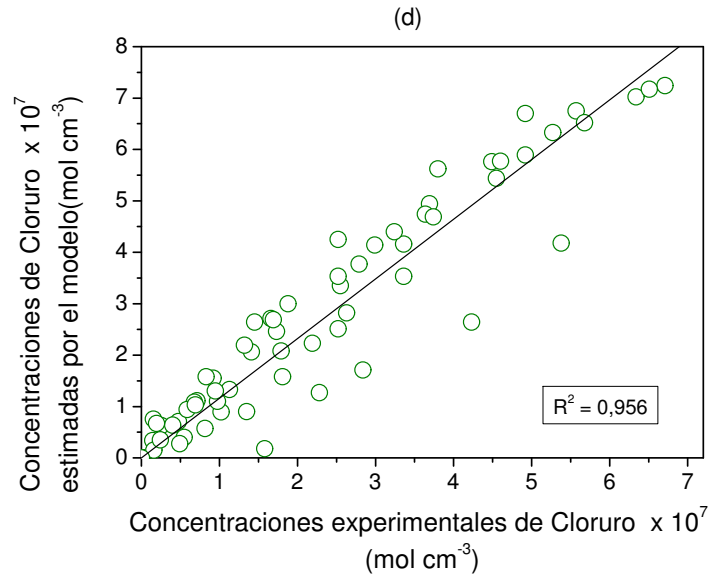


Figura 2.22. Comparación entre concentraciones experimentales y las estimadas por el modelo. (a) DCA (b) FA (c) H_2O_2 (d) Cloruro

Puede observarse que la representación del modelo para el FA y el H_2O_2 es muy buena ($R^2 > 0,99$). Para el caso del DCA y el cloruro los puntos se encuentran ligeramente más dispersos alrededor de la línea recta, pero están distribuidos de manera proporcional a ambos lados, por lo tanto la representación del modelo es también razonable.

Estas figuras muestran que el modelo cinético desarrollado para la mezcla de DCA + FA, el cual es muy simple, puede predecir la degradación de la mezcla de DCA más FA, a pesar de que ambos compuestos presenten diferencias en sus reactividades químicas. Es decir, el modelo propuesto representa de una manera apropiada el comportamiento de las especies involucradas dentro del sistema de reacción. Esto es de gran importancia ya que es el primer paso para luego avanzar en el modelado cinético de mezclas complejas.

CAPÍTULO 3

DEGRADACIÓN DE LA MEZCLA DE CONTAMINANTES COMPLEJA (GLIFOSATO + 2,4-D).

En este capítulo se describe la degradación de la mezcla de contaminantes compleja (glifosato + 2,4-D) cuando se aplica el proceso avanzado UV/H₂O₂ en agua. Se estudian las principales variables que intervienen (o afectan) el proceso buscando las condiciones óptimas para llevar a cabo la degradación. También se presentan los resultados de los ensayos de toxicidad y de demanda química de oxígeno para evaluar la efectividad del tratamiento.

3.1 Estudio experimental de la degradación de la mezcla de contaminantes compleja (glifosato + 2,4-D)

Luego del estudio de degradación de la mezcla de contaminantes simples (DCA + FA) se procede a estudiar la degradación de la mezcla de contaminantes compleja conformada por los herbicidas glifosato y 2,4-D. Se evaluaron las mismas variables que se estudiaron previamente tales como la concentración inicial de H₂O₂, el pH inicial, la influencia de la concentración inicial de la mezcla de los herbicidas y la radiación incidente. Pero por tratarse de una mezcla compleja, además de seguir la evolución del COT, se realizaron ensayos de demanda química de oxígeno (DQO) y de toxicidad para monitorear la efectividad del tratamiento.

3.2 Dispositivo experimental

La degradación de la mezcla de glifosato y 2,4-D fue llevada a cabo en el mismo reactor utilizado para la degradación de la mezcla de DCA + FA (capítulo 2, sección 2.1.1).

Las experiencias se llevaron a cabo cambiando las siguientes variables: (i) concentraciones iniciales de glifosato y 2,4-D en la mezcla, (ii) concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno, (iii) pH inicial y (iv) radiación incidente en la ventana del reactor medida con actinometría (Apéndice A.4). Las condiciones experimentales se pueden observar en la Tabla 3.1 y el esquema de corridas y los reactivos utilizados en el Apéndice (A.9 y A.3 respectivamente).

Tabla 3.1 Condiciones experimentales

Variable	Valor
Concentración inicial de glifosato	15 – 70 mg L ⁻¹
Concentración inicial de 2,4-D	15 – 70 mg L ⁻¹
Concentración inicial de H ₂ O ₂	0 – 800 mg L ⁻¹
Radiación incidente	
Lámpara Heraeus 40W	23,3 × 10 ⁹ (Einstein cm ⁻² s ⁻¹)
Lámpara Heraeus 40W con filtro 43 %	9,8 × 10 ⁹ (Einstein cm ⁻² s ⁻¹)
Lámpara Heraeus 40W con filtro 18 %	4,1 × 10 ⁹ (Einstein cm ⁻² s ⁻¹)
Tiempo de reacción	6 h
Temperatura	20 °C
pH inicial	3,5 - 7 - 10

3.3 Operación del reactor

Según la concentración inicial deseada, el glifosato, el 2,4-D y el peróxido de hidrógeno se pesaron en balanza analítica y luego se diluyeron en un matraz de 1000 ml empleando agua destilada. Para cada experiencia se varió la relación molar (ec. 3.1) de la misma manera que se explicó en el capítulo 2 (sección 2.2.2).

$$\text{Relación molar teórica inicial} = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0}{C_{\text{COT}}^0} \quad (3.1)$$

Donde: $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0$ es la concentración inicial de peróxido de hidrógeno a pesar según la relación molar deseada y C_{COT}^0 es la concentración inicial de Carbono Orgánico Total calculada para la mezcla de herbicidas.

Luego se procedió a cargar el reactor por la boca superior del tanque con la solución preparada. El reactor se operó del mismo modo descrito en la sección 2.1.2 del capítulo 2. El pH fue monitoreado con un pHmetro Hanna HI 98127 (exactitud ± 0.1).

3.4 Mediciones analíticas y ensayo de toxicidad

3.4.1 Análisis de glifosato

El glifosato es anfotérico, muy polar, altamente soluble en agua y no volátil. Al mismo tiempo, la ausencia de un cromóforo o fluoróforo produce un reto a las técnicas analíticas tradicionales para desarrollar un método sensible para la determinación de este compuesto.

La cromatografía gaseosa (GC) para el análisis de glifosato y AMPA requiere un exhaustivo paso de derivatización para convertir cada sustancia en un derivado menos polar y más volátil. La cromatografía de intercambio iónico es una técnica ampliamente utilizada para detectar sustancias iónicas, hidrófilas de una manera rápida y conveniente. El glifosato tiene un grupo fosfonato fuertemente ionizado, y es una sustancia hidrofílica que puede detectarse por cromatografía de intercambio iónico. Zhu *et al.* (1999) desarrollaron un método de cromatografía iónica con detección por conductividad para analizar el glifosato y es el que se adaptó en esta tesis.

Se empleó una precolumna Ion Pac AG2A-SC, una columna separativa AS2A-SC y una supresora de regeneración de iones (Dionex). Previo a la inyección cromatográfica se adicionó catalasa a las muestras para evitar la interferencia del peróxido de hidrógeno como anión. En la Tabla 3.2 se pueden observar las condiciones operativas empleadas.

Tabla 3.2 Condiciones operativas de la Cromatografía Líquida de Intercambio Iónico

Condiciones operativas	
Eluente	7,2 mM Na ₂ CO ₃ / 3,2 mM NaOH
Caudal	0,6 ml/min
Loop de inyección	20 µl
Duración análisis	10 minutos
Detección	Conductividad base: 50 µS/cm/ FS Sensibilidad interna: 50 µS/V

El desarrollo de la curva de calibrado se detalla en el Apéndice (A.10).

3.4.2 Análisis de 2,4-D

La Cromatografía Líquida de Alta Resolución con detección ultravioleta (HPLC-UV) es un método de análisis simple, rápido y sensible altamente utilizado en el análisis de plaguicidas que no pueden analizarse directamente por cromatografía gaseosa debido a su baja volatilidad, alta polaridad o inestabilidad térmica como es el caso de los herbicidas clorofenoxiácidos, grupo al cual pertenece el 2,4-D. Esta metodología permite separar y detectar eficazmente el analito sin un procedimiento complicado de derivatización previo a la inyección. El 2,4-D fue analizado por cromatografía líquida de alta performance (HPLC-Waters 1525 Binary HPLC Pump) con detección UV (Waters 2489 UV/Visible Detector), usando una columna analítica de fase reversa C18 (SUPELCOSIL™LC-18 – 4,6 x 250 mm). Como fase móvil se utilizó una mezcla de Acetonitrilo (49 %)-Agua (50 %) -1 % de Ácido Acético (Connick *et al.*, 1982).

En la Tabla 3.3 se detallan las condiciones operativas empleadas. El desarrollo de la curva de calibrado se detalla en el Apéndice (A.10).

Tabla 3.3 Condiciones operativas de la Cromatografía Líquida (HPLC-UV)

Condiciones operativas	
Eluente	Acetonitrilo (50%), H ₂ O (50%) y Ácido acético (1%)
Caudal	0,75 ml min ⁻¹
Loop de inyección	20 µl
Duración análisis	7 minutos
Detección	UV (290 nm)

3.4.3 Análisis de intermediarios y productos finales

El 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) fue analizado empleando HPLC con detección UV en las mismas condiciones detalladas previamente para el análisis del 2,4-D.

Los ácidos oxálico y glicólico y los productos finales (iones cloruro y fosfato) fueron analizados por cromatografía de intercambio iónico usando una solución de Na_2CO_3 (1,3 mM) y NaHCO_3 (1,4 mM) como eluente. El ácido acético fue analizado por la misma técnica pero usando una solución de NaB_4O_7 (0,66 mM) como eluente.

3.4.4 Determinación de peróxido de hidrógeno y de COT

La concentración de peróxido de hidrógeno se determinó por espectrofotometría a 350 nm de la misma forma que se explicó en el capítulo 2, sección 2.1.2 (Apéndice A.6). El COT se determinó (al igual que para la mezcla de DCA + FA) con un analizador de carbono orgánico total Shimadzu TOC-5000a.

3.4.5 Análisis de la demanda química de oxígeno (DQO)

Se realizó la determinación de la demanda química de oxígeno empleando el método HACH 8000, rango 3 a 150 mg L^{-1} aceptado por la USEPA.

Los detalles de la curva de calibrado se muestran en el Apéndice (A.11).

3.4.6 Ensayo de toxicidad

La toxicidad se evaluó utilizando el bioensayo Microtox (Strategic Diagnostic Inc). Este es un bioensayo que examina la toxicidad de las muestras basándose en la reducción de la bioluminiscencia natural de la bacteria marina *Vibrio fischeri* en presencia de agentes contaminantes.

Cuando se realiza el ensayo se utilizan soluciones salinas de NaCl al 2% y NaCl al 22% de manera de garantizar el adecuado equilibrio osmótico de la bacteria y asegurar que la disminución de la emisión de luz se deba exclusivamente a la presencia del contaminante. Además se debe controlar el pH, que debe estar en un rango 6-8. Por esto, previamente a la realización del ensayo se prepararon las muestras eliminando el peróxido de hidrógeno y ajustando el pH de las mismas entre 6-8.

Se utilizó una cepa liofilizada de la bacteria marina *Vibrio fischeri* que se almacenó a -20°C y se rehidrató antes del ensayo. Se empleó un analizador Modelo 500 (Strategic Diagnostic Inc.) de acuerdo a ASTM Standard Method D 5660-96 (2004) para medir la emisión de luz a los 5 y 15 minutos.

3.5 Resultados

3.5.1 Ensayos preliminares

Tal como fue realizado para la mezcla de compuestos modelo (DCA + FA) se realizaron ensayos para investigar el efecto de la radiación UV y del H₂O₂ de manera individual sobre la degradación de la mezcla de herbicidas (glifosato + 2,4-D). Primeramente se realizaron ensayos empleando una lámpara 40W Heraeus UVC durante 6 horas y sin la adición de peróxido de hidrógeno (Figura 3.1).

Para el glifosato se observaron cambios mínimos en las concentraciones a partir de las 3 horas de tratamiento y luego los valores permanecieron constantes. Esto concuerda con el espectro de absorción del glifosato, al menos en el rango de 200 a 400 nm (Rueppel *et al.*, 1977).

Para el 2,4-D, si no se adiciona H₂O₂ en la solución, se observa un 33% de degradación luego de 6 horas de tratamiento, pero la misma puede considerarse insignificante en comparación con la degradación total que se obtiene mediante el proceso combinado (efecto que se muestra en la sección 3.6.3). Esto concuerda con los resultados hallados por Chu *et al.* (2003) quienes estudiaron la degradación de 2,4-D empleando el proceso UV/H₂O₂ y encontraron que si no se adiciona H₂O₂ a la solución no existe una degradación significativa en un tiempo de reacción razonable.

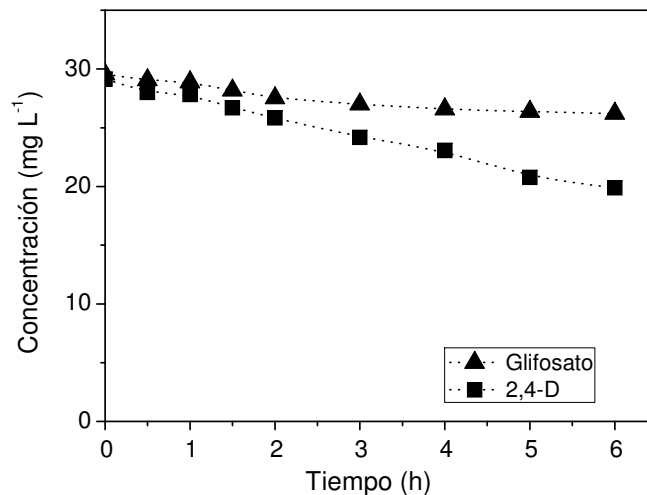


Figura 3.1. Evolución temporal de la Concentración de glifosato y 2,4-D en la mezcla (sin H₂O₂)

$$C_{\text{Glifosato}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}; C_{2,4\text{-D}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$$

Lámparas Heraeus 40 W

Otras experiencias se llevaron a cabo con concentraciones iniciales de glifosato y 2,4-D de 30 mg L⁻¹ y con una concentración inicial de H₂O₂ de aproximadamente 150 mg L⁻¹ y sin radiación UV. Para este caso, no se observaron cambios en las concentraciones luego de 3 horas de tratamiento (resultados no mostrados).

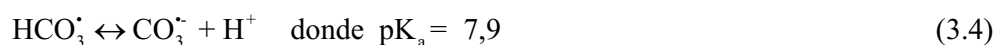
3.5.2 Efecto del pH inicial

El pH puede ser un factor muy importante para la reacción de degradación de la mezcla de herbicidas. El valor de pH, que permite obtener la mayor velocidad de degradación depende de varias condiciones:

- (a) La velocidad de fotólisis del peróxido de hidrógeno en solución se incrementa cuando se utilizan condiciones más alcalinas. El anión hidroperóxido HO₂⁻ es responsable de la generación de radicales hidroxilo bajo tales condiciones (pK_a de H₂O₂ = 11,6), ya que el anión peróxido tiene un coeficiente molar de absorción neperiano más alto a 253,7 nm ($2,4 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$) que el peróxido de hidrógeno ($1,86 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$). Al mismo tiempo, ocurre una reacción de dismutación del peróxido de hidrógeno a pHs alcalinos, como se muestra a continuación (Ikehata y Gamal El-Din, 2006):



- (b) Es preferible trabajar a pH más bajos (2,5 - 3,5) cuando existen radicales “scavengers” en el agua como los iones carbonato y bicarbonato. La eficiencia de oxidación se reduce drásticamente cuando se incrementa el pH cerca de 5, ya que bajo estas condiciones el ion bicarbonato es un atrapador eficiente de radicales ·OH. Un incremento de la concentración de bicarbonato disminuirá primero la concentración de radicales hidroxilo (ecuación 3.3) reduciendo entonces la velocidad de destrucción del compuesto orgánico contaminante. El incremento de pH por encima de 7 transforma el ion bicarbonato en carbonato (ecuación 3.4), el cual tiene una reactividad más alta frente al ·OH (Tang, 2004).



(c) Finalmente otro factor importante es el pK_a del compuesto individual (Gogate y Pandit, 2004). La reactividad de un contaminante particular frente al radical $\cdot OH$ puede depender de su forma ionizada, la que es determinada por el pH de la solución.

En este trabajo, se realizaron corridas a una concentración inicial de glifosato y 2,4-D en la mezcla de 30 mg L^{-1} para cada herbicida y a una concentración inicial de peróxido de hidrógeno de 150 mg L^{-1} . Se eligieron tres pHs iniciales para el estudio: el pH natural resultante de la mezcla de glifosato y 2,4-D (pH inicial = 3,5), un pH inicial = 7 y un pH inicial = 10 obtenido artificialmente por adición de NaOH. Los resultados se muestran en la Figura 3.2.

Analizando el comportamiento de cada herbicida en la mezcla, se observa en la Figura 3.2, que el 2,4-D se degrada completamente antes de las 2 horas de reacción para los tres pHs iniciales estudiados. En este caso, la mayor velocidad de degradación se observa a pH ácido, aunque las diferencias no son significativas. Chu *et al.* (2001) evaluaron el efecto del pH inicial sobre la degradación del 2,4-D utilizando el mismo proceso empleado en este estudio y encontraron también que las mayores velocidades de remoción del 2,4-D se obtuvieron a pH ácido. Pero a pesar de esto, se concluye que el pH no tiene un efecto significativo en la velocidad de degradación del 2,4-D cuando se encuentra en mezcla con el glifosato.

En cambio, el pH inicial juega un papel más importante en la degradación de glifosato en la mezcla. Cuando el pH inicial varía de 3,5 a 10 la eficiencia de remoción luego de 6 horas de tratamiento se incrementa de un 51% (pH inicial = 3,5) y 56% (pH inicial = 7) a un 85% para un pH inicial = 10.

Como se mencionó anteriormente, un factor muy importante que influye en la velocidad de degradación es el pK_a del compuesto. El glifosato contiene tres grupos funcionales (fosfonato, amino y carboxílico), los cuales pueden protonarse o desprotonarse en función del pH (Figura 3.3) (Haag y Yao, 1992, Munner y Boxall, 2008).

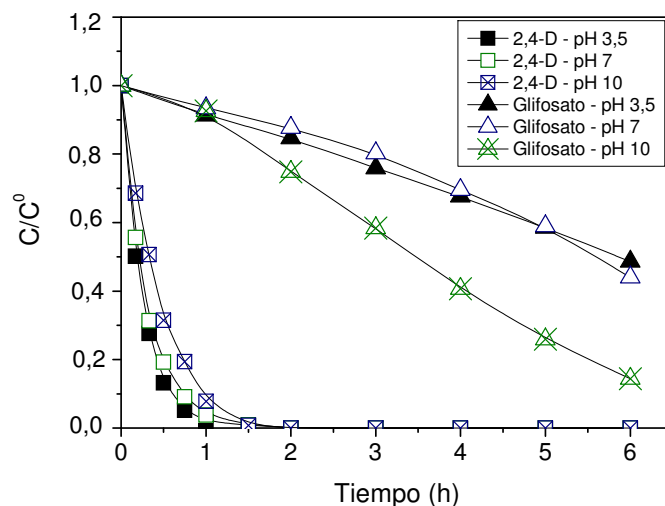


Figura 3.2. Degradación de la mezcla de Glifosato y 2,4-D a pHs iniciales: 3,5, 7 y 10. Lámparas Heraeus 40W
 $C_{\text{Glifosato}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{2,4\text{-D}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 150 \text{ mg L}^{-1}$

En la Figura 3.3 puede observarse que entre pH 5,5 y 10,6 el glifosato tiene una carga neta igual a -2, ya que los tres grupos hidroxilos están ionizados y el grupo amino protonado (fosfonato -2, carboxilato -1 y amino +1). El grupo fosfonato está totalmente ionizado y es probable que en esta forma iónica la ruptura del enlace C-P sea más favorable. Esto explicaría que a pH = 10, la degradación sea mayor. Manassero *et al.* (2010) estudiaron la degradación de glifosato por el proceso UV/H₂O₂ y evaluaron el efecto del pH inicial sobre la degradación del herbicida. Los resultados mostraron que la mayor degradación de glifosato tuvo lugar al nivel más alto de pH (pH = 10).

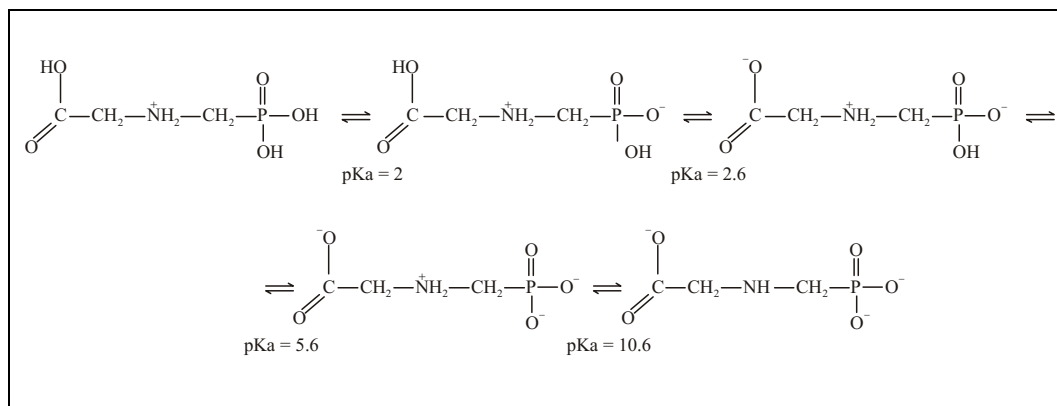


Figura 3.3. Diferentes formas del glifosato en función del pH

A diferencia de cuando se realizó el estudio de degradación de la mezcla de contaminantes simples (DCA + FA), donde el pH inicial no resultó una variable significativa sobre la velocidad de degradación de la mezcla, para este caso se puede observar en la Figura 3.4 que el pH inicial = 10 es el mejor valor para obtener un alto nivel de degradación de la mezcla de glifosato y 2,4-D cuando se utiliza el proceso UV/H₂O₂. A este pH inicial se obtiene más de un 80% de degradación para ambos herbicidas en la mezcla. Debido a los resultados obtenidos, y siendo uno de los objetivos establecer las mejores condiciones experimentales para degradar la mezcla de glifosato y 2,4-D, se eligió el pH = 10 como pH de trabajo inicial.

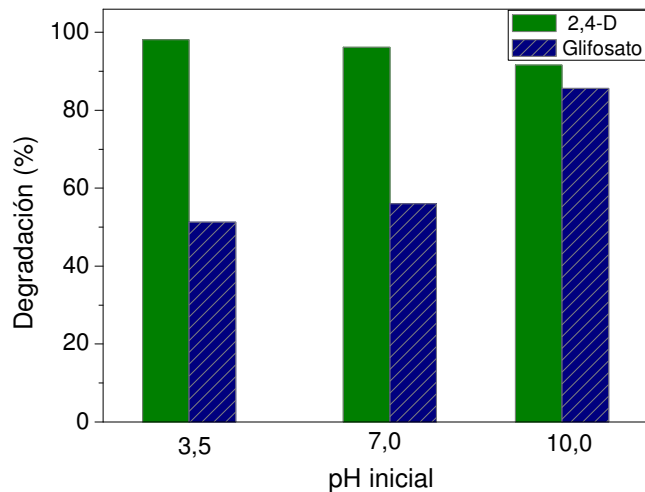


Figura 3.4. Efecto del pH inicial sobre la degradación de la mezcla de glifosato y 2,4-D $C_{\text{Glifosato}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{2,4-D}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 150 \text{ mg L}^{-1}$

Otro factor que se estudió, fue el efecto del pH inicial en la mineralización del COT. En la Figura 3.5 se puede ver que la velocidad de mineralización de la mezcla de glifosato y 2,4-D es mejor a pH = 10. Es importante notar que en el valor de COT se tienen en cuenta los intermediarios formados durante el proceso de oxidación. Sin embargo, las diferencias con respecto a los otros pHs iniciales, no son tan notorias como cuando se observa el efecto sobre la degradación de cada herbicida en la mezcla.

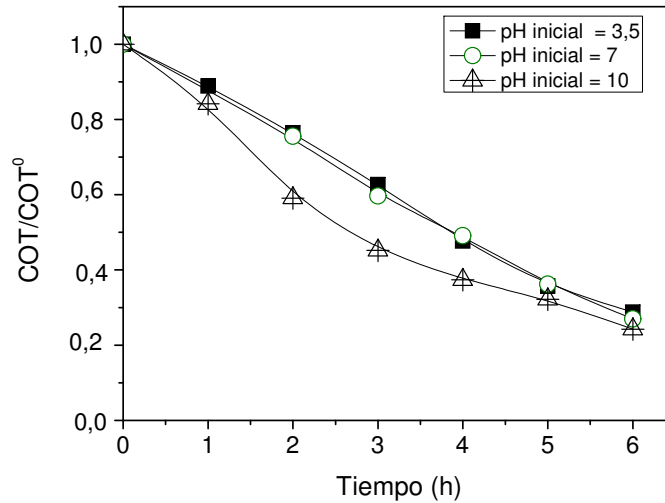


Figura 3.5. Efecto del pH inicial sobre la mineralización del COT.

$$C_{\text{Glifosato}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}; C_{2,4\text{-D}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}; C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 150 \text{ mg L}^{-1}$$

3.5.3 Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno

De la misma forma en que se desarrolló para la mezcla de contaminantes modelo (DCA + FA), para estudiar el efecto de la concentración inicial de H_2O_2 , los resultados se analizaron para un tiempo fijo de reacción en términos de los porcentajes de conversión de glifosato y 2,4-D en la mezcla en función de la relación molar inicial $r = C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 / C_{\text{COT}}^0$ (ec. 3.1). Las experiencias se realizaron a pH inicial = 10 y para concentraciones iniciales de 30 mg L^{-1} para cada herbicida en la mezcla.

La Figura 3.6 muestra que existe un rango de concentraciones iniciales óptimas de peróxido de hidrógeno para la mezcla de glifosato + 2,4-D. Tanto el glifosato como el 2,4-D muestran altas conversiones entre relaciones molares iniciales entre 4 y 10, lo que corresponde a concentraciones iniciales de H_2O_2 de 164 a 400 mg L^{-1} .

A partir de la Figura 3.6 también puede observarse el efecto que tiene la concentración inicial de H_2O_2 sobre la velocidad de degradación de la mezcla de herbicidas, al igual que se efectuó para la mezcla de contaminantes simples.

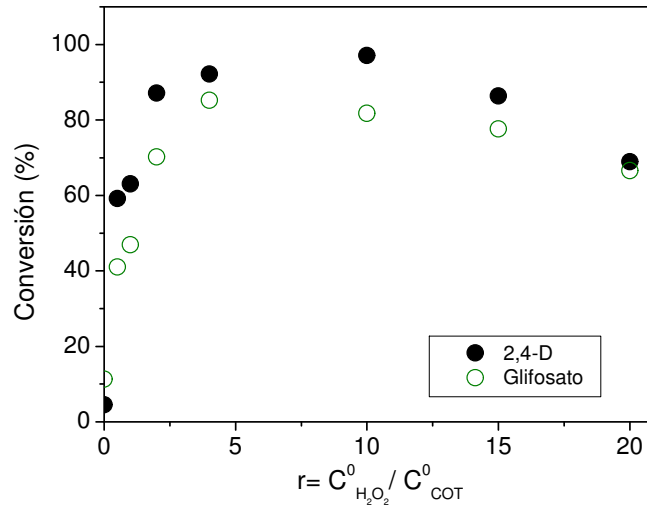


Figura 3.6. Porcentaje de conversión de glifosato (6 horas) y 2,4-D (2 horas) en función de la relación molar inicial

$$C^0_{\text{Glifosato}} = 30 \text{ mg L}^{-1}; C^0_{2,4\text{-D}} = 30 \text{ mg L}^{-1} \text{ pH inicial} = 10$$

Para el caso de la mezcla de glifosato + 2,4-D se observa que la velocidad de degradación aumenta cuando se incrementa la relación molar inicial hasta 10 y luego disminuye a medida que la relación aumenta hasta 20 (lo que corresponde a concentraciones de H_2O_2 entre 400 mg L^{-1} y 800 mg L^{-1}). Esto es debido al efecto inhibitorio que ejerce el peróxido de hidrógeno sobre la velocidad de degradación. En exceso de H_2O_2 y con altas concentraciones de radicales hidroxilo, se forma el radical HO_2^{\bullet} el cual es menos reactivo, lo cual disminuye la velocidad de oxidación de la mezcla de herbicidas. Para el caso de la mezcla de DCA + FA, este efecto fue más pronunciado observándose disminución en la velocidad de degradación a partir de $r = 8$.

La Figura 3.7 muestra la progresión temporal de la concentración de las especies participantes para una corrida bajo las condiciones experimentales de mayor degradación. La conversión de glifosato fue aproximadamente un 80% luego de 6 horas de reacción. Para el 2,4-D se alcanzó una degradación completa a las 2 horas de tratamiento.

Hay que notar que para el glifosato la velocidad de degradación fue significativamente más baja que para el 2,4-D, lo que indica que el 2,4-D es degradado durante las primeras etapas de la reacción (teniendo un comportamiento similar al que tuvo el FA en la mezcla con DCA).

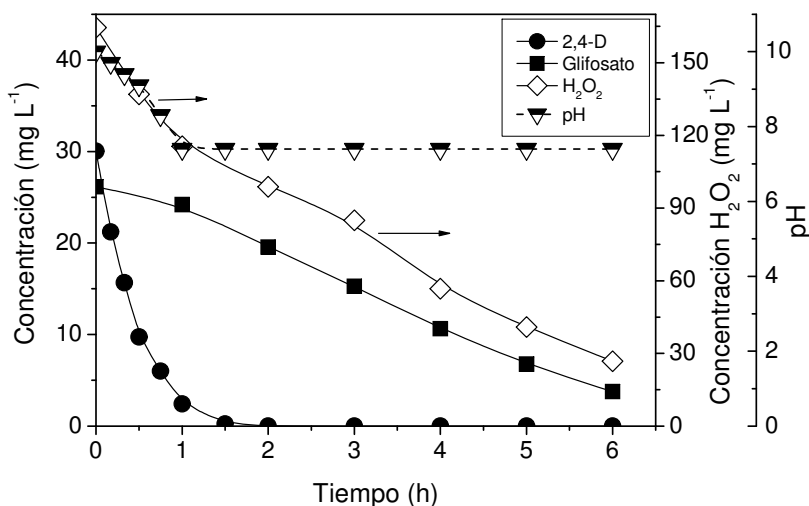


Figura 3.7. Concentración de glifosato y 2,4-D en la mezcla en función del tiempo

$$C_{\text{Glifosato}}^0 = 26,1 \text{ mg L}^{-1}; C_{2,4\text{-D}}^0 = 30,9 \text{ mg L}^{-1}; C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 164,5 \text{ mg L}^{-1}; \text{pH inicial} = 10$$

Esto se debe a que, las características estructurales de los contaminantes orgánicos tales como la aromaticidad, los tipos de enlaces de C-C y los grupos funcionales están directamente relacionados con la reactividad frente a los radicales hidroxilos (Song *et al.*, 2008).

Generalmente, las velocidades de reacción de los compuestos orgánicos con el radical hidroxilo se incrementan cuanto mayor es el tamaño de la molécula y mayor es el grado de aromaticidad. Las moléculas con dobles o triples enlaces de carbono se descomponen más rápido que aquellas que poseen simples enlaces C-C o enlaces C-H. Se han observado constantes de velocidad de reacción de segundo orden con el radical $\cdot\text{OH}$ en solución acuosa ($5 \times 10^9 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) para compuestos que exhiben (i) anillos aromáticos y/o dobles enlaces carbono-carbono con sustituyentes dadores de electrones, y/o (ii) grupos alifáticos con un átomo de hidrógeno que pueda ser fácilmente abstraído. Velocidades de reacción más bajas se han encontrado para compuestos que no exhiben anillos aromáticos o dobles enlaces carbono-carbono y para compuestos alifáticos que no poseen átomos de hidrógeno fácilmente abstraibles. Esos átomos de hidrógeno incluyen aquellos que están unidos a átomos de carbono que llevan uno o algunos heteroátomos o grupos electronegativos. Esto explica la diferente reactividad del $\cdot\text{OH}$ con el glifosato y 2,4-D ya que tienen estructuras muy diferentes.

3.5.4 Efecto de la concentración inicial de glifosato y 2,4-D en la mezcla

Para estudiar este efecto, se evaluaron distintas concentraciones iniciales de la mezcla de glifosato y 2,4-D. Los resultados se muestran en las Figuras 3.8a y 3.8b.

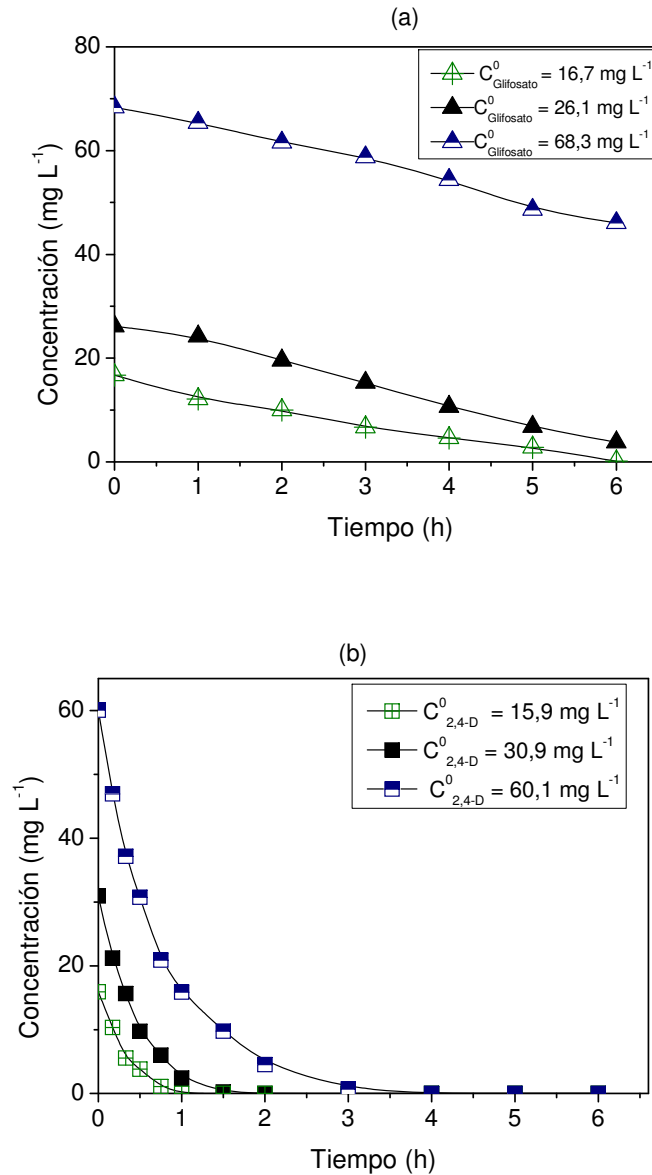


Figura 3.8. Efecto de la concentración inicial de glifosato y 2,4-D en la mezcla.

(a) glifosato (b) 2,4-D

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 150 \text{ mg L}^{-1}; \text{pH inicial} = 10$$

Como se observa, estos resultados no permiten discernir el efecto de la concentración inicial de la mezcla de ambos herbicidas sobre la velocidad de

degradación. Para obtener una mejor representación de la influencia de la concentración inicial en la degradación de la mezcla de herbicidas, se decidió estudiar el efecto de la concentración inicial sobre la velocidad de degradación inicial.

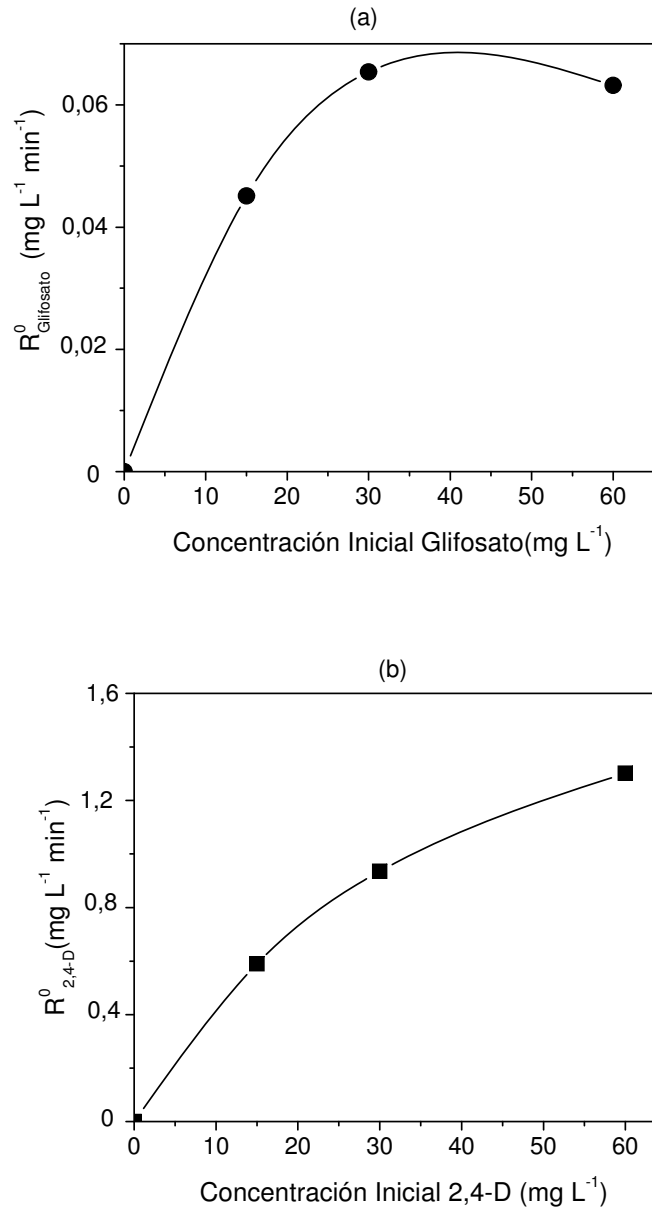


Figura 3.9. Efecto de la concentración inicial de la mezcla de glifosato y 2,4-D sobre la velocidad inicial de reacción (a) glifosato (b) 2,4-D

Como se muestra en la Figura 3.9a, la velocidad inicial de glifosato se incrementa cuando aumenta la concentración del herbicida de 15 a 30 mg L^{-1} , pasa por un máximo y luego disminuye cuando la concentración inicial es mayor que 30 mg L^{-1} .

En cambio, la velocidad inicial de 2,4-D (Figura 3.9b) siempre se incrementa con la concentración inicial en el rango de 0-60 mg L⁻¹ de concentraciones iniciales.

Es interesante comparar el efecto de la concentración inicial de la mezcla de herbicidas con la mezcla de contaminantes simples (DCA + FA). Para el caso de la mezcla simple, el DCA presentó una velocidad de degradación más baja frente al FA al principio de la reacción. Luego su velocidad de degradación se incrementó a medida que el FA fue desapareciendo. Cuando se trabajó con la mezcla de herbicidas, se evidenció un comportamiento similar. Al principio de la reacción, la velocidad de degradación de glifosato fue más baja y luego de un tiempo se incrementó. En cambio la degradación de 2,4-D no presentó este tipo de comportamiento, ya que su velocidad de degradación prácticamente no es afectada por la presencia del glifosato.

Para confirmar lo anteriormente observado, se realizaron experiencias adicionales a distintas relaciones de concentraciones iniciales de 2,4-D y glifosato pero manteniendo la misma relación molar inicial (r), al igual que se desarrolló para la mezcla de DCA y FA. La Figura 3.10a muestra que no existe mucha diferencia en la velocidad de degradación del 2,4-D cuando está solo o cuando está acompañado en la mezcla con glifosato (teniendo un comportamiento semejante al del FA). En cambio, en la Figura 3.10b se puede apreciar que las velocidades de degradación para el glifosato solo y cuando está en la mezcla presentan comportamientos diferentes, existiendo una resistencia inicial o velocidad de degradación más lenta cuando el glifosato se encuentra en mezcla con el 2,4-D. En cambio a medida que disminuye la concentración de 2,4-D la velocidad de degradación de glifosato se incrementa más rápidamente.

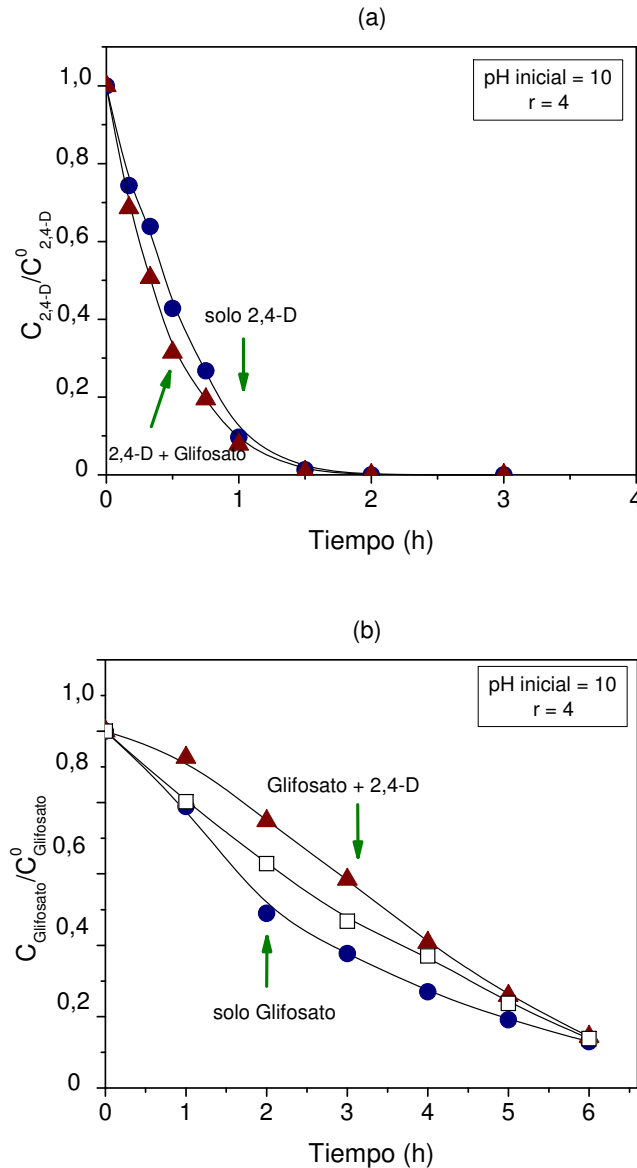


Figura 3.10. Concentraciones adimensionales en función del tiempo para:

(a) 2,4-D:

(●) Solo 2,4-D: $C_{2,4-D}^0 = 29,5 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 159,6 \text{ mg L}^{-1}$

(▲) Mezcla de glifosato + 2,4-D:

$C_{\text{Glifosato}}^0 = 26,1 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{2,4-D}^0 = 30,9 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 164,5 \text{ mg L}^{-1}$

(b) Glifosato

(●): Solo glifosato: $C_{\text{Glifosato}}^0 = 29,1 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 76,4 \text{ mg L}^{-1}$

(□) Mezcla de glifosato + 2,4-D:

$C_{\text{Glifosato}}^0 = 39,1 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{2,4-D}^0 = 14,6 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 153,9 \text{ mg L}^{-1}$

(▲) Mezcla de glifosato + 2,4-D:

$C_{\text{Glifosato}}^0 = 26,1 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{2,4-D}^0 = 30,9 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 164,5 \text{ mg L}^{-1}$.

3.5.5 Evolución del COT

La mineralización fue seguida por mediciones de COT (ver Apéndice A.12). El porcentaje de remoción de COT se calculó como:

$$\text{remoción COT (\%)} = \frac{C_{\text{COT}}^0 - C_{\text{COT}}^t}{C_{\text{COT}}^0} \times 100 \quad (3.5)$$

donde C_{COT}^0 es el carbono orgánico total a $t = 0$ y C_{COT}^t es el carbono orgánico total al tiempo de reacción t .

Los resultados se muestran en la Figura 3.11. Los porcentajes de remoción más altos (~70%) se obtuvieron para relaciones molares iniciales entre 4 y 15 ($C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 164 - 400 \text{ mg L}^{-1}$).

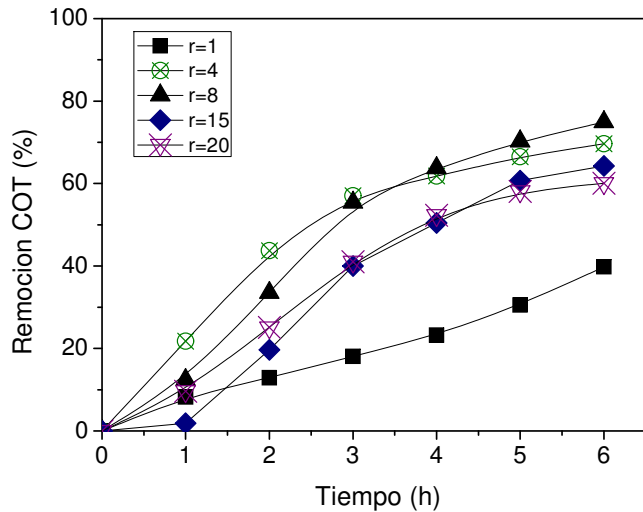


Figura 3.11. Remoción del COT (%) en función del tiempo
 $C_{\text{Glifosato}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{2,4\text{-D}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; pH inicial = 10

3.5.6 Formación de subproductos e intermediarios

Para la mezcla de contaminantes simples (DCA + FA) se evidenció que no existen intermediarios de reacción estables, por tratarse de dos compuestos de estructura simple. En cambio, la mezcla de glifosato y 2,4-D, por ser una mezcla compleja presenta intermediarios de reacción.

El 2,4-DCP fue identificado como el primer intermediario estable importante de

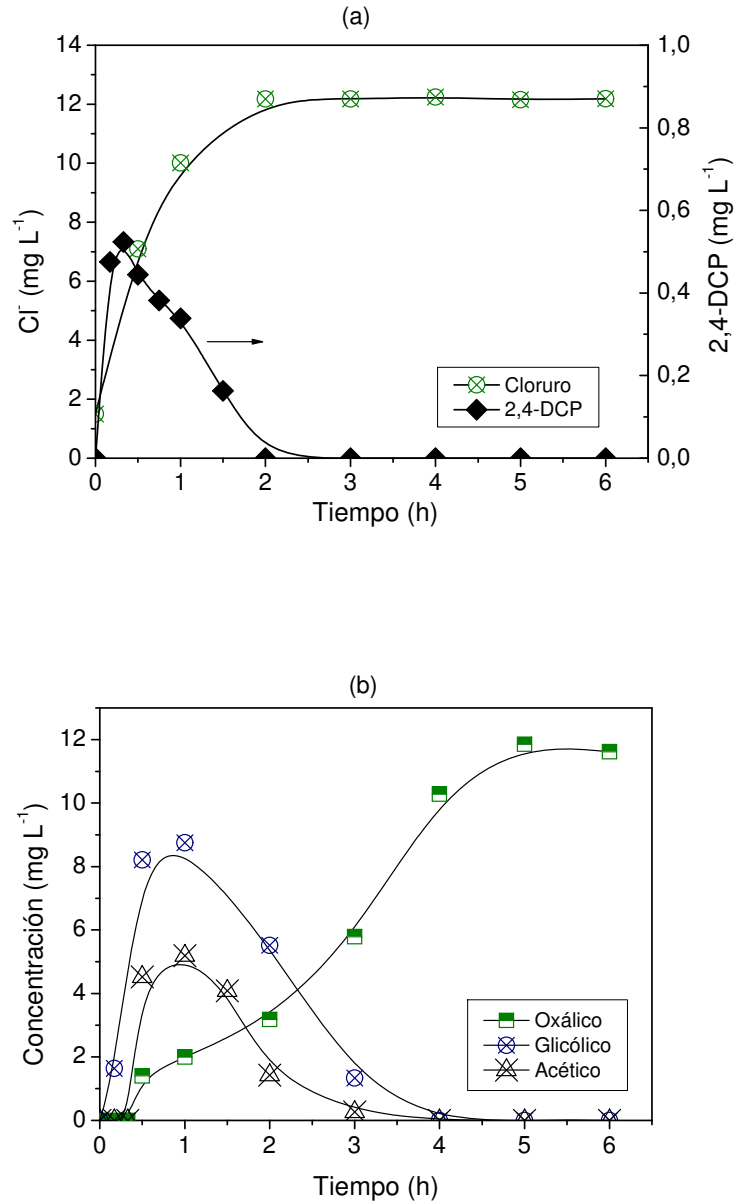


Figura 3.13. Formación de intermediarios en la degradación de 2,4-D (a) 2,4-DCP y cloruro (b) Ácidos oxálico, acético y glicólico.

$$C_{\text{Glifosato}}^0 = 26,1 \text{ mg L}^{-1}; C_{2,4\text{-D}}^0 = 30,9 \text{ mg L}^{-1}; C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 164,5 \text{ mg L}^{-1}; \text{pH inicial} = 10$$

Es muy importante notar que cuando el 2,4-DCP es completamente degradado (aproximadamente 120 minutos de reacción) la concentración de iones cloruro alcanza valores asintóticos (Figura 3.13a). Esto indicaría que luego de 2 horas de reacción no existen intermediarios clorados estables.

Finalmente el 2,4-D es mineralizado para dar dióxido de carbono y cloruro como

productos finales. La Figura 3.14 muestra que por cada mol de 2,4-D que se degrada, dos moles de cloruro aparecen a cada tiempo de reacción.

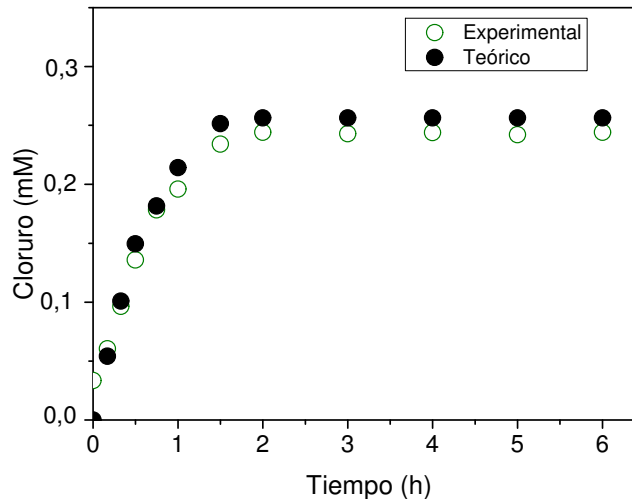


Figura 3.14. Evolución del cloruro en la mezcla de glifosato y 2,4-D
 $C_{\text{Glifosato}}^0 = 26,1 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{2,4\text{-D}}^0 = 30,9 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 164,5 \text{ mg L}^{-1}$; pH inicial = 10

Para el caso del glifosato, éste puede ser degradado vía clivaje del enlace C-N o vía C-P. Si el glifosato se degrada vía la ruptura del enlace C-N uno de los posibles subproductos de degradación es el ácido aminometilfosfónico (AMPA). Si la ruptura se da vía enlace C-P puede detectarse la formación de ortofosfato y sarcosina como principales productos de degradación.

Varios mecanismos de degradación (Figura 3.15) han sido propuestos para la oxidación de glifosato aplicando distintos PAOs. En el trabajo realizado por Barret y McBride (2005) la degradación se alcanza utilizando óxido de manganeso y el intermediario que se genera es la sarcosina, que se descompondría en glicina y ácido fórmico. Por su parte, Chen *et al.* (2007) empleando el sistema ferrioxalato proponen dos caminos de degradación donde se formaría AMPA y ácido acético y en el otro sarcosina y ácido fosfórico. Muneer y Boxall (2008) estudiaron la degradación fotocatalítica de glifosato en suspensiones de TiO_2 a distintos valores de pH. Los autores proponen dos vías de degradación de glifosato, una que involucra la formación de sarcosina (bajo pH) y otro la formación de glicina (alto pH). Por su parte, Echavia *et al.* (2009) utilizaron TiO_2 inmovilizado para degradar glifosato y propusieron un mecanismo con formación de sarcosina y un camino alternativo con formación de AMPA y ácido glicólico.

En el trabajo realizado por Mannassero *et al.* (2010), donde se utiliza el proceso UV/H₂O₂ y se trabaja a un pH inicial de 7, solo glicina fue identificado como intermediario y luego nitrato y fosfato como productos finales de la reacción.

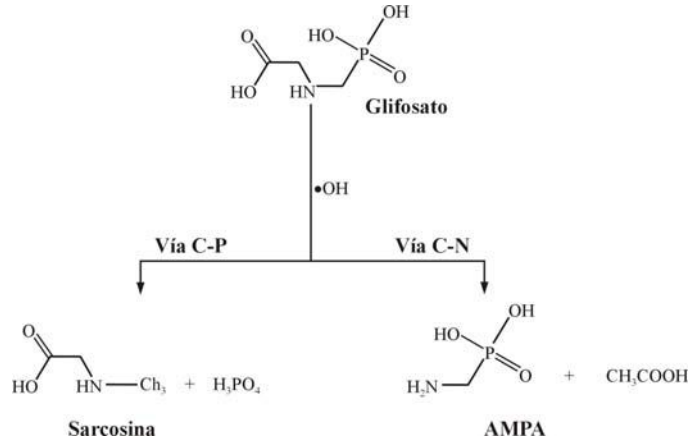


Figura 3.15. Ruptura de glifosato via C-N o C-P (adaptado de Chen *et al.*, (2007))

Para este caso, donde se estudió la degradación de la mezcla de glifosato y 2,4-D, no se identificó ni sarcosina ni AMPA.

La degradación de glifosato fue observada y seguida por la formación del producto final fosfato. La Figura 3.16 muestra que por cada mol de glifosato que se descompone, un mol de fosfato aparece a cada tiempo de reacción. En el Apéndice (A.12) se puede observar la evolución de fosfato para algunas de las experiencias. E

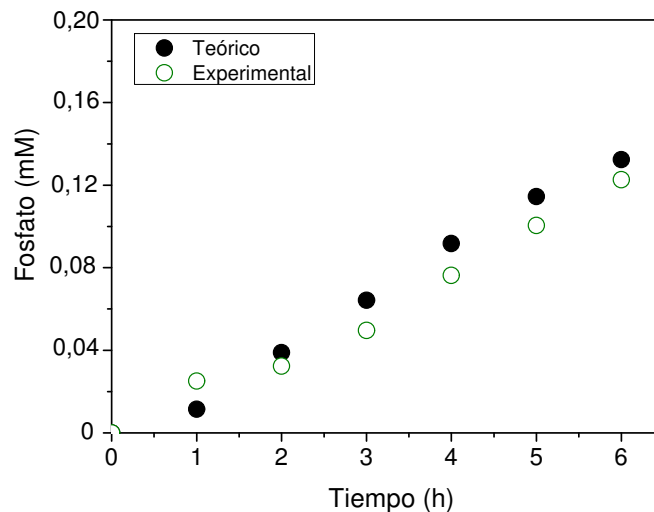


Figura 3.16. Evolución de fosfato en la mezcla de glifosato y 2,4-D

$$C_{\text{Glifosato}}^0 = 26,1 \text{ mg L}^{-1}; C_{2,4\text{-D}}^0 = 30,9 \text{ mg L}^{-1}; C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 164,5 \text{ mg L}^{-1}; \text{pH inicial} = 10$$

Es necesario aclarar que los intermediarios no identificados para el glifosato y el ácido oxálico para el caso del 2,4-D estarían formando parte del COT remanente al finalizar el tratamiento.

3.5.7 Ensayos de toxicidad

3.5.7.1 Importancia de la evaluación de la toxicidad en PAOs

Cuando se emplean PAOs para la remoción segura de plaguicidas, la eficiencia del proceso debe ser evaluada por el grado de detoxificación. Es sabido que algunos intermediarios generados durante la fotooxidación pueden ser más tóxicos o recalcitrantes que los compuestos de partida, por lo que las mediciones de toxicidad resultan indispensables. Esta información es muy importante para la disposición del efluente tratado ya que permite mejorar la biodegradabilidad de compuestos que son recalcitrantes o inhibidores de tratamientos biológicos. Es por esto que la determinación de la toxicidad en distintas fases del tratamiento se transforma en una herramienta esencial para disminuir los costos de operación de los PAOs, permitiendo determinar la biocompatibilidad del agua tratada con el medio ambiente sin la necesidad de llegar a la destrucción completa de los contaminantes.

Uno de los ensayos más utilizados debido a su sensibilidad, reproducibilidad y fácil aplicación es el ensayo Microtox que permite evaluar la toxicidad de muestras ambientales y compuestos puros (Boluda *et al.*; 2002; Onorati *et al.*, 2004). El ensayo Microtox es una de las pruebas recomendadas por la EPA, junto con la de dáfnidos en la evaluación de la toxicidad aguda de muestras de agua. El bioensayo Microtox se basa en medir los cambios en las emisiones de luz de la bacteria marina *Vibrio fischeri* (*Photobacterium phosphoreum*). *Vibrio fischeri* es una bacteria gram negativa, anaerobia facultativa cuya principal característica es la bioluminiscencia. La luz emitida por la bacteria es resultado de la interacción de la enzima luciferasa, de flavina reducida y de un aldehído de larga cadena en presencia de oxígeno. Este camino metabólico está intrínsecamente ligado a la respiración celular, por lo que una disrupción del metabolismo celular normal causa una disminución en la producción de luz (Hernando *et al.*, 2007). Los contaminantes físicos y químicos afectan la respiración celular bacteriana alterando el porcentaje de síntesis de proteínas y lípidos, lo que modifica el nivel de emisión de luminiscencia (Ince *et al.*, 1999).

Con respecto a los herbicidas utilizados en este estudio, en experimentos con *Vibrio fischeri* donde se utilizó glifosato, Bonnet *et al.* (2007) obtuvieron un $EC_{50,30min} =$

21,25 mg L⁻¹ luego de 30 minutos de incubación mientras que Hernando *et al.* (2007) encontraron que el glifosato fue clasificado como “peligroso” (según legislación Directiva 93/67/EEC) con un EC_{50,30min} = 44,2 mg L⁻¹. Por el otro lado, Zona *et al.* (2003) reportaron que el 2,4-D es moderadamente tóxico con un EC_{50,30min} = 59 mg L⁻¹ para *V. fischeri*.

3.5.7.2 Resultados del ensayo de toxicidad

Los resultados del ensayo de toxicidad para una corrida típica se muestran en la Figura 3.17. La toxicidad fue calculada como un porcentaje de la inhibición de la luminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri* luego de estar en contacto con las muestras por 5 y 15 minutos.

Como puede observarse, al principio del tratamiento, el porcentaje de inhibición de la luminiscencia bacteriana es alto (~85% de inhibición). Esto puede deberse a la formación del 2,4-DCP, que ha sido descrito como más tóxico y más resistente a la degradación que el 2,4-D. Según Drzewicz *et al.* (2004) el EC₅₀ para el 2,4-DCP es aproximadamente de 5 mg L⁻¹ determinado por el ensayo Microtox. Luego se observa que la toxicidad disminuye rápidamente hasta la hora llegando a un 20 % de inhibición.

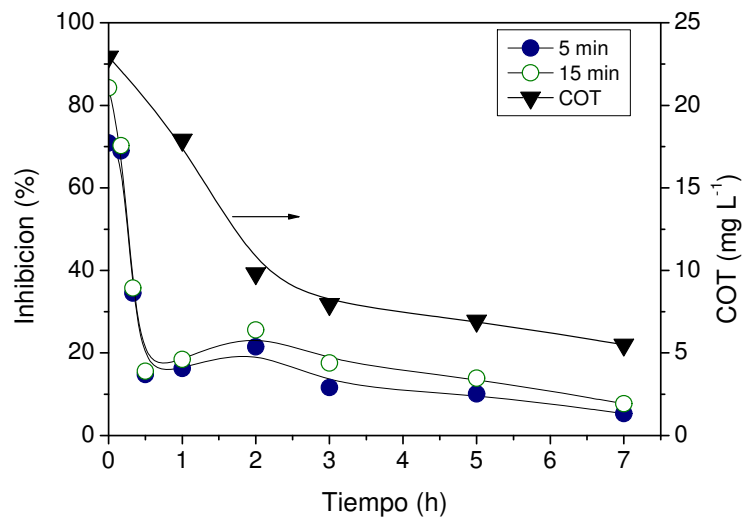


Figura 3.17. Toxicidad (porcentaje de inhibición de *Vibrio fischeri*) y evolución del COT para una corrida típica

$$C_{\text{Glifosato}}^0 = 27,9 \text{ mg L}^{-1}; C_{2,4\text{-D}}^0 = 29,4 \text{ mg L}^{-1}; C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 146,9 \text{ mg L}^{-1}; \text{pH inicial} = 10$$

Después se genera un pequeño aumento y luego de las 2 horas de tratamiento (cuando se ha alcanzado la dechlorinación completa) la toxicidad decrece gradualmente siguiendo los cambios en el COT. Esto se debe a que los ácidos alifáticos, como oxálico y acético los cuales son los subproductos que se obtienen previo a la mineralización de los herbicidas, poseen menor toxicidad que los intermediarios aromáticos (Stylidi *et al.*, 2003). Al final del proceso, la mezcla de herbicidas muestra una toxicidad muy baja (~10% de inhibición) y cerca de un 76% en la remoción del COT, confirmando la capacidad del proceso UV/H₂O₂ para detoxificar la mezcla de herbicidas. A partir de estos resultados se puede concluir que no es necesario alcanzar la mineralización completa de la mezcla de glifosato y 2,4-D porque los compuestos orgánicos intermediarios presentes luego de 7 horas de tratamiento tienen una toxicidad muy baja.

3.5.8 Ensayos de demanda química de oxígeno y cálculo del estado de oxidación medio (EOM)

Como se mencionó anteriormente, los procesos biológicos pueden acoplarse con PAOs debido a que estos últimos permiten reducir la toxicidad de los contaminantes y aumentar su biodegradabilidad.

Existen varios parámetros para estimar o medir la biodegradabilidad de un agua determinada. Uno de ellos es el estado de oxidación medio (EOM) que se puede calcular según la siguiente ecuación:

$$\text{EOM} = \frac{4 \times (\text{COT} - \text{DQO})}{\text{COT}} \quad (3.6)$$

donde COT y DQO están expresadas en concentraciones molares.

En soluciones complejas que consisten de compuestos originales y sus subproductos, el EOM puede ser usado para estimar la capacidad oxidativa (Jimenez *et al.*, 2011). El EOM toma valores de +4 para el CO₂, el estado más oxidado del carbono y de -4 para el CH₄, el estado más reducido del carbono. El EOM varía en función del tiempo de tratamiento y permite determinar el momento óptimo de transferencia a un tratamiento biológico.

Los resultados para las mediciones de DQO y el cálculo del EOM se presentan en las Figuras 3.18 y 3.19 respectivamente.

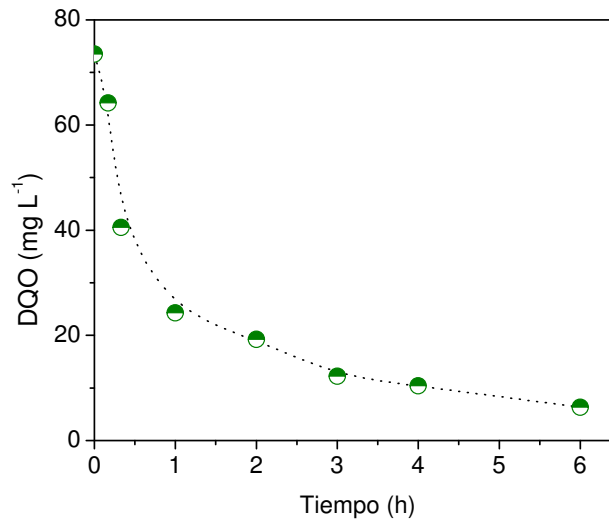


Figura 3.18. Evolución de la DQO durante el tratamiento

$$C_{\text{Glifosato}}^0 = 27,9 \text{ mg L}^{-1}; C_{2,4\text{-D}}^0 = 29,4 \text{ mg L}^{-1}; C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 146,9 \text{ mg L}^{-1}; \text{pH inicial} = 10$$

Con respecto a la DQO, ésta medición tiene en cuenta todos los compuestos químicos (tanto orgánicos como inorgánicos) que forman parte del agua a tratar. En la Figura 3.18 se observa que al principio de la reacción la DQO es alta, pero se reduce considerablemente luego de las 2 horas de reacción. Esta notable disminución en el valor de la DQO puede ser atribuida a la degradación del 2,4-D y a la formación de ácidos alifáticos de cadena corta. De acuerdo con Stylidi *et al.* (2003) los compuestos de bajo peso molecular se caracterizan por tener valores de DQO más bajos. Luego a medida, que progresa la degradación de glifosato, la DQO continúa bajando hasta menos de 10 mg L^{-1} , obteniéndose un 87% de remoción de la DQO al finalizar el tratamiento.

En la Figura 3.19 se puede observar que el EOM se incrementa rápidamente al principio del tratamiento (desde -0.5 a 2) y luego sigue aumentando hasta aproximadamente 3 hasta el final del tratamiento. Estos resultados muestran que al principio se forman intermediarios orgánicos más oxidados y luego de un cierto tiempo se alcanza un plateau, indicando que la naturaleza oxidativa de los intermediarios formados no varía substancialmente. Las mediciones del COT durante el proceso se correlacionan con el EOM. Al principio hay una disminución del COT debido principalmente a la degradación del 2,4-D. Este estado corresponde al incremento en el EOM, cuando se alcanza la dechlorinación completa. Luego, el EOM se mantiene casi

estable debido a la formación de ácidos carboxílicos los cuales tienen velocidades de mineralización bajas. Esto se corresponde también con la disminución notable del COT.

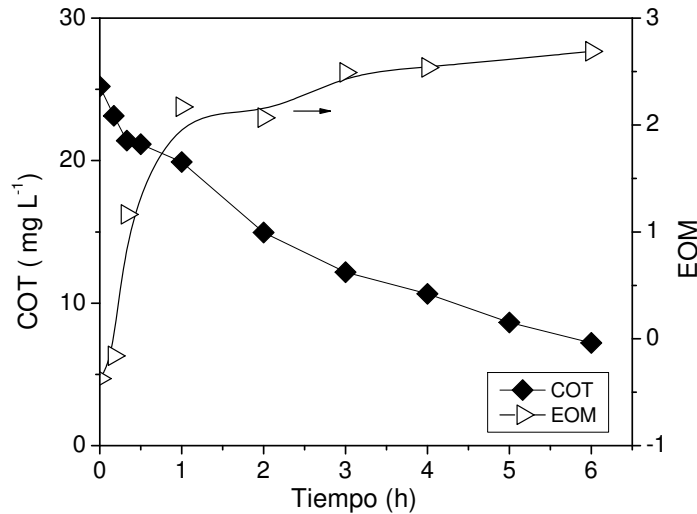


Figura 3.19. Evolución del COT y EOM durante la degradación de la mezcla de herbicidas

$$C_{\text{Glifosato}}^0 = 27,9 \text{ mg L}^{-1}; C_{2,4\text{-D}}^0 = 29,4 \text{ mg L}^{-1}; C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 146,9 \text{ mg L}^{-1}; \text{pH inicial} = 10$$

En base a los resultados experimentales se concluye que el proceso UV/H₂O₂ resulta eficiente para la remoción de la mezcla de glifosato y 2,4-D en agua. Se determinaron las condiciones experimentales óptimas de pH y de concentración inicial de peróxido de hidrógeno para una máxima degradación, obteniéndose una remoción completa de 2,4-D a las 2 horas de tratamiento y un 85 % de remoción de glifosato al finalizar el mismo. Además la degradación fue acompañada de un 76% de remoción de COT, un 87% de disminución de la DQO y una reducción significativa de la toxicidad.

CAPÍTULO 4

MODELADO CINÉTICO DE LA MEZCLA DE CONTAMINANTES COMPLEJA (GLIFOSATO + 2,4-D).

En este capítulo se realiza el modelado de la reacción de degradación de la mezcla de glifosato + 2,4-D. Se plantean dos modelos cinéticos: uno simplificado (A) y uno más completo (B). El modelo cinético A fue derivado teniendo en cuenta el modelo desarrollado para la mezcla de contaminantes simples (DCA + FA). El modelo B incluyó 14 etapas de reacción que consideraron además de las reacciones de fotólisis y de degradación de ambos herbicidas, los equilibrios químicos correspondientes. Se obtuvieron las constantes cinéticas para los modelos propuestos mediante un programa de optimización computacional. El modelo B predijo satisfactoriamente la evolución de todas las especies.

4.1 Modelo A

El modelo cinético A fue derivado teniendo en cuenta el modelo desarrollado para la mezcla de contaminantes simples DCA + FA (capítulo 2, sección 2.3). El esquema de reacción comprende 7 etapas y puede observarse en la Tabla 4.1.

Las reacciones de fotólisis del H₂O₂ con la radiación se representan en las etapas 1 a 5 (Buxton *et al.*, 1988; Koppenol *et al.*, 1978; Shested *et al.*, 1978).

Para este caso es importante aclarar que, a diferencia del esquema planteado para la mezcla de contaminantes simples (DCA + FA), la etapa 2 de propagación de la fotólisis H₂O₂ es diferente, ya que el choque del H₂O₂ con el radical hidroxilo da lugar a la formación del radical superóxido en lugar del hidroperoxilo que se había planteado en el capítulo 2, sección 2.3. Esto se debe a que el pH de trabajo es igual a 10, y en consecuencia, el radical hidroperoxilo se encuentra en la forma del radical iónico superóxido.

Tabla 4.1. Esquema de reacción propuesto para el Modelo A

Nº	Etapas	Reacciones	Constantes (M ⁻¹ s ⁻¹)
(1)	Iniciación:	$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\Phi_p} 2 \cdot \text{OH}$	$\Phi_p = 0,5$
(2)	Propagación:	$\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot \text{OH} \xrightarrow{k_2} \text{O}_2^{\cdot -} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \times 10^7$
(3)		$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^{\cdot -} \xrightarrow{k_3} \cdot \text{OH} + \cdot \text{OH} + \text{O}_2$	1,3
(4)	Terminación	$2 \cdot \text{OH} \xrightarrow{k_4} \text{H}_2\text{O}_2$	$5,5 \times 10^9$
(5)		$\cdot \text{OH} + \text{O}_2^{\cdot -} \xrightarrow{k_5} \cdot \text{OH} + \text{O}_2$	$1,0 \times 10^{10}$
Descomposición			
(6)	Glifosato	$\cdot \text{OCCH}_2\text{NH}_2^+ \text{CH}_2\text{PO}_3^{2-} + \cdot \text{OH} \xrightarrow{k_6} \text{productos}$	A estimar
(7)	2,4-D	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{OCH}_2\text{COO}^- + \cdot \text{OH} \xrightarrow{k_7} \text{productos}$	A estimar

Luego el esquema incluye las reacciones de descomposición de cada uno de los herbicidas a partir de su reacción con el radical hidroxilo. En la etapa 6 se plantea la degradación del glifosato. Como se mencionó en el capítulo 3 el glifosato contiene tres grupos funcionales (fosfonato, amino y carboxílico), los cuales pueden protonarse o desprotonarse en función del pH. Al pH de trabajo (pH = 10) el glifosato se encuentra

con los tres grupos hidroxilos ionizados y el grupo amino protonado (fosfato -2, carboxilato -1 y amino +1). Por este motivo se lo representa de esta manera en el esquema de reacción.

Para el caso del 2,4-D (etapa 7), siendo su pKa igual a 2,73 se encuentra totalmente dissociado, y es por esto, que en el esquema de reacción se propone su forma aniónica.

4.1.1 Modelo A simplificado

Del mismo modo que se desarrolló para la mezcla de contaminantes simples (DCA + FA), se consideran solamente las etapas 2 y 5 de fotólisis del H₂O₂. Las ecuaciones cinéticas se formularon en términos de la ley de acción de masas para las etapas 1, 2, 5, 6 y 7 propuestas en la Tabla 4.1. Se aplica la hipótesis de MEE a los intermediarios radicalarios y no se consideran los subproductos de oxidación de los herbicidas en las velocidades de reacción.

Teniendo en cuenta estas aproximaciones, y despreciando las reacciones 3 y 4 se obtiene un esquema cinético simplificado.

Para el glifosato (GF) y el 2,4-D las expresiones de la velocidad de reacción son:

$$R_{GF} = -k_6 C_{GF} C_{\cdot OH} \quad (4.1)$$

$$R_{2,4-D} = -k_7 C_{2,4-D} C_{\cdot OH} \quad (4.2)$$

Para el peróxido de hidrógeno considerando solo la etapa 2 de propagación y la etapa 5 de terminación:

$$R_p = -\Phi_p e_p^a - k_2 C_p C_{\cdot OH} \quad (4.3)$$

Para las especies radicalarias, teniendo en cuenta la aproximación de MEE:

$$R_{\cdot OH} = 2 \Phi e_p^a - k_2 C_p C_{\cdot OH} - k_5 C_{\cdot OH} C_{O_2^-} - k_6 C_{GF} C_{\cdot OH} - k_7 C_{2,4-D} C_{\cdot OH} \cong 0 \quad (4.4)$$

$$R_{O_2^-} = k_2 C_p C_{\cdot OH} - k_5 C_{\cdot OH} C_{O_2^-} \cong 0 \quad (4.5)$$

A partir de la ecuación (4.5):

$$C_{O_2^-} = \frac{C_{\cdot OH} k_2 C_P}{k_5 C_{\cdot OH}} = \frac{k_2 C_P}{k_5} \quad (4.6)$$

A partir de la ecuación (4.4) se obtiene:

$$C_{\cdot OH} = \frac{2 \Phi e_p^a}{k_2 C_P + k_6 C_{GF} + k_7 C_{2,4-D} + k_5 C_{O_2^-}} \quad (4.7)$$

Reemplazando la ecuación (4.6) en (4.7) se obtiene:

$$C_{\cdot OH} = \frac{2 \Phi e_p^a}{k_2 C_P + k_6 C_{GF} + k_7 C_{2,4-D} + k_5 \frac{k_2 C_P}{k_5}} \quad (4.8)$$

Finalmente:

$$C_{\cdot OH} = \frac{2 \Phi e_p^a}{2k_2 C_P + k_6 C_{GF} + k_7 C_{2,4-D}} \quad (4.9)$$

Reemplazando la ecuación (4.9) en las ecuaciones (4.1), (4.2) y (4.3), se obtienen las siguientes velocidades de reacción para glifosato, 2,4-D y H₂O₂ respectivamente:

$$R_{GF} = \frac{-2k_6 C_{GF} \Phi e_p^a}{2k_2 C_P + k_6 C_{GF} + k_7 C_{2,4-D}} \quad (4.10)$$

$$R_{2,4-D} = \frac{-2k_7 C_{2,4-D} \Phi e_p^a}{2k_2 C_P + k_6 C_{GF} + k_7 C_{2,4-D}} \quad (4.11)$$

$$R_P = -\Phi e_p^a \times \left(1 + \frac{2k_2 C_P}{2k_2 C_P + k_6 C_{GF} + k_7 C_{2,4-D}} \right) \quad (4.12)$$

Si se definen las siguientes relaciones:

$$r_1 = \frac{C_{GF}}{C_p} \quad r_2 = \frac{C_{2,4-D}}{C_p} \quad \alpha = \frac{k_6}{k_2} \quad \beta = \frac{k_7}{k_2}$$

Utilizando las expresiones obtenidas y reordenando las ecuaciones (4.10) - (4.12) se obtienen finalmente las velocidades de reacción correspondientes:

$$R_{GF} = -\alpha r_1 \left[\frac{2 \Phi_p e_p^a}{2 + r_1 \alpha + \beta r_2} \right] \quad (4.13)$$

$$R_{2,4-D} = -\beta r_2 \left[\frac{2 \Phi_p e_p^a}{2 + r_1 \alpha + \beta r_2} \right] \quad (4.14)$$

$$R_p = -\Phi_p e_p^a \left[1 + \frac{2}{2 + r_1 \alpha + \beta r_2} \right] \quad (4.15)$$

Teniendo en cuenta el balance de materia desarrollado en el capítulo 2 se sustituye la ecuación (2.32) en las velocidades de reacción (ec. 4.13 - 4.15). Luego considerando que de acuerdo a la hipótesis de mezcla perfecta las concentraciones de las especies no son función de la posición y teniendo en cuenta la ecuación (2.30) para representar la LVRPA se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$\frac{dC_{GF}(t)}{dt} = -\left(\frac{V_R}{V_T}\right) \alpha r_1 \left[\frac{2 \Phi_p \langle e_{p,\lambda}^a \rangle}{2 + r_1 \alpha + \beta r_2} \right] \quad (4.16)$$

$$\frac{dC_{2,4-D}(t)}{dt} = -\left(\frac{V_R}{V_T}\right) \beta r_2 \left[\frac{2 \Phi_{H_2O_2} \langle e_{p,\lambda}^a \rangle}{2 + r_1 \alpha + \beta r_2} \right] \quad (4.17)$$

$$\frac{dC_p(t)}{dt} = \left(\frac{V_R}{V_T}\right) \left\{ -\Phi_p \langle e_{p,\lambda}^a \rangle \left[1 + \frac{2}{2 + r_1 \alpha + \beta r_2} \right] \right\} \quad (4.18)$$

4.1.2 Estimación de las constantes cinéticas del modelo A simplificado

El procedimiento para llevar a cabo la estimación de las constantes cinéticas del modelo es el mismo que se utilizó en el capítulo 2, sección 2.9. Se adaptó el respectivo programa de estimación (programa de regresión paramétrica no lineal empleando el algoritmo de optimización Levenberg-Marquardt) y trabajando de una manera iterativa se obtuvieron las constantes cinéticas no conocidas (k_6 y k_7) (detalles del programa en Apéndice A.8). Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Valores de las constantes cinéticas estimadas del modelo A simplificado

Constante	Valor estimado e intervalos de confianza
k_6	$(3,07 \pm 0,10) \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_7	$(7,38 \pm 0,09) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

En la Figura 4.1 se puede observar la evolución de las concentraciones experimentales de glifosato, 2,4-D y H_2O_2 y las obtenidas por el modelo para una experiencia realizada con valores de concentraciones iniciales de H_2O_2 dentro del rango óptimo de trabajo. Como se observa en la Figura 4.1, el modelo representa adecuadamente la degradación de glifosato y 2,4-D.

Pero como se evidencia, para el caso del H_2O_2 existe mucha dispersión, ya que el modelo predice un mayor consumo del que se observa experimentalmente. Este comportamiento se encontró para todas las corridas evaluadas con el modelo, ya sea trabajando con bajas o altas concentraciones de H_2O_2 (Figura 4.2). Estas discrepancias observadas para el peróxido de hidrógeno sugieren que otros mecanismos pueden estar implicados en la descomposición del mismo.

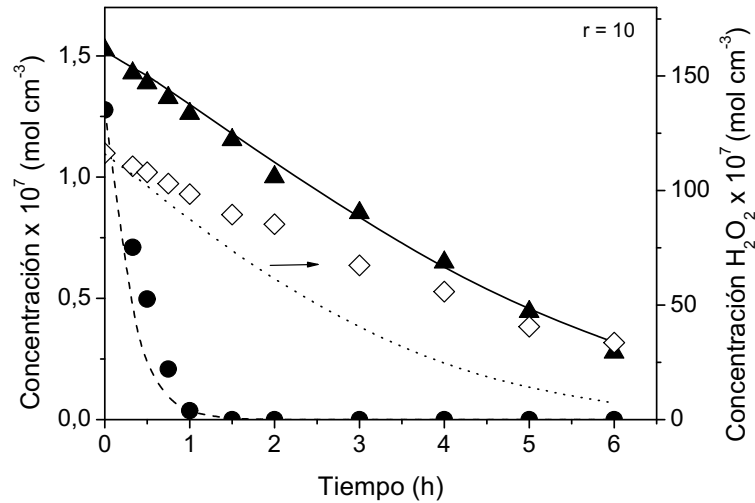


Figura 4.1. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H_2O_2 de $395,4 \text{ mg L}^{-1}$
 (▲) $C_{\text{Glifosato}}$ experimental, (—) $C_{\text{Glifosato}}$ modelo; (●) $C_{2,4\text{-D}}$ experimental, (----) $C_{2,4\text{-D}}$ modelo y (◇) $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ experimental, (....) $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ modelo

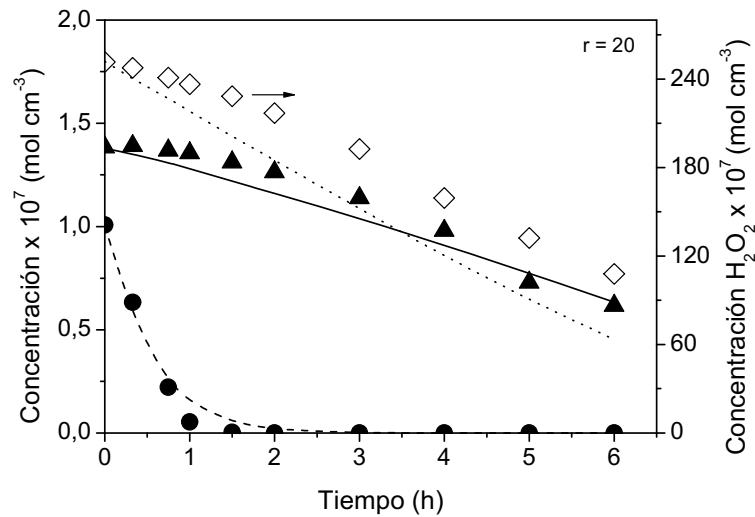


Figura 4.2. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H_2O_2 de $855,2 \text{ mg L}^{-1}$
 (▲) $C_{\text{Glifosato}}$ experimental, (—) $C_{\text{Glifosato}}$ modelo; (●) $C_{2,4\text{-D}}$ experimental, (----) $C_{2,4\text{-D}}$ modelo y (◇) $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ experimental, (....) $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ modelo

4.1.3 Modelo A completo

Debido a que el modelo A simplificado no representó adecuadamente la evolución de la concentración de H_2O_2 , se procede a plantear un nuevo modelo cinético a partir del esquema de reacción propuesto en la Tabla 4.1. Pero esta vez, se tienen en cuenta todas las etapas de fotólisis (reacciones 1 a 5), es decir, se elimina la hipótesis

donde solo se consideraban las etapas 2 y 5. Es necesario aclarar, que la inclusión de todas las etapas restringe la posibilidad de obtener una expresión analítica simple para las velocidades de desaparición de glifosato, 2,4-D y H₂O₂.

Las expresiones cinéticas teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto están dadas por:

$$R_P = -\Phi_P e^a - k_2 C_P C_{\cdot OH} - k_3 C_P C_{O_2^-} + k_4 C_{\cdot OH}^2 \quad (4.19)$$

$$R_{GF} = -k_6 C_{GF} C_{\cdot OH} \quad (4.20)$$

$$R_{2,4-D} = -k_7 C_{2,4-D} C_{\cdot OH} \quad (4.21)$$

Para las especies radicalarias, teniendo en cuenta la aproximación de MEE:

$$\begin{aligned} R_{\cdot OH} &= 2\Phi e^a - k_2 C_P C_{\cdot OH} + k_3 C_P C_{O_2^-} - 2k_4 C_{\cdot OH}^2 \\ &- k_5 C_{\cdot OH} C_{O_2^-} - k_6 C_{GF} C_{\cdot OH} - k_7 C_{2,4-D} C_{\cdot OH} \cong 0 \end{aligned} \quad (4.22)$$

$$R_{O_2^-} = k_2 C_P C_{\cdot OH} - k_3 C_P C_{O_2^-} - k_5 C_{\cdot OH} C_{O_2^-} \cong 0 \quad (4.23)$$

El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (ecuaciones 4.19 a 4.21) fue resuelto utilizando el método de Runge-Kutta. Simultáneamente se resolvieron las ecuaciones algebraicas (4.22) y (4.23) aplicando el método de Newton-Rawson. Trabajando de una manera iterativa utilizando el programa de estimación, se obtuvieron las constantes cinéticas no conocidas:

$$k_6 = 3,03 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \text{ y } k_7 = 7,07 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

Como se observa los mismos son semejantes a los estimados por el modelo A simplificado (Tabla 4.2). Por lo que nuevamente no se obtuvieron buenos resultados de representación para el caso del H₂O₂.

De estos resultados se puede concluir que el modelo A, si bien representa adecuadamente la velocidad de degradación de glifosato y 2,4-D en la mezcla, no lo hace para el H₂O₂. Para este último, como ya se mencionó, ambos modelos (simplificado y completo) predicen mayor degradación de la que se observa

experimentalmente. Esto puede deberse a que no se está incluyendo en el esquema de reacción algunas etapas que afecten la velocidad de degradación del H_2O_2 .

4.2 Modelo B

Debido a lo anteriormente expuesto, se decidió a partir de la bibliografía existente realizar el planteo de un nuevo esquema de reacción de manera de poder obtener una mejor representación de la evolución de la concentración de H_2O_2 .

Los modelos de Crittenden *et al.* (1999), Song *et al.* (2008) y Kusic *et al.* (2011) presentan como característica común el hecho de que los radicales hidroxilo sean los principales responsables de la descomposición de los compuestos orgánicos y además las velocidades de consumo y producción de radicales hidroxilo se formulan a partir de las reacciones en cadena iniciadas por la fotólisis del H_2O_2 . Todos estos modelos plantean mecanismos de reacción que involucran aproximadamente 10 etapas que comprenden las principales interacciones del H_2O_2 con los radicales libres y la radiación UV. Además los mecanismos tienen en cuenta los equilibrios químicos del H_2O_2 y del radical HO_2^* . Todos los trabajos previamente mencionados plantean modelos cinéticos que predicen satisfactoriamente el comportamiento del sistema cuando se aplica el proceso UV/ H_2O_2 . Pero como se mencionó en la introducción, la mayoría se aplica a un único contaminante.

En base a lo anteriormente expuesto, se plantea un nuevo esquema de reacción para la oxidación de la mezcla de herbicidas que se basa en las etapas de reacción que se resumen en la Tabla 4.3.

A diferencia del esquema planteado para el modelo A (Tabla 4.1) el nuevo esquema comprende 14 etapas. Las etapas (1) a (12) fueron tomadas de literatura (Crittenden *et al.* 1999, Song *et al.* 2008; Kusic *et al.* 2011) y las etapas (13) y (14) corresponden a la descomposición del glifosato y del 2,4-D respectivamente.

El esquema incluye además de la etapa de iniciación (etapa 1), cuatro etapas de propagación (reacciones 2 a 5) que comprenden reacciones de los radicales libres generados con el peróxido de hidrógeno. Luego se plantean cinco etapas de terminación (reacciones 6 a 10) que involucran reacciones entre radicales libres.

La etapa (11) representa la reacción de equilibrio entre el ión hidroperóxido y el peróxido de hidrógeno mientras que la etapa (12) describe el equilibrio entre el radical hidroperoxilo y el radical iónico superóxido. Como puede observarse el nuevo esquema

de reacción considera todas las interacciones posibles entre los radicales y el H₂O₂. Finalmente el esquema incluye las correspondientes reacciones entre los herbicidas (reacciones 13 y 14) con el radical hidroxilo.

Tabla 4.3. Esquema de reacción propuesto para el Modelo B

N°	Reacciones	Constantes
(1)	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{HO}_2^- \xrightarrow{\Phi_p} 2 \cdot \text{OH}$	$\Phi_p = 0,5$
(2)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot \text{OH} \xrightarrow{k_2} \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \times 10^7 \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$
(3)		$7,5 \times 10^9 \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$
(4)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2^\bullet \xrightarrow{k_4} \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$3 \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$
(5)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^{\bullet -} \xrightarrow{k_5} \cdot \text{OH} + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$0,13 \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$
(6)	$2 \cdot \text{OH} \xrightarrow{k_6} \text{H}_2\text{O}_2$	$5,3 \times 10^9 \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$
(7)	$\cdot \text{OH} + \text{HO}_2^\bullet \xrightarrow{k_7} \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$6,6 \times 10^9 \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$
(8)	$2\text{HO}_2^\bullet \xrightarrow{k_8} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,3 \times 10^5 \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$
(9)	$\text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2^{\bullet -} \xrightarrow{k_9} \text{HO}_2^- + \text{O}_2$	$9,7 \times 10^7 \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$
(10)	$\cdot \text{OH} + \text{O}_2^{\bullet -} \xrightarrow{k_{10}} \text{OH}^- + \text{O}_2$	$7 \times 10^9 \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$
(11)	$\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$	$\text{Ka}_1 = 2 \times 10^{-12} \text{ (M)}$
(12)	$\text{HO}_2^\bullet \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^{\bullet -}$	$\text{Ka}_2 = 1,58 \times 10^{-5} \text{ (M)}$
(13)	$^-\text{OCCH}_2\text{NH}_2^+ \text{CH}_2\text{PO}_3^{2-} + \cdot \text{OH} \xrightarrow{k_{13}} \text{productos}$	A estimar
(14)	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{OCH}_2\text{COO}^- + \cdot \text{OH} \xrightarrow{k_{14}} \text{productos}$	A estimar

El nuevo modelo tiene en cuenta las siguientes hipótesis:

- Los radicales $\cdot \text{OH}$, HO_2^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet -}$ se generan por las reacciones iniciadas por la fotólisis del H₂O₂.

- El único mecanismo responsable de la degradación de los herbicidas es el ataque por radicales hidroxilos. En este caso se considera despreciable la fotólisis directa (capítulo 3, sección 3.4.1) y la descomposición por otros radicales como HO_2^* , O_2^* debido a que su capacidad oxidativa es más débil.
- La única especie que absorbe radiación UV es el H_2O_2 .
- Los subproductos de oxidación no son considerados en las velocidades de reacción, es decir, que se considera que tanto el glifosato como el 2,4-D derivan directamente en la formación de productos.
- Las concentraciones de HO_2^* y HO_2^- se calculan a partir del radical O_2^* y del H_2O_2 respectivamente, usando el pH de la solución y las constantes de equilibrio.
- El valor de Φ_p es tomado de bibliografía (Baxendale y Wilson, 1956).
- Se aplica la hipótesis de MEE a los intermediarios radicalarios.

De acuerdo al esquema de reacción las velocidades de reacción para los reactivos pueden escribirse como:

$$R_p = -\Phi_p e_p^a - k_2 C_p C_{\cdot\text{OH}} - k_3 C_{\text{HO}_2} C_{\cdot\text{OH}} - k_4 C_p C_{\text{HO}_2} - k_5 C_p C_{\text{O}_2^*} + k_6 C_{\cdot\text{OH}}^2 + k_8 C_{\text{HO}_2}^2 + k_9 C_{\text{HO}_2} C_{\text{O}_2^*} \quad (4.24)$$

$$R_{\text{GF}} = -k_{13} C_{\text{GF}} C_{\cdot\text{OH}} \quad (4.25)$$

$$R_{2,4\text{-D}} = -k_{14} C_{2,4\text{-D}} C_{\cdot\text{OH}} \quad (4.26)$$

Para las especies radicalarias teniendo en cuenta la aproximación de MEE:

$$R_{\cdot\text{OH}} = 2\Phi_p e_p^a - k_2 C_p C_{\cdot\text{OH}} - k_3 C_{\text{HO}_2} C_{\cdot\text{OH}} + k_4 C_p C_{\text{HO}_2} + k_5 C_p C_{\text{O}_2^*} - 2k_6 C_{\cdot\text{OH}}^2 - k_7 C_{\cdot\text{OH}} C_{\text{HO}_2} - k_{10} C_{\cdot\text{OH}} C_{\text{O}_2^*} - k_{13} C_{\text{GF}} C_{\cdot\text{OH}} - k_{14} C_{2,4\text{-D}} C_{\cdot\text{OH}} \cong 0 \quad (4.27)$$

$$R_{\text{HO}_2^*} = k_2 C_p C_{\cdot\text{OH}} + k_3 C_{\text{HO}_2} C_{\cdot\text{OH}} - k_4 C_p C_{\text{HO}_2} - k_7 C_{\cdot\text{OH}} C_{\text{HO}_2} - 2k_8 C_{\text{HO}_2}^2 - k_9 C_{\text{HO}_2} C_{\text{O}_2^*} \cong 0 \quad (4.28)$$

Las ecuaciones (4.24) a (4.26) constituyen un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias acoplado con las expresiones algebraicas (ec. 4.27 y ec. 4.28) resultantes de la aplicación de la aproximación de MEE para los radicales inestables.

La ecuación (4.29) representa el equilibrio entre el ión hidropéroxido y el péroxido de hidrógeno y la ecuación (4.30) el equilibrio entre el radical hidropéroxido y el radical iónico superóxido. A partir de estas ecuaciones y teniendo en cuenta la variación del pH a lo largo del proceso de degradación se obtienen las concentraciones del ión hidropéroxido y del radical iónico superóxido.

$$[\text{HO}_2^-] = \frac{K_{a1}C_P}{C_{\text{H}^+}} \quad (4.29)$$

$$[\text{O}_2^{\bullet-}] = \frac{K_{a2}C_{\text{HO}_2^{\bullet}}}{C_{\text{H}^+}} \quad (4.30)$$

4.2.1 Estimación de las constantes cinéticas y evaluación del modelo B

Teniendo en cuenta el balance de materia y el balance de radiación se obtiene el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias que será resuelto por el método de Runge-Kutta. Las ecuaciones algebraicas (4.29) y (4.30) se resolvieron aplicando el método de Newton-Rawson. En la Tabla 4.4 se muestran las constantes cinéticas estimadas por el nuevo modelo (k_{13} y k_{14}). Los errores reportados son para un 95% del nivel de confianza.

Tabla 4.4. Valores de las constantes cinéticas estimadas del modelo B

Constante	Valor estimado e intervalos de confianza
k_{13} (Glifosato)	$(2,49 \pm 0,03) \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_{14} (2,4-D)	$(9,67 \pm 0,13) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

En las figuras 4.3 a 4.5 se puede observar la evolución de las concentraciones experimentales y las obtenidas por el modelo para distintas concentraciones iniciales de H_2O_2 utilizando la lámpara de 40W.

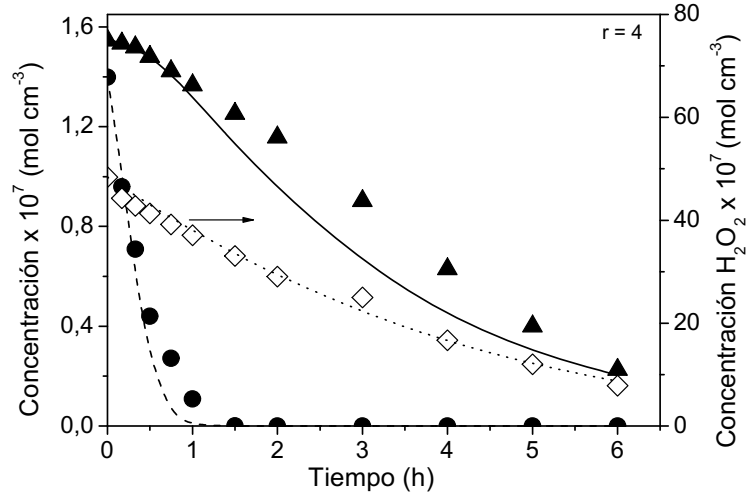


Figura 4.3. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H_2O_2 de $154,1 \text{ mg L}^{-1}$
 (▲) $C_{\text{Glifosato}}$ experimental, (—) $C_{\text{Glifosato}}$ modelo; (●) $C_{2,4-D}$ experimental, (----) $C_{2,4-D}$ modelo y (◇) $C_{H_2O_2}$ experimental, (...) $C_{H_2O_2}$ modelo

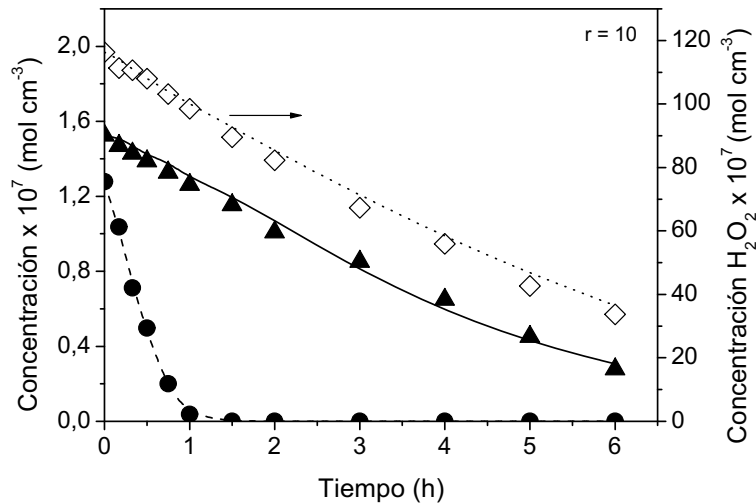


Figura 4.4. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H_2O_2 de $395,4 \text{ mg L}^{-1}$
 (▲) $C_{\text{Glifosato}}$ experimental, (—) $C_{\text{Glifosato}}$ modelo; (●) $C_{2,4-D}$ experimental, (----) $C_{2,4-D}$ modelo y (◇) $C_{H_2O_2}$ experimental, (...) $C_{H_2O_2}$ modelo

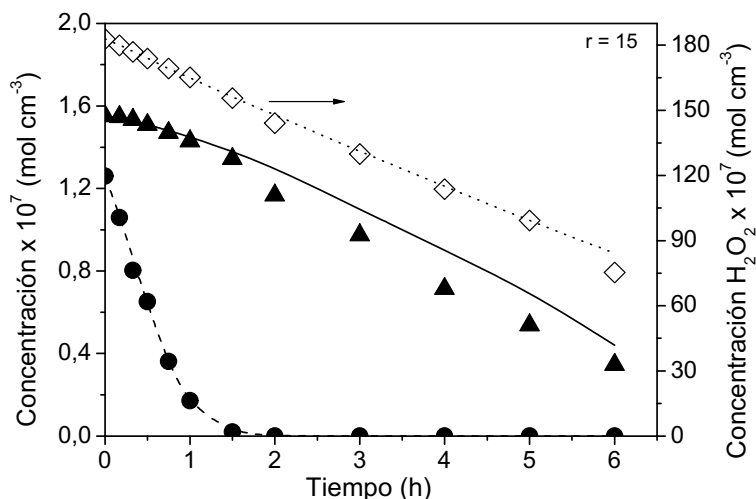


Figura 4.5. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H_2O_2 de $621,8 \text{ mg L}^{-1}$
 (▲) $C_{\text{Glifosato}}$ experimental, (—) $C_{\text{Glifosato}}$ modelo; (●) $C_{2,4\text{-D}}$ experimental, (---) $C_{2,4\text{-D}}$ modelo y (◇) $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ experimental, (...) $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ modelo

Se observa que el modelo representa adecuadamente la evolución de todas las especies. Para el caso del H_2O_2 , se observa que existe una buena exactitud entre los datos experimentales y los teóricos obtenidos por el modelo. Esto se debe a que el nuevo esquema de reacción tiene en cuenta todas las posibles interacciones del H_2O_2 con los radicales libres. Es decir, se logró con este nuevo esquema de reacción y planteo de modelo cinético más completo, una buena representación de la mezcla de glifosato y 2,4-D y del H_2O_2 . En el trabajo de Crittenden *et al.* (1999) asumen un mecanismo de reacción con dos compuestos orgánicos genéricos (R_1 y R_2) pero para la verificación del modelo utilizan solamente un solo compuesto (DBCP). Mientras que en este caso, se está realizando el modelado cinético de dos herbicidas cuyas estructuras químicas y reactividades son diferentes, lo cual no ha sido reportado en la literatura para el proceso UV/ H_2O_2 . Por lo tanto, el desarrollo y verificación de un modelo cinético que incluya la degradación de una mezcla de contaminantes de naturaleza diferente, es un aporte novedoso de este trabajo de tesis.

En las Figuras 4.6a y 4.6b se muestran los valores experimentales y los producidos por el modelo para diferentes concentraciones iniciales de la mezcla de glifosato y 2,4-D. Para este caso también se obtiene una buena representación entre las concentraciones experimentales y las calculadas por el modelo.

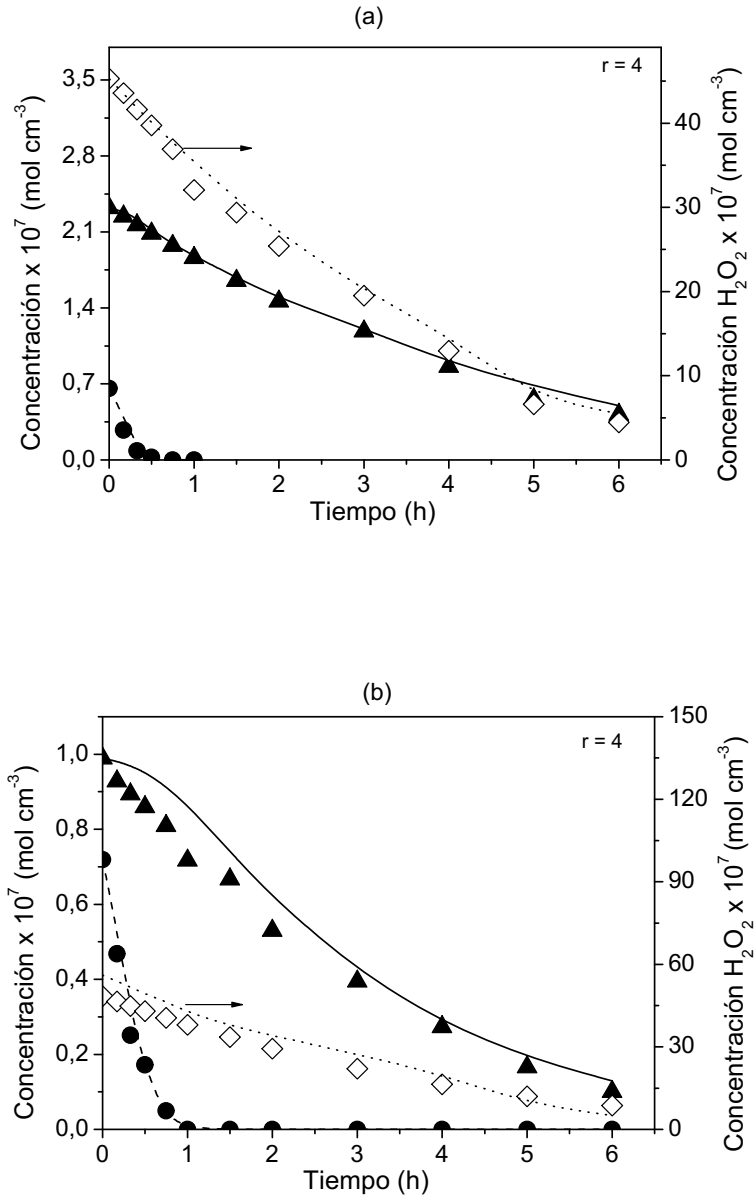


Figura 4.6. Resultados experimentales y del modelo en función del tiempo para distintas concentraciones iniciales de la mezcla de glifosato y 2,4-D:

(▲) $C_{\text{Glifosato}}$ experimental, (—) $C_{\text{Glifosato}}$ modelo; (●) $C_{2,4\text{-D}}$ experimental, (----) $C_{2,4\text{-D}}$ modelo y (◇) $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ experimental, (...) $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ modelo

a) $C_{\text{Glifosato}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{2,4\text{-D}}^0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 153,9 \text{ mg L}^{-1}$

b) $C_{\text{Glifosato}}^0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{2,4\text{-D}}^0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 190,7 \text{ mg L}^{-1}$

Por otro lado, es muy importante para una reacción fotoquímica conocer el efecto producido por la potencia de la radiación empleada sobre la velocidad de degradación de los compuestos estudiados ya que permite decidir, desde el punto de vista del uso de la energía aplicada, si el proceso es o no factible. En la Figuras 4.7 y 4.8 se muestra la evolución temporal de la concentración de glifosato y 2,4-D respectivamente en la mezcla y las concentraciones teóricas calculadas por el modelo cuando se aplica el proceso UV/H₂O₂ con las lámparas de 40W y con los filtros de densidad neutral que permiten el paso de 43% y 18% de la radiación en las ventanas del reactor. Se puede observar que el modelo representa adecuadamente la evolución de las concentraciones de glifosato y 2,4-D para las distintas condiciones estudiadas.

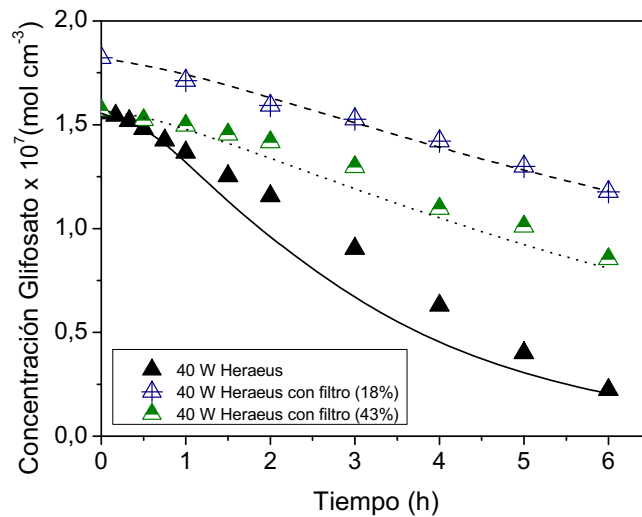


Figura 4.7. Resultados experimentales y del modelo para glifosato en la mezcla bajo distintas condiciones de radiación
 (—) $C_{\text{Glifosato}}$ modelo 40W Heraeus (---) $C_{\text{Glifosato}}$ modelo 40W Heraeus con filtro (18%) (....) $C_{\text{Glifosato}}$ modelo 40W Heraeus con filtro (43%)
 $C_{\text{Glifosato}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{2,4\text{-D}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 150 \text{ mg L}^{-1}$; pH inicial = 10

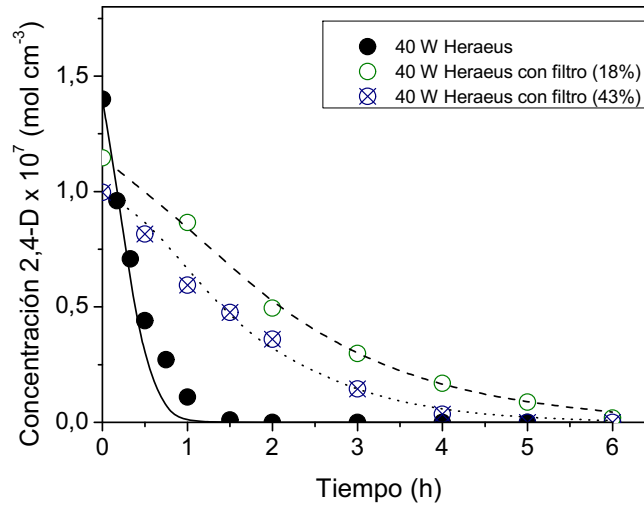


Figura 4.8. Resultados experimentales y del modelo para 2,4-D en la mezcla bajo distintas condiciones de radiación
 (—) $C_{2,4-D}$ modelo 40W Heraeus (----) $C_{2,4-D}$ modelo 40W Heraeus con filtro (18%) (...) $C_{2,4-D}$ modelo 40W Heraeus con filtro (43%)
 $C_{\text{Glifosato}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{2,4-D}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 150 \text{ mg L}^{-1}$; pH inicial = 10

De la misma forma que se desarrolló para la mezcla de DCA + FA, las Figuras 4.9a y 4.9b muestran los valores de la velocidad de reacción para la desaparición de glifosato ($R_{\text{Glifosato}}$) y de 2,4-D ($R_{2,4-D}$) y los valores de la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA) $\left[\langle \text{LVRPA}(x,t) \rangle_{V_R} = \text{VRPA}(t) \right]$ para distintos tiempos de reacción para una corrida típica.

Como puede verse, la mezcla de herbicidas presenta un comportamiento semejante al observado para la mezcla de DCA + FA (Figura 2.19). La velocidad de reacción de glifosato pasa por un máximo (al igual que para el DCA), indicando que al principio de la reacción los radicales $\cdot\text{OH}$ atacan al 2,4-D, que es el compuesto que se degrada más rápido. Para el caso del 2,4-D se observa que la velocidad de reacción disminuye siempre a medida que transcurre el tratamiento (al igual que fue observado para el caso del FA en mezcla con DCA).

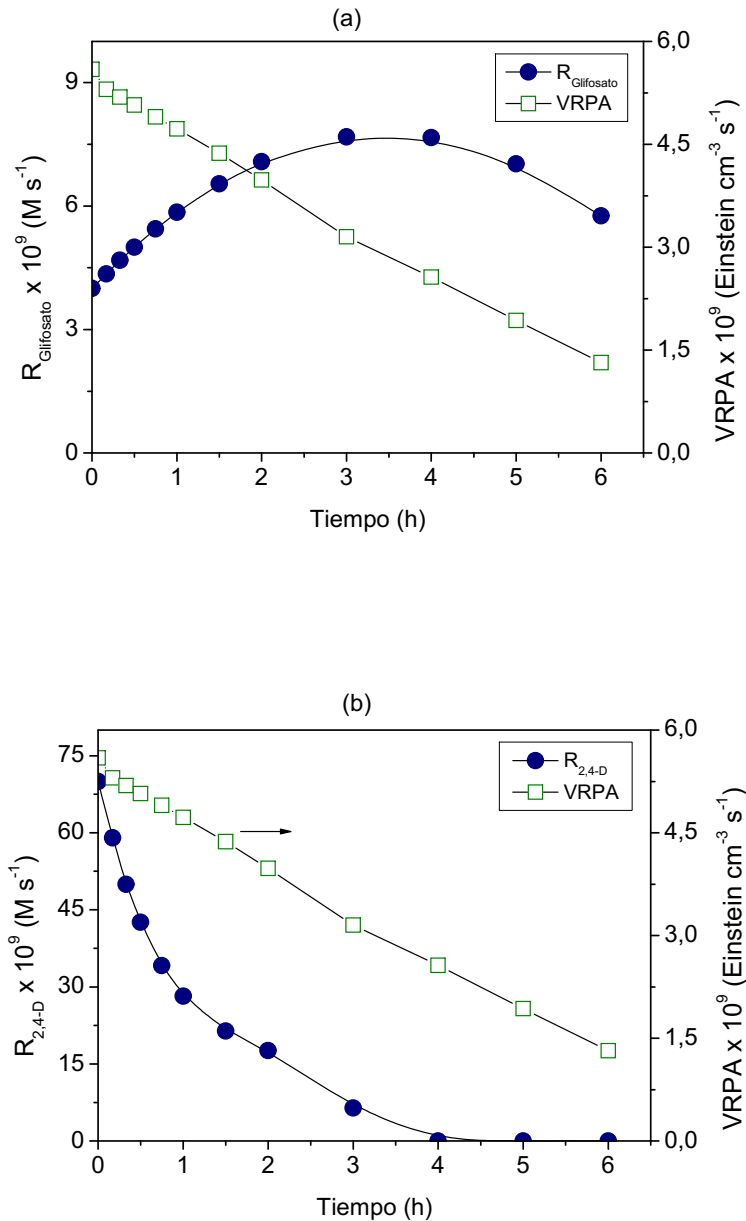


Figura 4.9. VRPA y velocidad de reacción de desaparición en función del tiempo
(a) glifosato (b) 2,4-D

$C_{\text{Glifosato}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{2,4-D}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 150 \text{ mg L}^{-1}$; pH inicial = 10

Lámparas Heraeus 40W

4.3 Constantes cinéticas estimadas (modelo B) y valores de literatura

La Tabla 4.5 muestra un resumen de las constantes cinéticas para las reacciones de glifosato y 2,4-D con el radical $\cdot\text{OH}$ obtenidas a partir de diferentes trabajos de literatura y las estimadas por el modelo B propuesto.

Tabla 4.5. Constantes cinéticas para glifosato y 2,4-D

Constante	Valor estimado	Valor de referencia	pH de referencia
$k_{13} \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	$2,48 \times 10^7$	$1,50 \times 10^8$ (i)	3,8
$k_{14} \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	$9,68 \times 10^8$	$1,60 \times 10^9$ (ii) $5,00 \times 10^9$ (iii)	8,9 No informa

(i) y (iii) Haag y Yao (1992). (ii) Mabury y Crosby (1994).

Para el caso del glifosato, la constante reportada por Haag y Yao (1992) fue obtenida por un método de cinética de competición a pH 3,8 utilizando el proceso foto-Fenton. Para el caso del 2,4-D existen dos constantes reportadas en la literatura. Mabury y Crosby (1994) reportan una constante ($k = 1,60 \times 10^9$) la cual fue obtenida utilizando un método de cinética de competición a pH 8,9. Por su parte Haag y Yao (1992) reportan una constante calculada para el 2, 4 D ($k = 5,00 \times 10^9$) pero no informan el pH.

En la Figura 4.10a se comparan los valores experimentales de glifosato con los obtenidos por el modelo utilizando la constante estimada en este trabajo de tesis y la constante de literatura. Cuando se utiliza la constante de literatura el modelo predice una mayor degradación que la que se evidencia a nivel experimental. En cambio se obtiene una buena correlación entre datos experimentales y teóricos utilizando la constante estimada en este trabajo. Esto puede deberse fundamentalmente a la diferencia de pH, ya que la constante de literatura se obtuvo a $\text{pH} = 3,8$ y en cambio las experiencias de degradación de la mezcla de glifosato y 2,4-D se llevaron a cabo a un pH inicial = 10. En la Figura 4.10b se evidencia que el modelo que utiliza la constante estimada en este trabajo representa mejor la evolución de la concentración de 2,4-D.

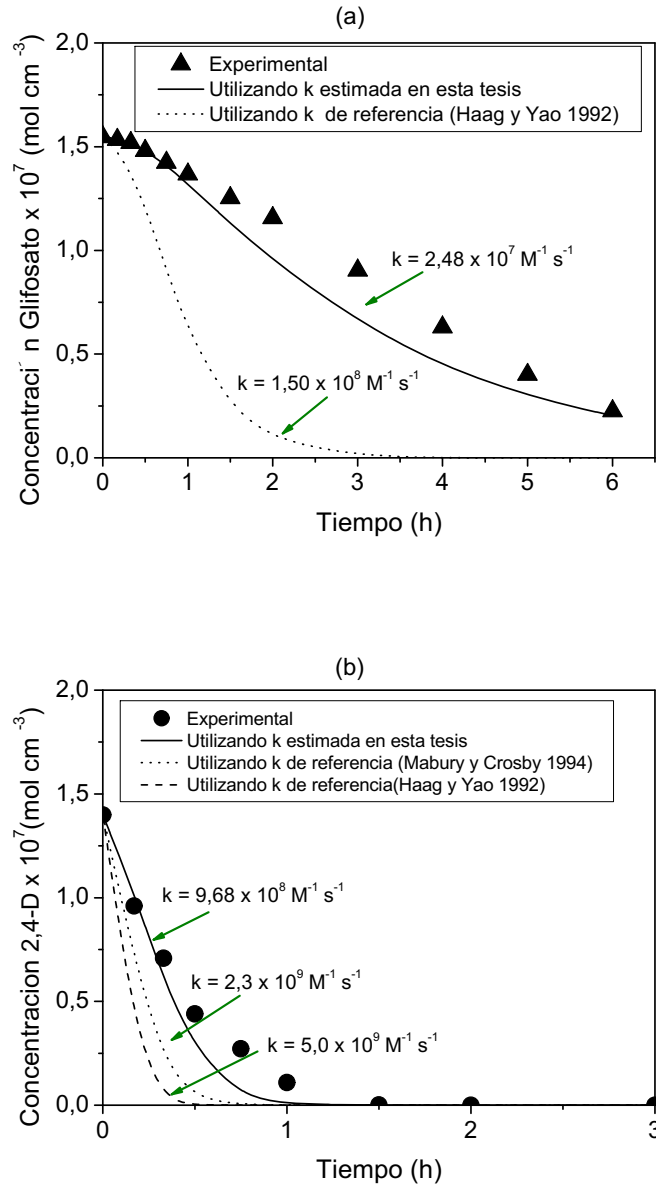


Figura 4.10. Evolución temporal de la concentración de glifosato (a) y de 2,4-D (b) empleando las constantes cinéticas de literatura y las estimadas por el modelo $C_{\text{Glifosato}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{2,4\text{-D}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 150 \text{ mg L}^{-1}$; pH inicial = 10

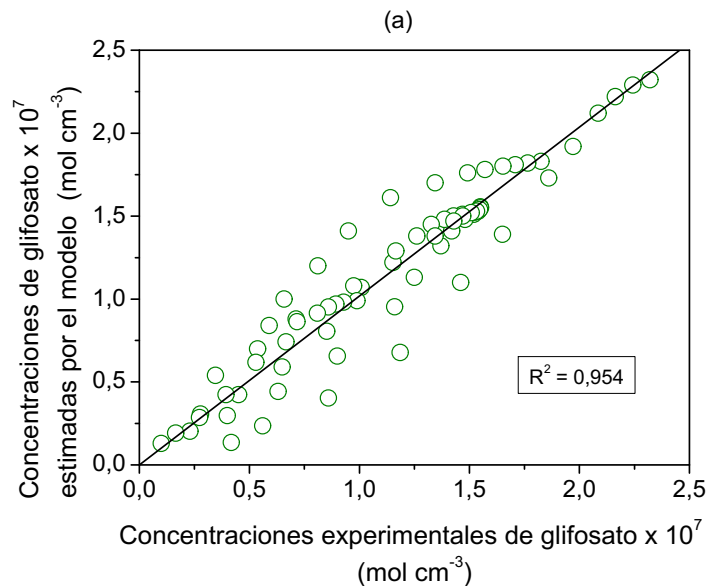
Wols *et al.* (2012) realizaron una revisión sobre los parámetros de reacción fotoquímicos (entre ellos constantes de velocidad de reacción con el radical $\cdot\text{OH}$) de más de 100 contaminantes orgánicos. Los autores encontraron que para un mismo compuesto existen diferencias en las constantes reportadas en la literatura. Estas diferencias las atribuyen fundamentalmente al pH, ya que el mismo puede cambiar el compuesto y/o la concentración de la base o ácido conjugado, que puede afectar la

velocidad de degradación. Además exponen que, en muchas ocasiones, para un mismo compuesto existen diferencias en las constantes de velocidad de reacción con el radical $\cdot\text{OH}$ en el mismo orden de magnitud, lo cual puede estar relacionado a las condiciones experimentales: equipamiento, método de análisis químico o a los efectos de otros radicales presentes en la matriz del agua.

4.4 Evaluación de la calidad del modelo B

En la Figura 4.11 se muestra la calidad del modelo a partir de la representación de los gráficos de paridad. Se compara la totalidad de los datos experimentales (bajo condiciones experimentales diferentes) con los valores obtenidos por las simulaciones del modelo B.

Puede observarse que la representación del modelo B para todas las especies es muy buena. Para el caso del glifosato los puntos se encuentran ligeramente más dispersos alrededor de la línea recta, pero se encuentran distribuidos de manera proporcional a ambos lados, por lo tanto la representación del modelo es también razonable.



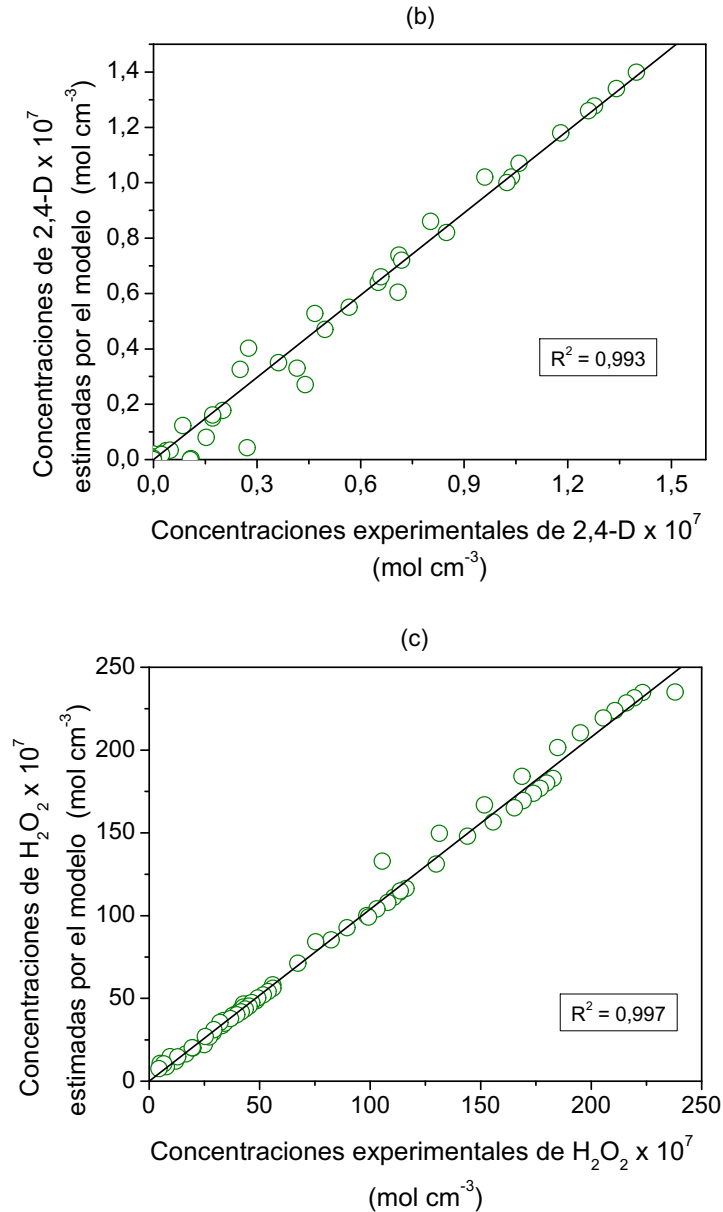


Figura 4.11. Comparación entre concentraciones experimentales y las estimadas por el modelo. (a) glifosato (b) 2,4-D (c) H₂O₂

El modelo cinético planteado (Modelo B), el cual incluye 14 etapas (fotólisis del H₂O₂, equilibrios y degradación de la mezcla de herbicidas) e involucra solo la estimación de dos constantes cinéticas k_{13} y k_{14} , permite predecir adecuadamente la evolución de las concentraciones de todas las especies. Cuando se compara con los datos experimentales, las predicciones teóricas concuerdan con las evoluciones de las concentraciones de glifosato, 2,4-D y H₂O₂ de los ensayos de degradación.

Por lo tanto se puede concluir que la metodología desarrollada para derivar este modelo puede ser usada para el análisis cinético del proceso UV/H₂O₂ tratando otras mezclas de herbicidas o contaminantes orgánicos.

CAPÍTULO 5

APLICACIÓN DEL MODELADO CINÉTICO A OTRA MEZCLA DE HERBICIDAS (GLIFOSATO + DICAMBA).

En este capítulo se realiza una aplicación del modelo cinético desarrollado en el capítulo anterior para la mezcla de herbicidas glifosato + 2,4-D. Se elige otra mezcla de herbicidas a tratar, la mezcla de glifosato + dicamba y se aplica el modelo en base al esquema cinético de 14 etapas desarrollado previamente. Se obtuvo una buena representación teórica de la evolución de todas las especies.

5.1 Selección de la mezcla de herbicidas a estudiar

Como se mencionó en la introducción, el uso de mezclas de herbicidas para el control de diversas especies de malezas es una de las estrategias principales que adoptan los agricultores. La aparición de malezas resistentes intensifica e incrementa la dependencia en el uso de agroquímicos, por lo que es muy común encontrar la aplicación de mezclas de herbicidas, en lugar de un solo principio activo. El glifosato puede combinarse en el período de barbecho químico con herbicidas como 2,4-D, dicamba y metsulfuron-metil, entre otros. (Link: www.lavoz.com.ar/suplementos/la-voz-del-campo/manejo-con-barbecho-quimico-corto).

Para realizar la aplicación del modelo cinético se seleccionó una de las mezclas más representativas: la mezcla de glifosato y dicamba, la cual es muy utilizada para el control de malezas (Spaunhorst y Bradley, 2013).

El Dicamba (ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico) es un herbicida derivado clorado del ácido benzoico (Figura 5.1). Fue registrado por primera vez en USA en 1967 y pertenece a la familia de los herbicidas del grupo de los ácidos aromáticos.

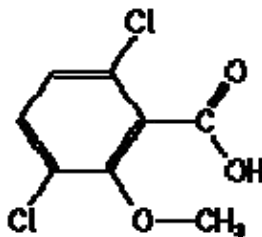


Figura 5.1. Estructura química del herbicida Dicamba

Es un herbicida poco volátil, de mayor residualidad que los fenóxidos (2,4-D). El dicamba está clasificado como un herbicida selectivo de post emergencia de acción sistémica para el control de malezas de hoja ancha en cereales y pasturas. Actualmente se lo comercializa solo o bien en formulaciones acompañado de 2,4-D, MCPP (ácido 2-4-cloro-2-metilfenoxipropiónico) y/o MCPA (2 - metil-4-cloro-fenoxi sal sódica del ácido acético).

En la Tabla 5.1 se pueden visualizar sus propiedades fisicoquímicas.

Tabla 5.1. Propiedades Fisicoquímicas del Dicamba

DICAMBA	
Fórmula Molecular	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃
Peso Fórmula	221,04 g/mol
Densidad	1,57 g/ml
Punto de Fusión	114 -116°C
Solubilidad en agua	6500 mg L ⁻¹ (25°C)
Acidez (pK _a)	1,97

Fuente: Instituto Nacional de Ecología y Cambio climático.

Link: <http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/busquedas.html>

Es moderadamente persistente en suelos (vida media de 1 a 4 semanas) con una gran dispersión debido a su alta movilidad (Bianco-Prevot *et al.*, 2001). Es altamente soluble en agua, encontrándose en aguas subterráneas cercanas a zonas agrícolas y en aguas superficiales (Zhu *et al.*, 2014).

El Dicamba es considerado moderadamente tóxico según la Organización Mundial de la Salud. Pero según estudios realizados sobre la genotoxicidad de herbicida dicamba sobre linfocitos humanos, el dicamba debe ser considerado como potencialmente peligroso para humanos debido a las alteraciones que provoca en el ciclo celular (Gonzalez *et al.*, 2006; Gonzalez *et al.*, 2008).

En cuanto a su remoción, el dicamba ha sido tratado utilizando varios PAOs:

- con TiO₂ (Bianco-Prevot *et al.*, 2001; Chu y Wong, 2004)
- oxidación anódica, electro-Fenton y Fotoelectro-Fenton (Brillas *et al.*, 2003),
- Foto-Fenton (Huston y Pignatello, 1998)
- ozonización (Quan *et al.*, 2013).

Además se ha estudiado su remoción en mezcla con 2,4-D (Chavez- Moreno *et al.*, 2013; Maya-Treviño *et al.*, 2014) pero no ha sido evaluado su tratamiento ni modelado cinético en mezcla con el herbicida glifosato cuando se aplica el proceso UV/H₂O₂.

5.2 Ensayos de degradación de la mezcla glifosato + dicamba

La degradación de la mezcla de glifosato y dicamba fue llevada a cabo en el mismo reactor (dispositivo apropiado para realizar estudios cinéticos) utilizado para la degradación de la mezcla de DCA + FA (capítulo 2) y para la mezcla de glifosato + 2,4-D (capítulo 3).

En la Tabla 5.2 se pueden observar las condiciones experimentales empleadas para la realización de los ensayos de degradación. En el Apéndice (A.13) se detalla el esquema de corridas experimentales realizadas.

Tabla 5.2. Condiciones experimentales

Variable	Valor
Concentración inicial de glifosato	30 mg L ⁻¹
Concentración inicial de dicamba	30 mg L ⁻¹
Concentración inicial de H ₂ O ₂	0 - 800 mg L ⁻¹
Radiación incidente Lámpara Heraeus 40W	23,3× 10 ⁹ (Einstein cm ⁻² s ⁻¹)
Tiempo de reacción	6 h
Temperatura	20°C
pH inicial	3 – 7 - 10

5.2.1 Determinación de la concentración de dicamba y glifosato

El dicamba fue analizado por cromatografía líquida de alta performance (HPLC-Waters 1525 Binary HPLC Pump) con detección UV (Waters 2489 UV/Visible Detector), usando una columna analítica de fase reversa C18 (SUPELCOSILTMLC-18 – 4,6 x 250 mm). Como fase móvil se utilizó una mezcla de Acetonitrilo (50%), Agua (50%) con 0,1% de ácido fosfórico, caudal de 1 ml min⁻¹, temperatura de 30°C y detección UV a 225 nm. El volumen de inyección fue de 20 µl.

El análisis de glifosato se realizó de la misma forma que se explicó en el capítulo 3, sección 3.31.

5.3 Estudio del efecto del pH inicial

Tal como se procedió para el estudio de la mezcla de herbicidas de glifosato y 2,4-D se realizó el estudio del efecto del pH inicial sobre la degradación de la mezcla de glifosato + dicamba.

Se realizaron tres corridas a concentraciones iniciales similares para ambos contaminantes (aprox. 30 mg L^{-1}) y a una relación molar teórica inicial $r = 4$. Se eligieron tres pHs iniciales diferentes: el pH natural de la mezcla glifosato más dicamba ($\text{pH} = 3$), un $\text{pH} = 7$ y un pH artificial obtenido por la adición de NaOH ($\text{pH} = 10$).

En la Figura 5.2 se puede observar que para el caso del dicamba se obtiene una degradación más rápida (aproximadamente 1 hora) a $\text{pH} = 3$. Pero independiente del pH inicial de trabajo, a las 3 horas de reacción el dicamba se encuentra completamente degradado, presentando un comportamiento semejante al del 2,4-D en la mezcla con glifosato. Esto puede deberse a que el dicamba posee una estructura semejante al 2,4-D.

En cambio, para el caso del glifosato, se repite el mismo comportamiento que para la mezcla de glifosato + 2,4-D (capítulo 3, sección 3.4.2). Se evidencia que cuando se trabaja a un pH inicial = 10, se obtiene mayor degradación que trabajando a $\text{pH} 3$ y $\text{pH} 7$.

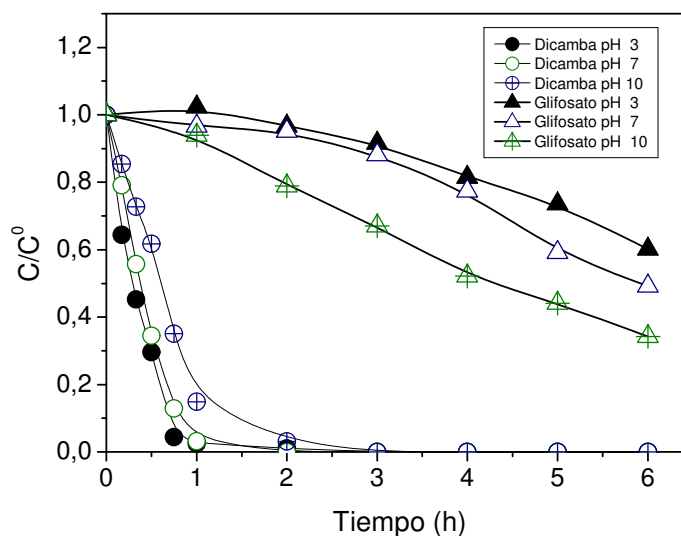


Figura 5.2. Efecto del pH inicial en la mezcla de glifosato + dicamba

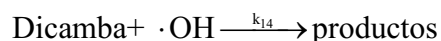
$$C_{\text{Glifosato}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}; C_{\text{Dicamba}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}; C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 150 \text{ mg L}^{-1}$$

Es por este motivo, que al igual que como se trabajó con la mezcla de glifosato + 2,4-D, se elige un pH inicial = 10, de manera de obtener la mayor degradación de ambos herbicidas en la mezcla cuando se aplica el proceso UV/H₂O₂.

5.4 Aplicación del modelo desarrollado

Previamente, para la mezcla de herbicidas glifosato + 2,4-D se desarrolló un modelo cinético (Modelo B) en base a un esquema de reacción conformado por 14 etapas donde se incluyen todas las posibles interacciones del H₂O₂ con los radicales libres, los equilibrios químicos correspondientes y las reacciones de degradación de los herbicidas con el radical ·OH. Este modelo, el cual se basó en la estimación de dos constantes cinéticas (k₁₃ y k₁₄), permitió predecir adecuadamente las velocidades de reacción de todas las especies involucradas.

En base a este modelo cinético se pretende aplicar la metodología desarrollada para modelar la mezcla de herbicidas glifosato + dicamba. Por lo tanto, el esquema de reacción es el que se planteó en el capítulo 4, sección 4.6 (Tabla 4.3). Pero para este caso, la etapa (14) corresponde a la reacción del dicamba con los radicales hidroxilos:



donde k₁₄ es la constante a estimar para este caso.

El modelo tiene en cuenta las mismas hipótesis desarrolladas para la mezcla de glifosato + 2,4-D (capítulo 4, sección 4.6). Por lo tanto, se realizó el planteo de las velocidades de reacción correspondientes a los reactivos (glifosato, dicamba y H₂O₂) y para las especies radicalarias ·OH y HO₂· teniendo en cuenta la aproximación de MEE.

Teniendo en cuenta el balance de materia y el balance de radiación (desarrollados en el capítulo 2 y 3) se obtuvo el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias que se resolvió por el método de Runge-Kutta. Las ecuaciones algebraicas se resolvieron aplicando el método de Newton-Rawson. En este caso se estimó solamente la constante cinética k₁₄, ya que la constante k₁₃ fue estimada anteriormente para la mezcla de glifosato + 2,4-D y como corresponde a la constante de la etapa de reacción del radical hidroxilo con el glifosato debe mantenerse. (Tabla 5.3).

Tabla 5.3. Valores de las constantes cinéticas estimadas por el modelo

Constante	Valor estimado e intervalos de confianza
k_{13} (Glifosato)	$2,49 \pm 0,03 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_{14} (Dicamba)	$2,90 \pm 0,12 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

En las figuras 5.3 a 5.5 se puede observar la evolución temporal de las concentraciones experimentales y las obtenidas por el modelo para distintas concentraciones iniciales de H_2O_2 .

Como puede observarse existe una buena correlación entre los datos experimentales y las simulaciones teóricas del modelo. Es decir, se obtiene una buena representación de la evolución de las concentraciones de glifosato, dicamba y H_2O_2 .

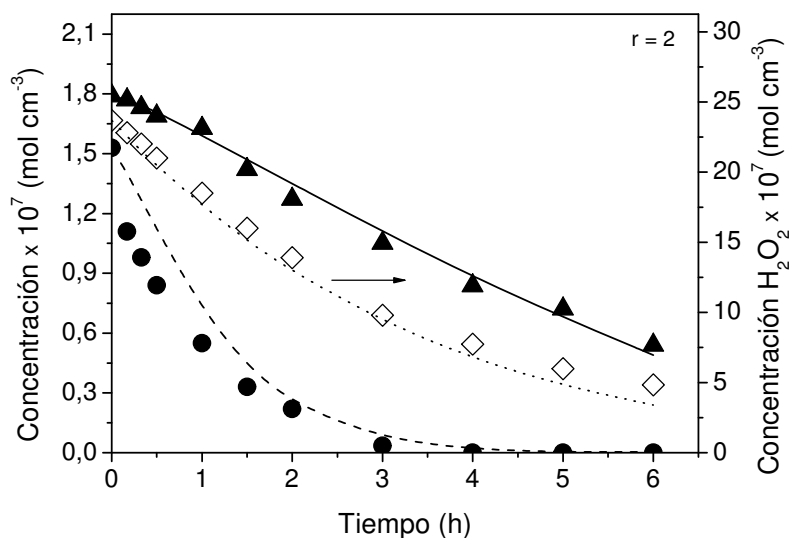


Figura 5.3. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H_2O_2 de $80,5 \text{ mg L}^{-1}$

(▲) $C_{\text{Glifosato}}$ experimental, (—) $C_{\text{Glifosato}}$ modelo; (●) C_{Dicamba} experimental, (----) C_{Dicamba} modelo y (◇) $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ experimental, (...) $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ modelo

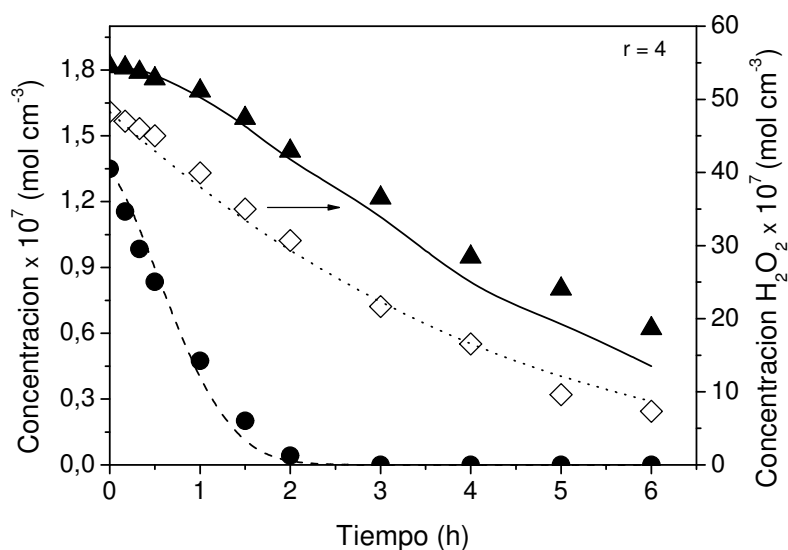


Figura 5.4. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H_2O_2 de $164,3 \text{ mg L}^{-1}$ ($r = 4$)
 (▲) $C_{\text{Glifosato}}$ experimental, (—) $C_{\text{Glifosato}}$ modelo; (●) C_{Dicamba} experimental, (----) C_{Dicamba} modelo y (◇) $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ experimental, (....) $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ modelo

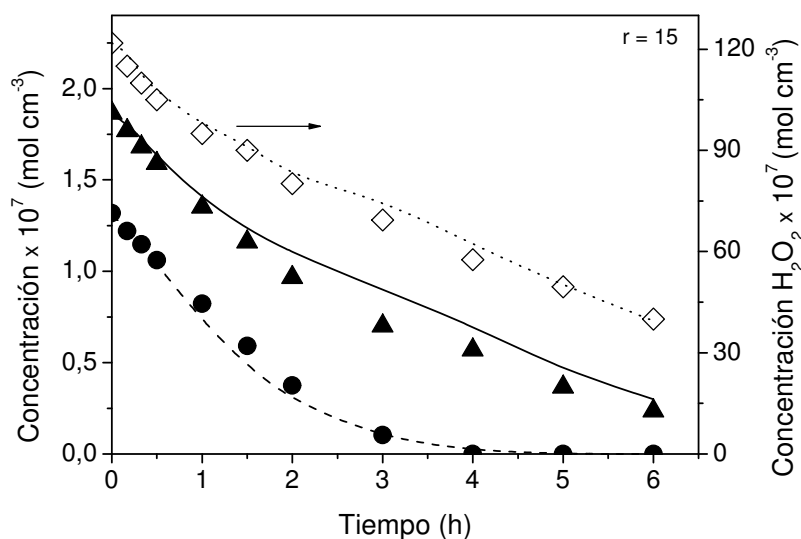


Figura 5.5. Evoluciones de las concentraciones experimentales y teóricas en función del tiempo para una concentración inicial de H_2O_2 de $414,3 \text{ mg L}^{-1}$
 (▲) $C_{\text{Glifosato}}$ experimental, (—) $C_{\text{Glifosato}}$ modelo; (●) C_{Dicamba} experimental, (----) C_{Dicamba} modelo y (◇) $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ experimental, (....) $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ modelo

Estas figuras muestran que el modelo cinético planteado conformado por 14 etapas de reacción se puede aplicar para representar la evolución de la concentración de otra

mezcla de herbicidas, en este caso, glifosato + dicamba y que permite representar de una manera apropiada el comportamiento de las especies involucradas dentro del sistema de reacción.

Este resultado es de gran importancia ya que, como se mencionó en la introducción, son muchas las mezclas que se utilizan en la actualidad de glifosato con otros herbicidas diferentes. Por lo que el modelo propuesto podría ser utilizado para representar la degradación de todas estas mezclas, estimando en cada caso la o las constantes cinéticas correspondientes.

CONCLUSIONES
Y
PERSPECTIVAS FUTURAS

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

Conclusiones generales

En este trabajo de tesis se comprobó la eficacia del proceso avanzado de oxidación UV/H₂O₂ en la degradación de diferentes mezclas de contaminantes en agua. Se realizó el modelado cinético de dos mezclas de diferente complejidad química acompañado de las correspondientes validaciones experimentales. Para cada mezcla en particular se lograron establecer las mejores condiciones experimentales (pH inicial, concentración de peróxido de hidrógeno, radiación incidente) que conducen a obtener la mayor velocidad global de degradación. Además se evaluó la interacción entre los contaminantes de cada mezcla estudiada.

La primer parte de la tesis se basó en el estudio y modelado cinético de una mezcla de contaminantes simples compuesta por DCA+ FA. Si bien se trata de dos moléculas químicamente simples la reactividad frente al radical hidroxilo de cada una de ellas es muy diferente. A partir de los datos experimentales obtenidos, se propuso un esquema de reacción para la degradación de la mezcla de DCA y FA en base al ataque de radicales hidroxilos generados en el proceso UV/H₂O₂. Se desarrolló un modelo cinético simple (tiene en cuenta sólo dos etapas de fotólisis del H₂O₂) y se estimaron las tres constantes no conocidas (k_8 , k_{12} y k_{13}). Si bien existen diferencias marcadas en las velocidades de reacción de cada uno de los compuestos (mucho mayor para el FA que para el DCA), el modelo propuesto, a pesar de su simplicidad, simuló muy bien la evolución en el tiempo de todas las especies involucradas. Generalmente en la literatura los modelos cinéticos desarrollados para el proceso UV/H₂O₂ se aplican a un único contaminante. Sin embargo, el estudio de la degradación de mezclas de contaminantes es relevante ya que es una condición más semejante a los problemas que se presentan en el tratamiento de efluentes industriales. El estudio y modelado cinético de esta mezcla de contaminantes simples fue el primer paso para abordar el estudio de degradación de mezclas más complejas.

La segunda parte del trabajo de tesis se basó en el estudio de degradación y modelado cinético de la mezcla compleja de contaminantes conformada por dos herbicidas. El uso intensivo de agroquímicos es una práctica común, siendo la contaminación por plaguicidas uno de los principales problemas en muchos países, debido a la persistencia de este tipo de sustancias y su marcada incidencia ambiental. En Argentina el segmento

correspondiente a los herbicidas es el más importante en cuanto a la participación en el mercado total de agroquímicos, siendo el glifosato el herbicida más utilizado. Su empleo masivo ha generado la aparición de especies de malezas tolerantes o resistentes a este principio activo, por lo que una de las estrategias principales para el control de malezas es aplicarlo en combinación con otros herbicidas, generalmente de tipo hormonal ya que confieren un mayor poder residual. Por lo tanto, se seleccionó para el estudio la mezcla de herbicidas glifosato + 2,4-D. Se determinaron las condiciones experimentales que permiten alcanzar la máxima velocidad global de degradación de la mezcla de herbicidas: pH inicial 10 y concentraciones iniciales de H_2O_2 entre 164 a 400 mg L^{-1} . Dado que ambos herbicidas presentan estructuras químicas diferentes, su reactividad química frente a los radicales hidroxilos también resultó diferente. Se obtuvo una degradación completa del 2,4-D al cabo de 2 horas de reacción mientras que el glifosato se degradó un 85 % a las 6 horas de tratamiento. Esta degradación fue acompañada por un 76 % de remoción de COT y un 87 % de remoción de DQO. Además se pudieron identificar algunos intermediarios de reacción para el caso del 2,4-D como 2,4-DCP, ácido glicólico, ácido oxálico y ácido acético. Para el caso del glifosato, la degradación fue también observada y seguida por la formación de fosfato. Además para evaluar la efectividad del tratamiento se realizaron ensayos de toxicidad empleando la bacteria *Vibrio fischeri*, los cuales revelaron que al final del proceso la mezcla de herbicidas tratada mostró una toxicidad muy baja (~10% de inhibición) evidenciando la capacidad del proceso UV/ H_2O_2 para disminuir la toxicidad de la solución tratada.

Luego se realizó el modelado cinético de esta mezcla de herbicidas. Se plantearon dos modelos cinéticos: el modelo A y el modelo B. El modelo A incluyó un esquema de reacción basado en 7 etapas. Primeramente se planteó un modelo A simplificado teniendo en cuenta sólo dos etapas de fotólisis del H_2O_2 (el mismo modelo que fue aplicado para la mezcla de compuestos simples) y luego un modelo A completo considerando más etapas de fotólisis del H_2O_2 del esquema de reacción. En ambas versiones del modelo A (simplificado y completo) no se logró representar adecuadamente la degradación de H_2O_2 . Por este motivo, se planteó un modelo más completo, el modelo B, el cual incluyó 14 etapas de reacción que consideraron además de todas las reacciones de fotólisis y de degradación de ambos herbicidas, los equilibrios químicos correspondientes. El modelo propuesto

involucró la estimación de dos constantes cinéticas (k_{13} y k_{14}) y permitió predecir con un grado razonable de exactitud la evolución de las concentraciones de glifosato, 2,4-D y peróxido de hidrógeno en el tiempo bajo diferentes condiciones experimentales.

El modelo propuesto permite predecir satisfactoriamente tanto la velocidad de degradación del glifosato como la del 2,4-D a pesar de presentar comportamientos muy disímiles y de ser la velocidad de degradación del 2,4-D mucho mayor a la del glifosato. Es importante aclarar que el modelo desarrollado es intrínseco, es decir, independiente del recinto donde se lleva a cabo la reacción y que incluyó la evaluación del campo radiante dentro del reactor. Los resultados en esta etapa del trabajo de tesis, proveen constantes cinéticas de reacción intrínsecas para propósitos de diseño y optimización de reactores. Esto es de gran importancia ya que permitirá realizar el diseño de reactores fotoquímicos y llevar a cabo cambio de escalas necesarios para ejecutar aplicaciones a casos de tratamientos de efluentes reales.

Posteriormente se realizó la aplicación del modelo cinético desarrollado para la mezcla de glifosato + 2,4-D a una nueva mezcla de herbicidas: glifosato + dicamba, también muy utilizada en Argentina. Se propuso el esquema de reacción desarrollado previamente y se estimó, en este caso, la constante cinética (k_{14}), ya que las experiencias fueron llevadas a cabo en las mismas condiciones experimentales que para la mezcla de glifosato + 2,4-D (pH inicial = 10). El modelo presentó una buena correlación entre los datos experimentales y las simulaciones teóricas de la evolución de las concentraciones de glifosato, dicamba y H_2O_2 .

Por lo tanto, se comprobó que el modelo cinético desarrollado para la mezcla de glifosato y 2,4-D puede ser aplicado a otras mezclas de contaminantes estimando las constantes cinéticas correspondientes en cada caso particular. El desarrollo de este modelo cinético para la degradación de mezclas de compuestos constituye una contribución sustancial de este trabajo de tesis ya que, se espera que aplicando esta metodología se puedan evaluar otras mezclas de glifosato o de otros pesticidas.

Perspectivas futuras

Dado que la contaminación de los cuerpos de agua dulce, generada por productos de uso agropecuarios como los herbicidas, es una de las problemáticas más acuciantes para el normal desarrollo de las actividades productivas de Argentina y de gran parte del mundo en un futuro se pretende poder llegar a realizar ensayos con diferentes mezclas de formulados comerciales con la finalidad de aplicar esta tecnología para la descontaminación de recipientes y/o sitios contaminados. Además se pretende incorporar ensayos para evaluar la toxicidad de las mezclas tratadas con el uso de especies de relevancia regional de diferente nivel trófico como microalgas, microcrustáceos y anfibios expuestos a mezclas de agroquímicos de uso habitual en la Provincia de Santa Fe.

Otra de las propuestas para investigaciones futuras es evaluar la influencia de los constituyentes naturales presentes en aguas reales (alcalinidad, materia orgánica, dureza, etc.) sobre la eficiencia del proceso UV/H₂O₂. Los constituyentes naturales del agua tales como la materia orgánica (ácidos húmicos y fúlvicos) y las sales inorgánicas, específicamente carbonatos y bicarbonatos, pueden afectar el proceso de fotodegradación provocando una disminución en la oxidación de los contaminantes. Por lo tanto el estudio aplicado a la degradación de mezclas de herbicidas, permitirá mejorar la eficiencia y definir mejor los detalles de la tecnología del proceso.

Es importante destacar que parte de los resultados de esta tesis posibilitaron concretar un trabajo de transferencia tecnológica a partir de la formalización de un convenio con la Municipalidad de Rafaela (Provincia de Santa Fe). Este primer convenio posibilitó la realización de ensayos a escala piloto y actualmente junto a un equipo se está trabajando en el diseño del proceso de descontaminación del agua de lavado de los bidones de agroquímicos que se implementará en la planta de reciclado de envases que está en construcción en Rafaela. Este proyecto constituye un “Plan Piloto de Gestión y Tratamiento de Envases de Agroquímicos” y es el paso inicial para abordar, de manera segura, la problemática de los envases de agroquímicos que en la actualidad no cuentan con una disposición final adecuada, considerando que los mismo son residuos peligrosos. Está impulsado por la Secretaría de Desarrollo Sustentable de la Nación y pretende ser un insumo para posteriormente ser aplicado en otras regiones del país.

Es de destacar que participan desde el inicio del proyecto más de veinte instituciones como la Municipalidad de Rafaela, la Sociedad Rural de Rafaela, INTA, INTI, CIAFA, CASAFE, etc.

APÉNDICE

A.1 Propiedades fisicoquímicas de los compuestos estudiados

Tabla A.1. Propiedades fisicoquímicas del DCA

ÁCIDO DICLOROACÉTICO	
Fórmula Molecular	CHCl ₂ COOH
Peso Fórmula	128,95 g/mol
Densidad	1,560 g/ml
Punto de Fusión	9,7 °C (-4°C)
Punto de Ebullición	194,4 °C
Solubilidad en agua	Infinita
Acidez (pK _a)	1,29

Fuente: Perry, Manual del Ingeniero Químico.

Tabla A.2. Propiedades fisicoquímicas del FA

ÁCIDO FÓRMICO	
Fórmula Molecular	HCOOH
Peso Fórmula	46,03 g/mol
Densidad	1,220 g/ml
Punto de Fusión	8,6°C
Punto de Ebullición	100,8 °C
Solubilidad en agua	Infinita
Acidez (pK _a)	3,75

Fuente: Perry, Manual del Ingeniero Químico.

Tabla A.3. Propiedades fisicoquímicas del glifosato

Propiedad	
Fórmula química del principio activo	C ₃ H ₈ NO ₅ P
Peso molecular del principio activo	169,09 g/mol
Punto de Fusión	184,5°C
Punto de ebullición	187°C
Densidad	1,704 g/ml
Solubilidad	10500 mg L ⁻¹
Constante de la Ley de Henry	$5,36 \times 10^{-15}$ atm·m ³ /mol (25°C)
Constantes de disociación	pK _{a1} = 2,0 pK _{a2} = 2,6; pK _{a3} = 5,6; pK _{a4} = 10,6
Tiempo de vida media en días	Foliar: entre 1,6-26,6. En suelo entre 20 y 60. En agua: entre 3,5 y 70: En aire: estimado 5

Fuente: Informe acerca del grado de toxicidad del glifosato, UNL.

Tabla A.4. Propiedades fisicoquímicas del 2,4-D

Propiedad	
Fórmula química del principio activo	$C_8H_6Cl_2O_3$
Peso molecular del principio activo	221,04 g/mol
Punto de Fusión	138 °C
Punto de Ebullición	160 °C
Densidad	1,42 g/ml
Solubilidad	900 mg L ⁻¹
Constante de la Ley de Henry	$8m^6 \times 10^{-6}$ atm-m ³ /mol (25°C)
Constantes de disociación	pKa = 2,64 - 3,31 (25°C)
Tiempo de vida media en días	En agua entre: 20 a 50 días En suelo entre 7 a 40 días

Fuente: Instituto Nacional de Ecología y Cambio climático.

<http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/busquedas.html>

A.2 Corridas experimentales de la mezcla de contaminantes simples (DCA + FA)

Tabla A.5. Corridas experimentales de la mezcla de contaminantes simples

(DCA + FA)

Nº Corrida	C ⁰ inicial DCA mg L ⁻¹	C ⁰ inicial FA mg L ⁻¹	C ⁰ inicial H ₂ O ₂ mg L ⁻¹	Relación Molar	pH inicial
1 ^(*)	55	55	0	0	3,5
2 ^(**)	55	55	200,5	4	3,5
3	55	55	32,9	0,5	3,5
4	55	55	53,7	1	3,5
5	55	55	117,0	2	3,5
6	55	55	208,4	4	3,5
7	55	55	349,3	6	3,5
8	55	55	437,5	8	3,5
9	55	55	560,1	10	3,5
10	55	55	809,7	15	3,5
11	55	55	1093,5	20	3,5
12	55	25	129,7	4	3,5
13	25	55	143,8	4	3,5
14 ^(***)	55	55	208,5	4	3,5

(*) sin H₂O₂ (**) sin radiación UV (***) Lámpara 15W

A.3 Reactivos utilizados en las experiencias

Se utilizaron los siguientes reactivos para el estudio de degradación de DCA+ FA:

- Ácido Dicloroacético (DCA) (Merck, p.a., > 98%)
- Ácido Fórmico (FA) (Merck, 98-100%)
- Cloruro de Potasio (Merck, p.a., > 99%)
- Bicarbonato de sodio (Cicarelli p.a., 99,7%).
- Carbonato de sodio (Cicarelli p.a., 99,5%).

Para el estudio de glifosato + 2,4-D se utilizó:

- Glifosato (AccuStandard) como patrón cromatográfico
- Glifosato 95% (Red Surcos) para las corridas experimentales
- Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)(Sigma-Aldrich, 98 %)
- Ácido glicólico (Merck, solución al 70 % en agua)
- Ácido Acético (Anedra, p.a.)
- 2,4-Diclorofenol (2,4-DCP) (Aldrich)
- Ácido Oxálico (Sigma- Aldrich)
- Fosfato de Sodio (Carlo-Erba)

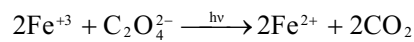
Se utilizó en todas las experiencias:

- Peróxido de Hidrógeno (Cicarelli p.a., 30% p/v)
- Catalasa de Hígado Bovino (Fluka 170 U/mg, 1 unidad descompone 1 μ mol H₂O₂/min. a pH 7,0 a 25°C).
- Agua destilada

A.4 Actinometría

Esta técnica se utiliza para conocer la cantidad de radiación que incide sobre las ventanas del reactor. Con ello se puede obtener el valor del flujo de radiación que ingresa al reactor.

En este trabajo se emplea como actinómetro ferrioxalato de potasio, $K_3Fe(C_2O_4)_3$ 0,02 M. El principio de la técnica es el siguiente: los fotones provocan la reacción fotoquímica de reducción del férrico a ferroso y la oxidación del oxalato a dióxido de carbono tal como se muestra en la siguiente reacción:



El ferroso producido forma un complejo con la fenantrolina que se cuantifica espectrofotométricamente a 510 nm (Murov *et al.*, 1993). Para baja conversión de reactante (Fe^{+3}), la pendiente de la recta que resulta de graficar los datos experimentales de la concentración de ferroso ($C_{Fe^{+2}}$) versus el tiempo de reacción (t), es el dato que se necesita para incorporarlo al modelo de interpretación que se explica detalladamente a continuación.

Como la reacción actinométrica se lleva a cabo en un reactor discontinuo con reciclo perfectamente mezclado, y además, se trata de una reacción en fase homogénea, la ecuación general que representa el balance de materia es (Zalazar *et al.*, 2007a):

$$\langle R_{\lambda}^{Act.}(x,t) \rangle_{L_R} = \frac{V_T}{V_R} \frac{dC_{Fe^{2+}}(t)}{dt} \Big|_{Tanque} \quad (A.1)$$

Donde

- $\langle R_{\lambda}^{Act.}(x,t) \rangle_{L_R}$ es la velocidad de reacción del actinómetro promediada en la longitud del reactor L_R ,
- V_T es el volumen total del sistema
- V_R es el volumen del reactor

Para el actinómetro la velocidad de reacción está dada por:

$$\langle R_{\lambda}^{\text{Act.}}(x,t) \rangle_{L_R} = \Phi_{\lambda}^{\text{Act}} \langle e_{P,\lambda}^a |_{\text{Act}} \rangle_{L_R} \quad (\text{A.2})$$

Donde:

- $\Phi_{\lambda}^{\text{Act}}$ es el rendimiento cuántico global para la reacción actinométrica a la longitud de onda λ
- $\Phi_{\lambda}^{\text{Act}} = 1,25 \text{ mol/Einstein}$
- $\langle e_{P,\lambda}^a |_{\text{Act}} \rangle_{L_R}$ es la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA) promediada en la longitud del reactor.

En el reactor utilizado, para bajas conversiones del reactante, la gráfica de (Fe^{+2}) vs. tiempo es una línea recta cuya pendiente a $t \rightarrow 0$ es:

$$\left. \frac{dC_{\text{Fe}^{2+}}(t)}{dt} \right|_{\text{Tanque}} = \lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{C_{\text{Fe}^{2+}}(t) - C_{\text{Fe}^{2+}}(t_0)}{t - t_0} \right) \quad (\text{A.3})$$

En este caso, hay una especie que activa la reacción (Fe^{3+}) y si se considera que el campo radiante puede ser modelado como unidimensional, la LVRPA promediada en la longitud del reactor es (Zalazar *et al.*, 2007a):

$$\langle e_{P,\lambda}^a |_{\text{Act}} \rangle_{L_R} = \frac{2 E_{P,0,W} (\kappa_{\lambda,\text{Fe}^{3+}})}{L_R [\kappa_{\lambda,\text{Fe}^{3+}}(t) + \kappa_{\text{Fe}^{2+}}(t)]} \left\{ 1 - \exp \left[- \left[\kappa_{\lambda,\text{Fe}^{3+}}(t) + \kappa_{\lambda,\text{Fe}^{2+}}(t) \right] L_R \right] \right\} \quad (\text{A.4})$$

Donde κ es el coeficiente de absorción volumétrico de las especies absorbentes ($\kappa = \alpha C$). Con las ecuaciones (A.1) a (A.4) y considerando que inicialmente: (a) $\kappa_{\text{Fe}^{2+}}(t \rightarrow 0) \cong 0$ y (b) a 253,7 nm para $t \rightarrow 0$, $\kappa_{\text{Fe}^{3+}}$ es muy grande, es posible llegar a:

$$G_{W,\lambda} = \lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{C_{\text{Fe}^{2+}}(t) - C_{\text{Fe}^{2+}}(t_0)}{t - t_0} \right) \frac{V_T}{A_R \Phi^{\text{act}}} \quad (\text{A.5})$$

En la ecuación (A.5), A_R es el área total de entrada de la radiación (la suma de las áreas correspondiente a las dos ventanas).

Para las corridas actinométricas se emplearon 3 L de la solución actinométrica de $K_3Fe(C_2O_4)_3$ 0,02 M y las experiencias fueron realizadas con ambas lámparas encendidas en todos los casos. De esta expresión es posible calcular la radiación incidente G_W .

Se realizaron tres actinometrías, la primera utilizando la lámpara de 40 W y para la segunda y tercera actinometría se interpusieron dos filtros diferentes entre las lámparas y las ventanas de cuarzo del reactor. Todas ellas se llevaron a cabo durante un período de 30 minutos y el muestreo se realizó cada 5 minutos. Para la cuarta actinometría se utilizaron lámparas Phillips de 15 W.

Finalmente, se efectuó la reacción colorimétrica para determinar la concentración del ión ferroso producido. Para lo cual, a 10 ml de muestra se le adicionan 20 ml de fenantrolina al 0,2 % y 5 ml de buffer de acetato de sodio. Luego de 30 minutos, se leyó en espectrofotómetro a $\lambda = 510$ nm. También se realizó un blanco de reactivos.

De las pendientes de las rectas, de acuerdo a la ecuación (A.5) se obtienen los valores de radiación incidente sobre las ventanas del reactor, G_W (Tabla A.6).

Tabla A.6. Radiación incidente.

Lámparas UV	Radiación incidente (G_W) $\times 10^9$ (Einstein $cm^{-2} s^{-1}$)
Heraeus 40 W (100 %)	23,3
Heraeus 40 W (18 %) (con filtro)	4,1
Heraeus 40 W (43 %) (con filtro)	9,8
Philips TUV 15 W	10,4

Como se mencionó previamente, el cálculo de la radiación incidente permite conocer la cantidad de radiación que llega a la ventana del reactor y además es la condición de contorno para poder integrar la Ecuación de Transferencia Radiativa en los reactores fotoquímicos (Modelado del campo radiante dentro del reactor).

A.5 Curvas de calibrado para la medición de DCA, FA y cloruro

Las soluciones madre se prepararon pesando en balanza analítica (Shimadzu - AW220) las masas de DCA, FA y Cloruro de Potasio las cuales se diluyeron en matraces de 500 ml empleando agua destilada. A partir de estas soluciones se prepararon 6 puntos para realizar la curva de calibrado de manera de cubrir un rango de 10,6 – 63,7 mg L⁻¹ para el DCA, 10,4 - 62,1 mg L⁻¹ para el FA y de 6,8 - 40,8 mg L⁻¹ para el Cloruro. Todas las diluciones se efectuaron en matraces de 50 ml usando agua destilada.

Curva de calibrado para DCA

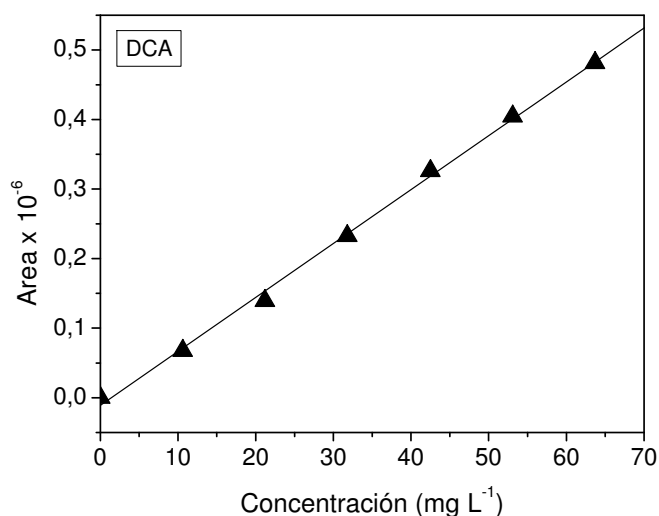


Figura A.1. Curva de calibrado para DCA

Tabla A.7. Datos de la Curva de calibrado de DCA

<i>Curva de calibrado</i>	
Coefficiente R ²	0,9973
Pendiente (L mg ⁻¹)	7752
Ordenada al origen	-11071
Error típico	9294
Límite de detección (mg L ⁻¹)	3,6

El límite de detección fue calculado como $(y_b + 3s_b)$, donde y_b es la señal del blanco y s_b es la desviación estándar de la señal del blanco. Se utiliza como señal de blanco la ordenada al origen ya que debería ser una estimación más exacta del valor de

la señal del blanco que el simple valor de dicha medida. Por otro lado, se utiliza el error típico como desviación estándar del blanco porque una de las hipótesis del modelo es que los residuos se distribuyen normalmente y su magnitud es independiente del valor de y , y por lo tanto, no debe diferir significativamente de la desviación estándar del blanco (Miller y Miller, 1988).

Curva de calibrado para FA

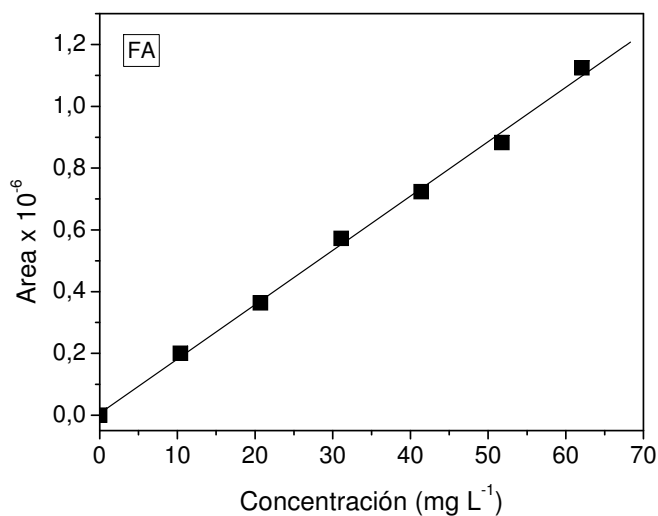


Figura A.2. Curva de calibrado para FA

Tabla A.8. Datos de la Curva de calibrado de FA

<i>Curva de calibrado</i>	
Coefficiente R^2	0,9967
Pendiente (L mg ⁻¹)	17586
Ordenada al origen	6012
Error típico	22491
Limite de detección (mg L ⁻¹)	3,8

Curva de calibrado para cloruro

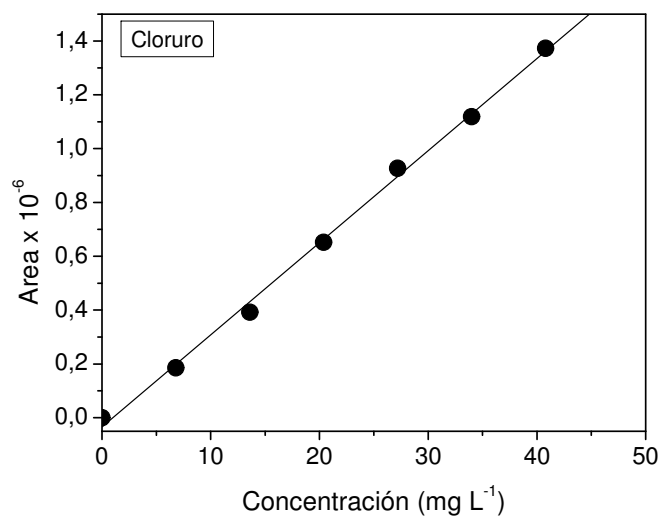


Figura A.3. Curva de calibrado para Cloruro

Tabla A.9. Datos de la Curva de calibrado de Cloruro

<i>Curva de calibrado</i>	
Coefficiente R ²	0,9959
Pendiente (L mg ⁻¹)	34319
Ordenada al origen	-37321
Error típico	32244
Limite de detección (mg L ⁻¹)	2,8

A.6 Determinación de la concentración de H₂O₂

La concentración de peróxido de hidrógeno se determinó por espectrofotometría a 350 nm de acuerdo a Allen *et al.* (1952) utilizando un espectrofotómetro UV-VISIBLE CARY 100 Bio. Se prepararon los siguientes reactivos:

- Solución A: conteniendo 2 g de NaOH, 66 g de KI, 0,2 g de (NH₄)₆ Mo₇O₂₄.H₂O en 1000 ml de agua destilada
- Solución B: 20 g de Ftalato Ácido de Potasio en 1000 ml de agua destilada.

La determinación se basa en una técnica yodométrica, la cual permite de manera indirecta conocer la concentración de peróxido de hidrógeno a partir de la cuantificación de yodo liberado. El peróxido de hidrógeno reacciona con los iones yoduro en medio ácido (dado por el Ftalato Ácido de Potasio), en presencia del catalizador molibdato según la reacción:



Para determinar el valor del coeficiente de absorptividad correspondiente se construyó un gráfico de Absorbancia vs. Concentración de H₂O₂.

Para la construcción de la curva se preparó una solución madre de 510 mg L⁻¹ a partir de una solución de peróxido de hidrógeno al 30 % v/v. A partir de esta solución madre, se realizaron diluciones utilizando matraces de 100 ml a fin de obtener las siguientes concentraciones: 10,2; 25,5; 35,7; 51 y 76,5 mg L⁻¹. Luego en matraces de 50 ml se midió 1 ml de las diluciones realizadas y se incorporaron 25 ml de la mezcla de los reactivos A + B, llevando a volumen con agua destilada. Se midió la coloración a 350 nm.

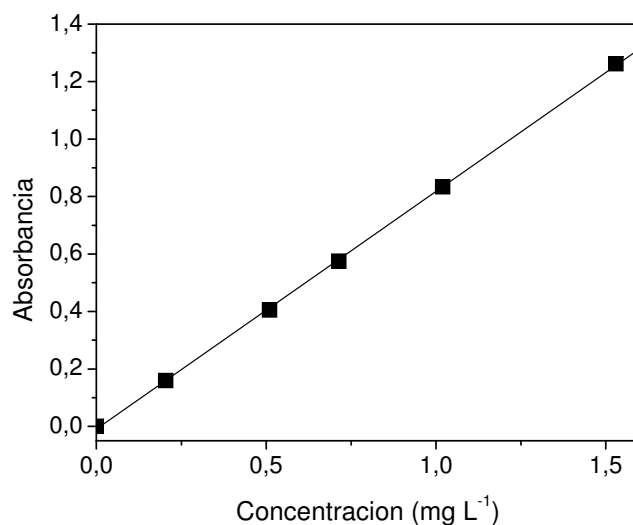


Figura A.4. Curva de calibrado para peróxido de hidrógeno

Tabla A.10. Datos de la Curva de calibrado de H₂O₂

<i>Curva de calibrado</i>	
Coefficiente R ²	0,9998
Pendiente (L mg ⁻¹)	0,8269
Ordenada al origen	-0,0091
Error típico	0,0074
Límite de detección (mg L ⁻¹)	1,5

A partir de la gráfica se obtuvo la siguiente ecuación:

$$A = 0,8269 \times C_{\text{H}_2\text{O}_2} - 0,0091 \quad (\text{A.6})$$

donde A es Absorbancia y C_{H₂O₂} es la concentración de peróxido de hidrógeno

De acuerdo con la Ley de Beer:

$$A = a_\lambda \times b \times C \quad (\text{A.7})$$

Donde: A es la absorbancia de la muestra, a_λ es el coeficiente de absorción a la longitud de onda λ, b es el paso óptico de la celda y C la concentración de peróxido de hidrógeno.

La pendiente de la curva representa el producto del coeficiente de absorción por el paso óptico, es decir, la pendiente es el producto $a_{\lambda} \times b$. En este caso el paso óptico fue de 1 cm, con lo cual el valor de dicho coeficiente está representado directamente por el valor de la pendiente obtenida de la gráfica de la absorbancia en función de la concentración de H_2O_2 , es decir, 0,8269 L /mg cm.

A.7 Medición de COT

Para determinar el grado de mineralización de los contaminantes se utiliza un analizador específico que realiza mediciones de Carbono Total (CT) y de Carbono Inorgánico (CI). El COT se obtiene por diferencia entre el CT y el CI.

El método de medición se basa en la combustión de las muestras a altas temperaturas (600 - 800°C) utilizando un tubo cargado con un catalizador de platino soportado sobre bolas de alúmina, y el posterior análisis del gas resultante (CO₂) mediante un detector de infrarrojo (IR). Se genera un pico, debido a la señal del detector infrarrojo, cuya área es proporcional a la concentración de CT. Para las mediciones de CI el sistema añade ácido fosfórico (al 25%) en forma automática a las muestras y las purga con aire de alta pureza (gas carrier). De esta manera, al disminuir el pH y burbujear aire se genera CO₂ a partir de carbonatos y bicarbonatos, el cual es arrastrado por el aire al detector de IR, generándose un pico cuya área es proporcional a la concentración de CI.

En la Tabla A.11 se pueden observar las características más importantes del equipo

El procesamiento de los datos, está totalmente automatizado por lo que se preseleccionan tres curvas de calibrado para la medición de CT (rango 10-50 mg L⁻¹) y tres curvas para la medición de CI (rango 5-20 mg L⁻¹), y el equipo durante el análisis selecciona automáticamente la curva correspondiente y calcula por diferencia entre el CT y CI medidos, el COT en mg L⁻¹.

Tabla A.11 Características del equipo analizador de COT

Marca y modelo	SHIMADZU-TOC-5000A
Medición	CT, CI, COT (CT-CI)
Método	Combustión/análisis del gas por infrarrojo no dispersivo
Temperatura de combustión	680°C
Rango	4 ppb a 4000 mg L ⁻¹ para COT/ 4 ppb a 5000 mg L ⁻¹ para CI
Introducción de muestra	Con inyector automático
Volumen de inyección de muestra	0-2000µl (con jeringa de 2500µl) / 4-250µl (con jeringa de 250µl)
Gas carrier	Aire de alta pureza de cilindro
Presión	Aprox. 6 kgf/cm ²
Caudal	150 ml min ⁻¹

A.8 Desarrollo del programa de optimización para la obtención de las constantes cinéticas

Para poder realizar la estimación de las constantes cinéticas se realizó un programa de optimización utilizando Digital Visual Fortran 6.1.

El programa de optimización se basa en un procedimiento de regresión de mínimos cuadrados no lineal. El método de mínimos cuadrados comprende un grupo de procedimientos numéricos que se utilizan para evaluar los valores óptimos de las constantes para los datos experimentales. En general el método consiste en un algoritmo que usa una aproximación inicial de las constantes para generar una mejor aproximación. Esta mejor respuesta luego se utiliza como aproximación inicial en la siguiente iteración para originar una mejor aproximación aún. Este proceso se continúa hasta que la aproximación converge en un set estable de respuestas.

Existen numerosos algoritmos numéricos que pueden ser utilizados para encontrar el set de parámetros que satisfaga el criterio de mínimos cuadrados. El más común utilizado para problemas no lineales es el método de Marquardt, derivado del método de Gauss-Newton. En el presente trabajo, el algoritmo de optimización utilizado fue el algoritmo Levenberg-Marquardt, el cual es un algoritmo iterativo de optimización en el que el método de iteración presenta una ligera modificación sobre el método tradicional de Newton.

Para usar el algoritmo de Levenberg- Marquardt en la minimización de una función solo es necesario dar una rutina que calcule la función a minimizar, un vector de observaciones o valores deseados de la función y una estimación inicial. El cálculo de la matriz jacobiana se puede llevar a cabo de forma tanto numérica como dando una función que la calcule.

El programa se armó empleando las siguientes rutinas matemáticas de la biblioteca IMSL del programa Visual Fortran.

- **BCLSF:** resuelve un problema de mínimos cuadrados no lineales usando el algoritmo Levenberg-Marquardt y un jacobiano de diferencias finitas. Usa como principales argumentos: una subrutina para evaluar la función a ser minimizada (FCN), el número de funciones (M), el número de variables (N), un vector de longitud N que contiene la estimación inicial (XGUESS), vectores con límites superiores e inferiores para las variables (XUB y XLB), un vector con la solución aproximada (X), un vector de longitud M que contiene los residuos de

la solución aproximada (FVEC), una matriz de $N \times M$ que contiene el jacobiano aproximado de diferencias finitas, etc.

- **ROSBCK:** es una subrutina que utiliza como argumento la función a ser minimizada.
- **IVPRK:** esta rutina permite resolver ecuaciones diferenciales ordinarias utilizando el método de Runge-Kutta.

Para el caso de los modelos A completo y B desarrollados en el capítulo 4, se realizó un bloque de Newton-Rawson para resolver las ecuaciones algebraicas que surgen de aplicar la hipótesis de MEE a las ecuaciones de velocidad de reacción de los radicales hidroxilos e hidroperoxilos.

Estimación del intervalo de confianza

La determinación del intervalo de confianza (IC) es una medida de la precisión (reproducibilidad) de los parámetros estimados.

Existen varios métodos para evaluar los IC de las constantes cinéticas determinadas.

En este trabajo los intervalos de confianza se calcularon evaluando el jacobiano en los valores óptimos de los parámetros para computar una matriz de covarianza aproximada para fitear los parámetros con un 95% de nivel de confianza.

Se utilizaron las subrutinas LFTRGNEW y LINRGNEW del programa Visual Fortran para calcular la inversa de la matriz armada a partir del jacobiano y su determinante. Con esto fue luego posible el cálculo de los IC para las constantes cinéticas determinadas.

A.9 Corridas experimentales realizadas para la mezcla de glifosato + 2,4-D

Tabla A.12. Corridas experimentales realizadas para la mezcla de glifosato + 2,4-D

Nº Corrida	C ⁰ inicial 2,4-D mg L ⁻¹	C ⁰ inicial Glifosato mg L ⁻¹	Relación Molar Teórica	Concentración inicial de H ₂ O ₂ mg L ⁻¹	pH inicial
1	30	30	r = 4	153,1	3,5
2	30	30	r = 4	164,3	7
3	30	30	r = 4	154,1	10
4 ^(*)	30	30	r = 0	-----	10
5 ^(**)	30	30	r = 4	150	10
6	30	30	r = 0,5	23,2	10
7	30	30	r = 1	42,9	10
8	30	30	r = 2	75,8	10
9	30	30	r = 4	164,6	10
10	30	30	r = 10	395,4	10
11	39	30	r = 15	621,8	10
12	30	30	r = 20	855,2	10
13	30	-----	r = 4	159,6	10
14	-----	30	r = 4	165,3	10
15	15	15	r = 4	190,7	10
16	60	60	r = 4	177,8	10
17	15	30	r = 4	153,9	10
18 ^(***)	30	30	r = 4	150,2	10
19 ^(****)	30	30	r = 4	210,5	10

(*) sin H₂O₂ (**) sin radiación UV (***) con filtro (43%) (****) con filtro (18%)

A.10 Curvas de calibrado para la medición de glifosato y 2,4-D

Para la construcción de la curva para glifosato, se utilizó una solución madre de 500 mg L^{-1} que se obtuvo disolviendo glifosato (AccuStandard p.a.) en agua ultrapura. Posteriormente, se realizaron diluciones obteniendo patrones de 5, 10, 20, 30 y 50 mg L^{-1} de glifosato. Se inyectó cada punto por triplicado y se graficó el Área promedio vs. concentración (mg L^{-1}).

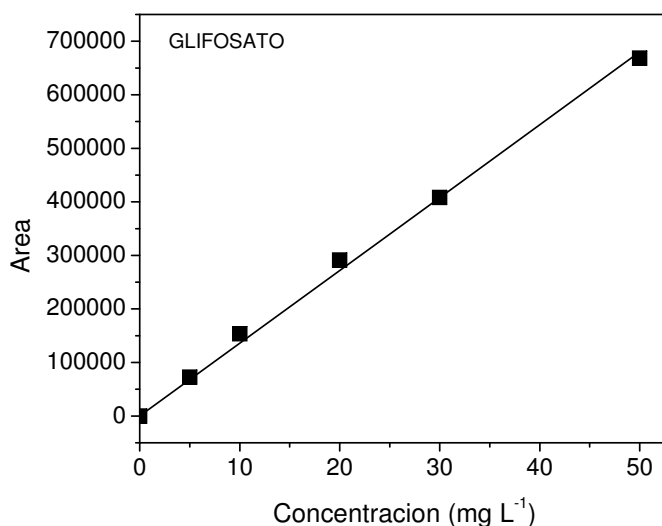


Figura A.5. Curva de calibrado para glifosato

Tabla A.13. Datos de la Curva de calibrado de glifosato

<i>Curva de calibrado</i>	
Coefficiente R^2	0,9983
Pendiente (L mg^{-1})	13269
Ordenada al origen	11260
Error típico	11220
Límite de detección (mg L^{-1})	2,54

Para la construcción de la curva de 2,4-D, se utilizó una solución madre de 500 mg L^{-1} que se obtuvo disolviendo 2,4-D (Sigma Aldrich p.a.) en agua ultrapura. Posteriormente, se realizaron diluciones obteniendo patrones de 5, 10, 20, 30 y 50 mg L^{-1} de 2,4-D. Se inyectó cada punto por triplicado y se graficó el Área promedio vs. concentración (mg L^{-1}).

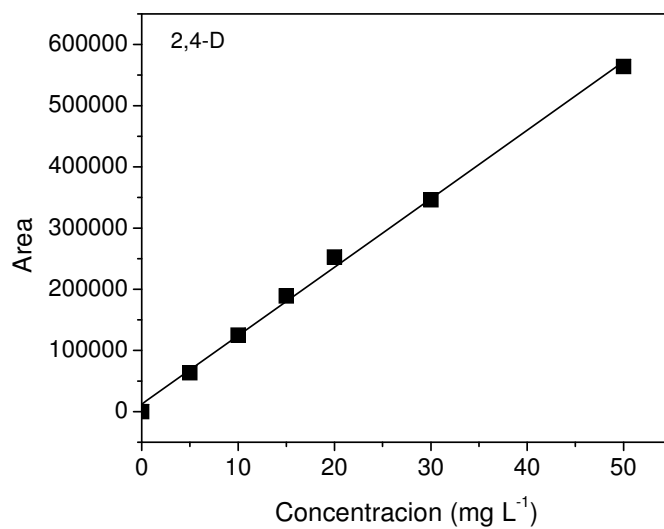


Figura A.6. Curva de calibrado para 2,4-D

Tabla A.14. Datos de la Curva de calibrado de 2,4-D

<i>Curva de calibrado</i>	
Coeficiente R ²	0,9973
Pendiente (L mg ⁻¹)	11194
Ordenada al origen	12162
Error típico	10394
Límite de detección (mg L ⁻¹)	2,93

A.11 Curva de calibrado para la determinación de Demanda Química de Oxígeno

La demanda química de oxígeno (DQO) se define como la cantidad de un oxidante específico que reacciona con la muestra bajo condiciones controladas. La cantidad de oxidante consumido se expresa en términos de su equivalencia en oxígeno. Por sus propiedades químicas, el dicromato es el oxidante utilizado. Cuando una muestra es digerida, el ión dicromato oxida la materia orgánica presente en la muestra. Esto resulta en un cambio del cromo en estado hexavalente (Cr^{+6}) a un estado trivalente (Cr^{+3}). Ambas especies crómicas son coloreadas y absorben en la región visible del espectro. El ión dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) absorbe fuertemente en la región de los 400 nm, donde el ión crómico (Cr^{+3}) absorbe mucho menos. El ión Cr^{+3} absorbe fuertemente en la región de los 600 nm, donde el ión dicromato tiene una absorción cercana a cero.

En una solución 9 M de ácido sulfúrico los coeficientes de absorción molar aproximados para estas especies son:

- Cr^{+3} 50 $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 604 nm y 25 L/mol cm a 426 nm
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ 380 $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 444 nm.

Para valores de DQO entre 100 y 900 mg L^{-1} se determina el incremento de Cr^{+3} a los 600 nm. Los valores altos pueden determinarse por dilución de la muestra. Para valores de 90 mg L^{-1} o menos se determina la disminución de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ a 420 nm. La correspondiente generación de Cr^{+3} ocasiona un incremento pequeño en la absorción a 420 nm, pero esto es compensado por el procedimiento de calibración.

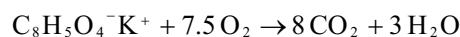
Se realizó la determinación de la demanda química de oxígeno empleando el método 8000, rango 3 a 150 mg L^{-1} (HACH) aceptado por la USEPA.

Se utilizaron los siguientes materiales:

- Tubos de digestión: tubos HACH comerciales de 16 × 100 mm cuya capacidad es de 10 ml y permiten medir DQO en un rango de 3-150 mg L^{-1} .
- Reactor para DQO o Bloque digestor para operar a 150 ± 2 °C
- Espectrofotómetro para leer a 600 o 420 nm con un adaptador porta cubeta para los tubos HACH de 16 x 100 mm.

El reactivo empleado para preparar el patrón para la curva de calibrado fue el Ftalato Ácido de Potasio (KHP).

La reacción de oxidación del KHP es:



Por lo que una solución de 850 mg L⁻¹ de Ftalato Ácido de Potasio requiere 1000 mg L⁻¹ de O₂ para su oxidación (esto es, la DQO de 850 mg L⁻¹ de KHP es 1000 mg L⁻¹). El KHP se molió ligeramente y luego se secó hasta temperatura constante a 110 °C. Se pesaron 424 mg, se disolvieron en agua destilada y se diluyó en un matraz de 1000 ml. La solución patrón obtenida tiene una concentración de 424 mg L⁻¹ lo que equivale a 498,82 mg L⁻¹ de DQO. Luego se realizaron diluciones del patrón de KHP, preparando cinco puntos por triplicado de manera de cubrir todo el rango de concentraciones. Se adicionó 2 ml de cada patrón a los tubos. Para el blanco de la curva se utilizaron 2 ml de agua destilada. Se taparon los tubos y se los invirtió cuidadosamente para mezclarlos completamente. Se colocaron los tubos en el bloque digestor precalentado a 150°C y se digirieron las muestras por 2 horas. Luego se dejó enfriar a temperatura ambiente colocando los tubos en una gradilla para evitar la formación de precipitado. Se realizó la lectura de absorbancia a 420 nm utilizando agua destilada como solución de referencia.

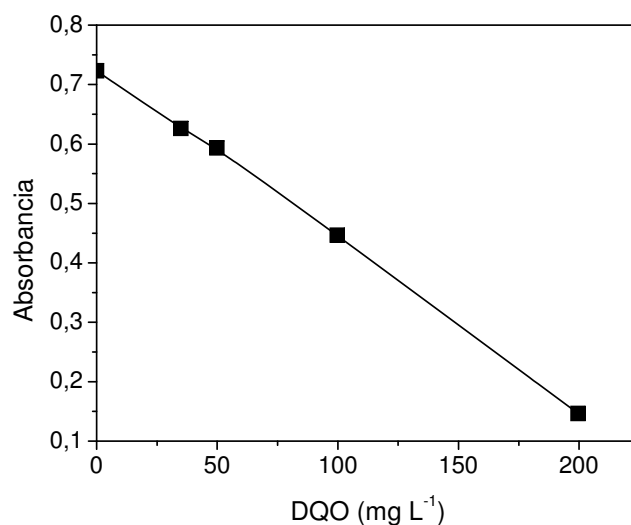


Figura A.7. Curva de calibrado para medición de DQO

Tabla A.15. Datos de la Curva de calibrado para DQO

<i>Curva de calibrado</i>	
Coefficiente R ²	0,9991
Pendiente (L mg ⁻¹)	-0,0029
Ordenada al origen	0,7302
Error típico	0,0077
Límite de detección (mg L ⁻¹)	8,0

La ecuación que ajusta la recta es:

$$\text{Absorbancia} = 0,7302 - 0,0029 \times \text{DQO (mg L}^{-1}\text{)} \quad (\text{A.9})$$

A.12 Determinación de intermediarios, productos finales de reacción y COT

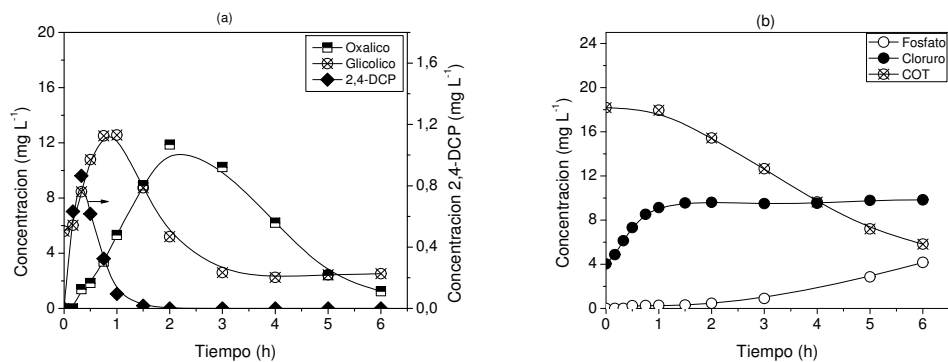


Figura A.8 Evolución temporal de intermediarios (a) y productos finales y COT (b)

$$C^0_{\text{Glifosato}} = 30 \text{ mg L}^{-1}; C^0_{2,4\text{-D}} = 30 \text{ mg L}^{-1}; \text{pH inicial} = 3,5; r = 4$$

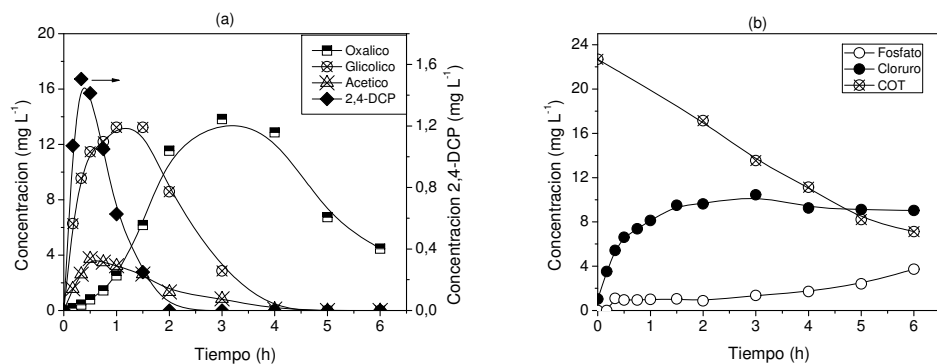


Figura A.9 Evolución temporal de intermediarios (a) y productos finales y COT (b)

$$C^0_{\text{Glifosato}} = 30 \text{ mg L}^{-1}; C^0_{2,4\text{-D}} = 30 \text{ mg L}^{-1}; \text{pH inicial} = 7; r = 4$$

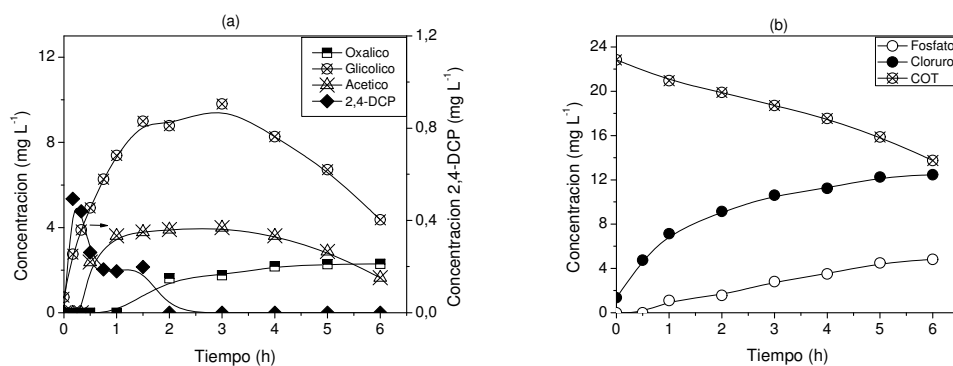


Figura A.10 Evolución temporal de intermediarios (a) y productos finales y COT (b)

$$C^0_{\text{Glifosato}} = 30 \text{ mg L}^{-1}; C^0_{2,4\text{-D}} = 30 \text{ mg L}^{-1}; \text{pH inicial} = 10; r = 1$$

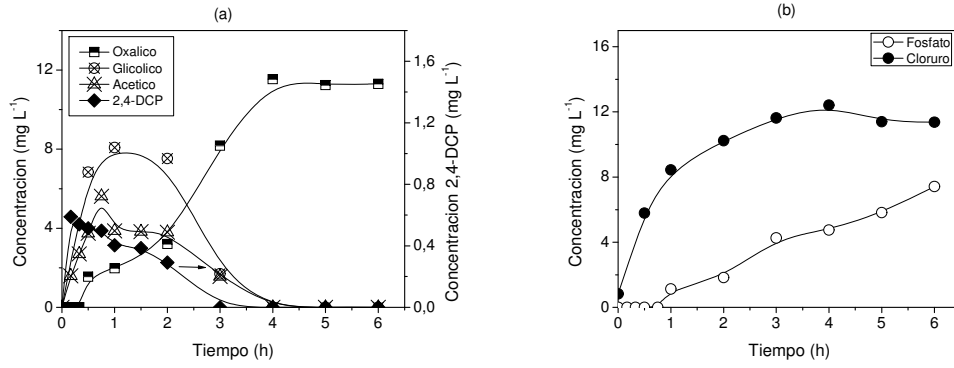


Figura A.11 Evolución temporal de intermediarios (a) y productos finales y COT (b)

$$C_{\text{Glifosato}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}; C_{2,4\text{-D}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}; \text{pH inicial} = 10; r = 2$$

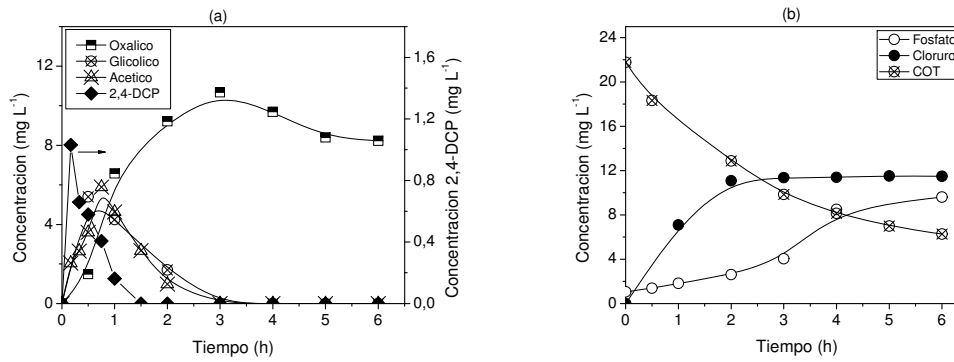


Figura A.12 Evolución temporal de intermediarios (a) y productos finales y COT (b)

$$C_{\text{Glifosato}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}; C_{2,4\text{-D}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}; \text{pH inicial} = 10; r = 10$$

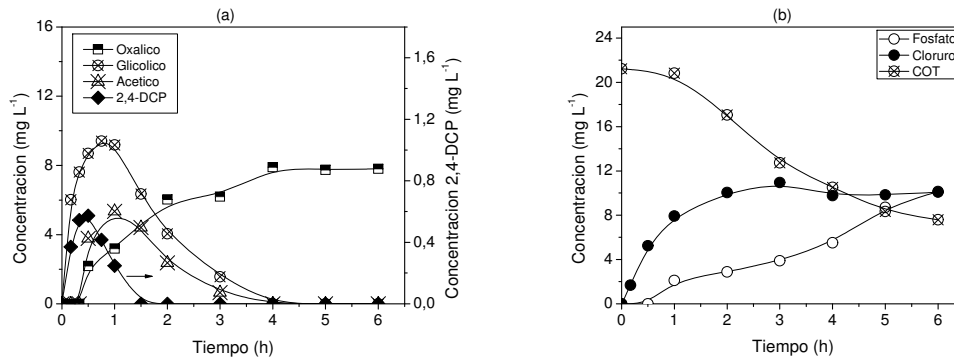


Figura A.13 Evolución temporal de intermediarios (a) y productos finales y COT (b)

$$C_{\text{Glifosato}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}; C_{2,4\text{-D}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}; \text{pH inicial} = 10; r = 15$$

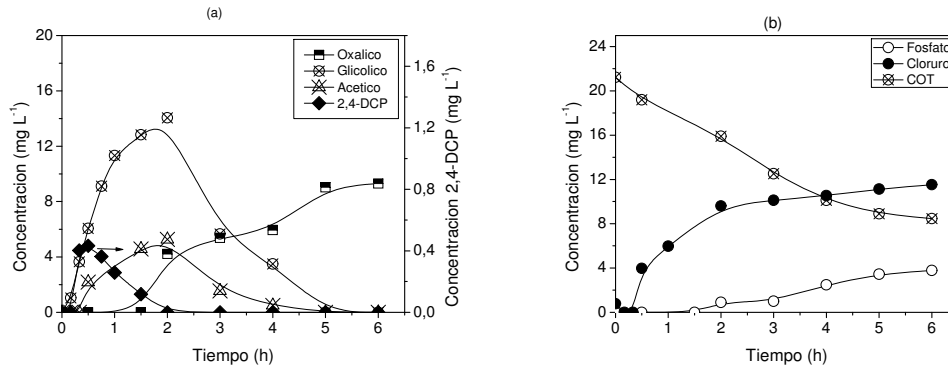


Figura A.14 Evolución temporal de intermediarios (a) y productos finales y COT (b)

$$C_{\text{Glifosato}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}; C_{2,4\text{-D}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}; \text{pH inicial} = 10; r = 20$$

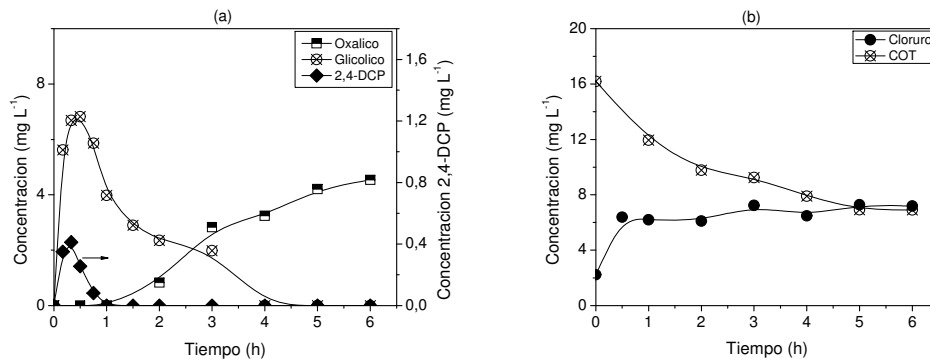


Figura A.15 Evolución temporal de intermediarios (a) y productos finales y COT (b)

$$C_{\text{Glifosato}}^0 = 30 \text{ mg L}^{-1}; C_{2,4\text{-D}}^0 = 15 \text{ mg L}^{-1}; \text{pH inicial} = 10; r = 4$$

A.13 Corridas experimentales realizadas para la mezcla de glifosato + dicamba

Tabla A.16. Corridas experimentales realizadas para la mezcla de glifosato + dicamba

Nº Corrida	C ⁰ inicial Dicamba mg L ⁻¹	C ⁰ inicial Glifosato mg L ⁻¹	Relación Molar Teórica	Concentración inicial de H ₂ O ₂ mg L ⁻¹	pH inicial
1	30	---	r = 4	152,3	3
2	30	30	r = 4	158,5	3
3	30	30	r = 4	147,6	7
4	30	30	r = 4	154,3	10
5 ^(*)	30	30	r = 0	-----	10
6 ^(**)	30	30	r = 4	150,2	10
7	30	30	r = 2	80,5	10
8	30	30	r = 4	164,3	10
9	30	30	r = 15	414,3	10

(*) sin H₂O₂ (**) sin radiación UV

NOMENCLATURA

NOMENCLATURA

AMPA	ácido aminometilfosfónico
C	concentración
COT	carbono orgánico total
DBCP	1,2-dibromo-3-cloropropano
2,4-D	ácido 2,4-diclorofenoxiacético
2,4-DCP	2,4-diclorofenol
DCA	ácido dicloroacético
DQO	demanda química de oxígeno
EOM	estado de oxidación medio
FA	ácido fórmico
G	radiación incidente, Einstein $s^{-1} cm^{-2}$
HAAs	ácidos haloacéticos
H ₂ O ₂	peróxido de hidrógeno
k	constante cinética , las unidades dependen de la etapa de reacción
K	constante de equilibrio de reacción
L	longitud del reactor (cm)
$e_p^a(x, t)$	velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA)
MEE	microestado estacionario

PAO	proceso avanzado de oxidación
Q	caudal, L min ⁻¹
R	velocidad de reacción
r	relación molar
Re	número de Reynolds
rpm	revoluciones por minuto
t	tiempo, s
THMs	trihalometanos
V	volumen, cm ³
x	coordenada cartesiana rectangular, cm

Letras griegas

α	coeficiente de absorción (cm ² mol ⁻¹)
κ	coeficiente de absorción volumétrica, cm ⁻¹
λ	longitud de onda, nm

Subíndices

FA _H	relativo al ácido fórmico protonado
FA _A	relativo al ácido fórmico ionizado
Hom.	relativo a la fase homogénea
i	relativo a la especie i

GF	relativo al glifosato
p	relativo al peróxido de hidrógeno
R	denota volumen del reactor
T	denota volumen total
w	relativo a la pared del reactor
λ	relativo a la radiación monocromática de longitud de onda
MAX	relativo al máximo

Superíndices

0	relativo a una condición inicial
t	relativo al tiempo de reacción

Símbolos especiales

$\langle \rangle$	valor promediado sobre un espacio definido
-------------------	--

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFIA

- Abdessalem, A.; Bellakhal , N.; Oturan,N.; Dachraoui , M.; Oturan, M. Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes. *Desalination*, 250, (2010), 450 - 455.
- Adams, G.; Boag, J.; Currant, J.; Michael, B. Absolute rate constants for the reaction of the hydroxyl radical with organic compounds, in: M. Ebert, J.P. Keene, A.J. Swallow, J.H. Baxendale (Eds.), *Pulse Radiolysis*, Academic Press, New York, 1965, 131 – 143.
- Alfano, O. M.; Brandi, R.J.; Cassano, A.E. Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation. *Chem. Eng. J.* 82, (2001), 209 - 218.
- Alfano, O; Cassano, A. Scaling-Up of Photoreactors Applications to Advanced Oxidation Processes, in: H. De Lasa and B. Serrano-Rosales (Eds.), *Advances in Chemical Engineering*, vol. 36, Photocatalytic Technologies, Elsevier, ISBN: 978-0-12-374763-1, (2009), 229 - 287.
- Allen, A.; Hochanadel, C.; Ghormley, J.; Davis, T. Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma radiation. *J. Phys. Chem.* 56, (1952), 575 - 586.
- Alnaizy, R; Ibrahim, T. MTBE removal from contaminated water by the UV/H₂O₂ process, *Desalination* 10, (2009), 291 - 297.
- Aquino Neto, S. y de Andrade, A. R. Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect, *Electrochim. Acta* 54, (2009), 2039 – 2045.
- Assalin, M.; De Moraes, S.; Queiroz, S.; Ferracini, V.; Duran, N. Studies on degradation of glyphosate by several oxidative chemical processes: Ozonation, photolysis and heterogeneous photocatalysis. *J. Environ. Sci. and Health*, B, 45, (2010), 89 - 94.
- ASTM Standard D5660-96, Standard Test Method for Assessing the Microbial Detoxification of Chemically Contaminated Water and Soil Using a Toxicity Test with a Luminescent Marine Bacterium, ASTM International, West

- Conshohocken, PA, doi:10.1520/D5660-96R04. Internet site: www.astm.org, 2004.
- Autin, O.; Hart, J.; Jarvis, P.; MacAdam, J.; Parson, S.; Jefferson, B. Comparison of UV/H₂O₂ and UV/TiO₂ for the degradation of metaldehyde: Kinetics and the impact of background organics. *Water Res.* 46, (2012), 5655 - 5662.
- Bahnmann, D.; Kholuiskaya, S.; Dillert, R.; Kulak, A.; Kokorin, A. Photodestruction of dichloroacetic acid catalyzed by nano-sized TiO₂ particles. *Appl. Catal. B.* 36, (2002), 161 - 169.
- Balci, B.; Oturan, M. A.; Sire, N. O. Decontamination of aqueous glyphosate, (aminomethyl) phosphonic acid, and glufosinate solutions by electro-fenton likeprocess with Mn²⁺ as the catalyst. *J. Agric. Food Chem.* 57, (2009), 4888 - 4894.
- Ballesteros, M.; Sánchez-Pérez, J.; Casas López, J.; Oller, I.; Malato Rodríguez, S. Degradation of a four pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation. *Water Res.* 43, (2009), 653 – 660.
- Barret, K.; McBride, M. Oxidative degradation of glyphosate and aminomethylphosphonate by manganese oxide. *Environ. Sci. Technol.* 39, (2005), 9223 - 9228.
- Baxendale, J. H. y Wilson, J. A. The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Trans. Faraday Soc.* 53, (1956), 344–356.
- Beck, Detection of charged intermediate of pulse radiolysis by electrical conductivity measurements. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* 1, (1969), 361 - 371.
- Beckie, H. J.; Tardif, F. J. Herbicide cross resistance in weeds. *Crop Protection* 35, (2012), 15 - 28.
- Benitez, F. J.; Real, F. J.; Acero, J. L.; García, C. Photochemical oxidation processes for the elimination of phenyl-urea herbicides in waters. *J. Hazard. Mater. B* 138, (2006), 278 - 287.
- Bianco-Prevot, A.; Fabbri, D.; Pramauro, E.; Morales-Rubio, A., de la Guardia, M. Continuous monitoring of photocatalytic treatments by flow injection.

- Degradation of Dicamba in aqueous TiO₂ dispersions. *Chemosphere* 44, (2001), 249-255.
- Brillas, E.; Calpe, J.; Casado, J.: Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Res.* 34:8, (2000), 2253 - 2262.
- Brillas, E., Baños, M. A.; Garrido, J. A. Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton. *Electrochimica Acta* 48, (2003), 1697 - 1705.
- Boluda, R.; Quintanilla, J.; Bonilla, J.; Sáez, E.; Gamón, M. Application of the Mictotox test and pollution indices to the study of water toxicity in the Albufer Natural Park (Valencia, Spain). *Chemosphere* 46, (2002), 355 - 369.
- Bonnet, J.L.; Bonnemoy, F.; Dusser, M.; Bohatier, J. Assessment of the Potential Toxicity of Herbicides and Their Degradation Products to Nontarget Cells Using Two Microorganisms, the Bacteria *Vibrio fischeri* and the Ciliate *Tetrahymena pyriformis*. *Environ. Toxicol.* DOI 10.1002/tox, (2007), 78 - 91.
- Botta, F.; Lavison, G.; Couturier, G.; Alliot, F.; Moreau-Guigon, E.; Fauchon, N.; Guery, B.; Chevreuil, M.; Blanchoud, H. Transfer of glyphosate and its degradate AMPA to surface waters through urban sewerage systems. *Chemosphere* 77 (2009), 133 - 139.
- Buxton, G.; C. Greenstock, W. Helman, A. Ross, Critical review of data constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solutions, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17, (1988), 513 - 886.
- Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes (CASAFE)
- Cassano, A. y O. M. Alfano. Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. *Catal. Today*, 58 (2000), 167 - 197.
- Cassano, A.; Alfano, O., Brandi, R.; Martín, C. Diseño de reactores para fotocatalisis; conceptos fundamentales, en: Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea., Ed. CIEMAT, (2004), 201 - 241.
- Castillo, N.; Pérez, R.; Ramos, R.; Polo, M.; Utrilla, J.; Díaz, J. Removal of diethyl phthalate from water solution by adsorption, photo-oxidation, ozonation and advanced oxidation process (UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂ and O₃/activated carbon). *Science of the Total Environment* 442, (2013), 26 - 35.

- Chamarro, E. y Esplugas, S. Photodecomposition of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid: Influence of pH. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 57, (1993), 273 - 279.
- Chang, E-E.; Liu T.; Huang, C.; Liang, C.; Chiang, P. Degradation of mefenamic acid from aqueous solutions by the ozonation and O₃/UV processes. *Sep. Purif. Technol.* 98, (2012), 123 - 129.
- Chang, M.; Chung, C.; Chern, J.; Chen, T. Dye decomposition kinetics by UV/H₂O₂: Initial rate analysis by effective kinetic modeling methodology. *Chem. Eng. Sci.* 65, (2010), 135 - 140.
- Chávez-Moreno, C.; Ferrer, L., Hinojosa-Reyes, L.; Hernández-Ramírez, A.; Cerdá, V., Guzmán-Mar, J. On-line monitoring of the photocatalytic degradation of 2,4-D and dicamba using a solid-phase extraction-multisyringe flow injection system. *J. Environ.Manage.* 129, (2013), 377 - 383.
- Chen, Y.; Wu, F.; Lin, Y.; Deng, N.; Bazhin, N.; Glebov, E. Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system. *J. Hazard. Mater.*, 148, (2007), 360 - 365.
- Chen, J.; Hu, Z., Wang, N. Photocatalytic mineralization of glyphosate in a small-scale plug flow simulation reactor by UV/TiO₂. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 47, 6, (2012), 579 - 588.
- Chelme- Ayala, P.; Gamal El-Din, M.; Smith, D. Degradation of bromoxynil and trifluralin in natural water by direct photolysis and UV plus H₂O₂ advanced oxidation process. *Water Res.* 44, (2010), 2221 - 2228.
- Chu, W.; Kwan, C.Y.; Chan, K.H.; Chon, C. An unconventional approach to studying the reaction kinetics of the Fenton's oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Chemosphere* 57, (2004), 1165 - 1171.
- Chu, W. y Ching, M. Modeling the ozonation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid through a kinetic approach. *Water Res.* 37, (2003), 39 - 46.
- Chu, W. Modeling the quantum yield of herbicide 2, 4-D decay in UV/H₂O₂ process. *Chemosphere*, 44, (2001), 935 - 941.

- Chu, W. y Wong, C. C. The photocatalytic degradation of dicamba in TiO₂ suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations. *Water Res.* 38, (2004), 1037 - 1043.
- Cirelli, A.; du Mortier, C. Evaluación de la condición del agua para consumo humano en Latinoamérica, en: M. Blesa, J. Blanco Gálvez (Eds.), *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*. Proyecto FP6-510603 del Sexto Programa Marco de la Unión Europea, ISBN en trámite, Argentina, (2005), 11 - 26.
- Coonick, W.; Simoneaux, J. Determination of (2,4-dichlorophenoxy) acetic acid and 2,6-dichlorobenzonitrile in water by high-performance liquid chromatography, *J. Agric. Food. Chem.* 30, (1982), 258 - 260.
- Crittenden, J. C.; Shumin, H.; Hand, D. W.; Green, S. A. A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor. *Water Res.* 33, (1999), 2315 - 2328.
- Diggle, A. J.; Neve, P. B.; Smith, F. P. Herbicides used in combination can reduce the probability of herbicide resistance in finite weed populations. *Weed Res.* 43, (2003), 371 - 382.
- Dijkstra, M.; H. Panneman, J. Winkelman, J. Kelly, A. Beenackers, Modeling the photocatalytic degradation of formic acid in a reactor with immobilized catalyst, *Chem. Eng. Sci.* 57, (2002), 4895 - 4907.
- Doménech, X; Jardim, W.; Litter, M. Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes, en: *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*. (2004), pp. 7-33, Ed. CIEMAT.
- Drzewicz, P.; Nalecz-Jawecki, G.; Gryz, M.; Sawicki, J.; Bojanowska-Czajka, A.; Głuszewski, W.; Kulisa, K.; Wołkiewicz, S.; Trojanowicz, M. Monitoring of toxicity during degradation of selected pesticides using ionizing radiation. *Chemosphere* 57, (2004), 135 - 145.
- Echavia, G.; Matzusawa, F.; Negishi, N. Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using TiO₂ immobilized on silica gel. *Chemosphere* 76, (2009), 595 - 600.

- Farias, J.; Albizzati, E.; Alfano, O. Kinetic study of the photo-Fenton degradation of formic acid Combined effects of temperature and iron concentration. *Catal. Today* 144, (2009), 117 - 123.
- Fonseca Araujo, F.; Yokoyama, L. Remoção de Cor em Soluções de Corantes Reativos por Oxidação com H₂O₂/UV. *Quim. Nova* 29, No. 1, (2006), 11 - 14.
- Forero, J.; Ortiz, P.; Rios, F. Aplicación de Procesos de Oxidación Avanzada como Tratamiento de Fenol en Aguas Residuales Industriales de Refinería. *Ciencia, Tecnología y Futuro*. 3 No.1, (2005), 97 - 109.
- Garcia, J.; Oliveira, J.; Silva, A.; Oliveira, J.; Souza, N. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems. *J. Hazard. Mater.* 147, (2007), 105 - 110.
- Giri, R.; Ozaki, H.; Takanami, R.; Taniguchi, S. A novel use of TiO₂ fiber for photocatalytic ozonation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution. *J. Environ. Sci.* 20, (2008), 1138 - 1145.
- Glaze, W.; Lay, Y.; Kang, J.W. Advanced Oxidation Processes. A kinetic Model for the Oxidation of 1,2-Dibromo-3-chloropropane in Water by the Combination of Hydrogen Peroxide and UV Radiation. *Ind. Eng. Chemical* 34, (1995), 2314 - 2323.
- Gogate, P., Pandit, A. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Adv. Environ. Res.* 8, (2004), 553 - 597.
- González, N. V., Soloneski, S., Larramendy, M. L. Genotoxicity analysis of the phenoxy herbicide Dicamba in mammalian cells in vitro. *Toxicol. In Vitro* 20, (2006), 1481-1487.
- González, N. V., Molinari, V., Soloneski, S., Larramendy, M. L. Genotoxicidad y citotoxicidad de pesticidas. Evaluación de los principios activos y formulaciones comerciales usadas en Argentina. *Universidad del Bío Bío Chile. Teoría* 17 (2), (2008), 27 - 45.

- Haag, W. R.; Yao, C. C. D. Rate Constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 26, (1992), 1005 - 1013.
- Hach Method 8000 Oxygen Demand Chemical, for water, wastewater and seawater. Página de internet: <http://www.hach.com/epa>
- Hernando, M. D.; De Vettori, S.; Martínez Bueno, M. J.; Fernández-Alba, A. R. Toxicity evaluation with *Vibrio fischeri* test of organic chemicals used in aquaculture. *Chemosphere* 68, (2007), 724 - 730.
- Herrmann, J. M.; Disdier, J.; Pichat, P.; Malato, S.; Blanco, J. TiO₂-based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants. Case studies of dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and of benzofuran, *Appl. Catal. B: Environ.* 17, (1998), 15 - 23.
- Hu, Q.; Zhang, C.; Wang, Z.; Chen, Y.; Mao, K.; Zhang, X.; Xiong, Y.; Zhu, M. Photodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂. *J. Hazard. Mater.* 154, (2008), 795 - 803.
- Hügul, M.; Apak, R.; Demirci, S. Modeling the kinetics of UV/hydrogen peroxide oxidation of some mono-, di-, and trichlorophenols. *J. Hazard. Mater. B* 77, (2000), 193 - 208.
- Huston, P. y Pignatello, J. Degradation of selective pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Wat. Res.* 33, (1999), 1238 - 1246.
- Ikehata, K. y Gamal El-Din, M. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. *J. Environ. Eng. Sci.* 5, (2006), 81 - 135.
- Ince, N. H.; Dirilgen, N.; Apikyan, I. G.; Tescanli, G.; Ustun, B. Assessment of Toxic Interactions of Heavy Metals in Binary Mixtures: A Statistical Approach. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 36, (1999), 365 - 372.
- Informe acerca del grado de toxicidad del glifosato. Universidad Nacional del Litoral (UNL). Setiembre de 2010.
- Imoberdorf, G.; Mohseni M., Modeling and experimental evaluation of vacuum-UV photoreactors for water treatment. *Chem. Eng. Sci.* 66, (2011), 1159 - 1167.

- Jiménez, M.; Oller, I.; Maldonado, M.; Malato, S.; Hernández-Ramírez, A.; Zapata, A.; Peralta-Hernández, J. Solar photo-Fenton degradation of herbicides partially dissolved in water. *Catal. Today* 161, (2011), 214 - 220.
- Kralik, P.; Kusic, H.; Koprivanac, N.; Loncaric Bonzic, A. Degradation of chlorinated hydrocarbons by UV/H₂O₂: The application of experimental design and kinetic modeling approach. *Chem. Eng. J.* 158, (2010), 154 - 166.
- Koppenol, W.; J. Butler, J. Van Leeuwen, The Haber–Weiss cycle, *Photochem. Photobiol.* 28 (1978), 655 - 660.
- Krýsa, J.; G. Waldner, H. Mest ánková, J. Jirkovský, G. Grabner, Photocatalytic degradation of model organic pollutants on an immobilized particulate TiO₂ layer. Roles of adsorption processes and mechanistic complexity. *Appl. Catal. B* 64, (2006), 290 - 301.
- Kusic, P.; Juretic, D.; Koprivanac, N.; Marin, V.; Loncaric Bonzic, A. Photooxidation processes for an azo dye in aqueous media: Modeling of degradation kinetic and ecological parameters evaluation, *J. Hazard. Mater.* 185, (2011), 1558 - 1568.
- Labas, M. D.; Zalazar, C. S.; Brandi, R. J.; Martín, C. A.; Cassano, A. E. Scalling Up of Photoreactor for Formic Acid Degradation Employing Hydrogen Peroxide and UV Radiation. *Helvetica Chimica Acta* Vol. 85, (2002), 82 - 95.
- Lan, H.; Jiao, Z.; Zhao, X.; He, W., Wang, A., Liu, H., Liu, R. Removal of glyphosate from water by electrochemically assisted MnO₂ oxidation process. *Sep. Purif. Technol.* 117, (2013), 30 - 34.
- Lay Y. S. (1989) Oxidation of 1,2-dibromo-3-chloropropane in groundwater using advanced oxidation processes. Ph.D. dissertation, University of California, Los Angeles.
- Liao, C.; Gurol, M. Chemical oxidation by photolytic decomposition of hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 29, (1995), 3007 - 3014.
- Link: www.infonews.com/2012/10/04/
- Link: <http://www.lavoz.com.ar/suplementos/la-voz-del-campo/manejo-con-barbecho-quimico-corto>

Link: <http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/busquedas.html>

- Mabury, S. y Crosby, D. The relationship of hydroxyl reactivity to pesticide persistence. *Aquatic and Surface Photochemistry*, G.R. Helz, R.G. Zepp and D.G. Crosby (eds.), CRC Press, Inc., Boca Raton, FL. (1994), pp. 149-161.
- Malato, S; Blanco, J.; Maldonado, M. I.; Fernandez-Ibañez, P.; Campos, A. Optimising solar photocatalytic mineralization of pesticides by adding inorganic oxidising species; application to the recycling of pesticide containers. *Appl. Catal. B: Environmental*, 28, (2000), 163 - 174.
- Manassero, A.; Passalia, C.; Negro, A.; Cassano, A.; Zalazar, C. Glyphosate degradation in water employing the H₂O₂/UVC process. *Water Res.* 44, (2010), 3875 - 3882.
- Marechal, M.; Slokar, Y.; Taufer, T. Decoloration of chlorotriazine reactive azo dyes with H₂O₂/UV. *Dyes Pigm.*, 33, (1997), 281 - 298.
- Mariani, M; Labas, M.; Brandi, R.; Cassano, A.; Zalazar, C. Degradation of a mixture of pollutants in water using the UV/H₂O₂ process, *Water Sci. Technol.* 61, (2010), 3026 - 3031.
- Mariani, M., Brandi, R.; Cassano, A.; Zalazar, C. A kinetic model for the degradation of dichloroacetic acid and formic acid in water employing the H₂O₂/UV process. *Chem. Eng. J.* 225, (2013), 423–432.
- Martín, C., Alfano, O., Cassano, A., Decolorization of water for domestic supply employing UV radiation and hydrogen peroxide. *Catal. Today.* 60, (2000), 119–127.
- Maruthamuthu, P.; S. Padmaja, R. Huie, Rate constants for some reactions of free radicals with haloacetates in aqueous solution. *Int. J. Chem. Kinet.* 27, (1995), 605 - 612.
- Maya Treviño, M. L.; Guzmán-Mar, J. L., Hinojosa-Reyes, L.; Ramos-Delgado, N. A.; Maldonado, M. I.; Hernández-Ramírez, A. Activity of the ZnOFe₂O₃ catalyst on the degradation of dicamba and 2,4-D herbicides using simulated solar light. *Ceramics International*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.088>.

- Mertens, R.; von Sonntag, C.; Lind, J.; Merenyi, G. A kinetic study of the hydrolysis of phosgene in aqueous solution by pulse radiolysis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33, (1994), 1259 - 1261.
- Miesel, J. R.; Renz, M. J.; Doll, J. E.; Jackson, R. D. Effectiveness of weed management methods in establishment of switchgrass and a native species mixture for biofuels in Wisconsin. *Biomass and Bioenergy* 36, (2012), 121 - 131.
- Miller, J. C. y Miller J. N., *Statistics for analytical chemistry.* (1988), New York John Wiley.
- Mrowetz, M.; Selli, E. Photocatalytic degradation of formic and benzoic acids and hydrogen peroxide evolution in TiO₂ and ZnO water suspensions. *J. Photoch. Photobio. A* 180, (2006), 15 - 22.
- Mohajerani, M.; Mehrvar, M.; Ein-Mozafari, F. CFD modeling of metronidazole degradation in water by the UV/H₂O₂ process in single and multilamp photoreactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, (2010), 1367 - 5382.
- Muneer, M.; Boxall, C. Photocatalyzed degradation of a pesticide derivative glyphosate in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Int. J. Photoenergy*, Article ID 197346, (2008), 1 - 7.
- Murov, S.; Carmichael, I.; Hug, G. *Handbook of photochemistry*, second ed., New York: Marcel Dekker, 1993.
- Neta, P.; Simic, M.; Hayon, E. Pulse radiolysis of aliphatic acids in aqueous solutions. I. Simple monocarboxylic acids. *J. Phys. Chem.* 73, (1967), 4207 - 4219.
- Neta, P.; Huie, A. Ross, Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17, (1988), 1027.
- Ollis, D.; Hsiao, C.; Budiman, L.; Lee, C. Heterogeneous photoassisted catalysis: conversions of perchloroethylene, dichloroethylene, chloroacetic acids and chlorobenzenes. *J. Catal.* 88, (1984), 89 - 96.
- Onorati, F.; Mecozzi, M. Effects of two diluents in the Microtox toxicity bioassay with marine sediments. *Chemosphere* 54, (2004), 679 - 87.
- Oturan, M.A. An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic

- pollutants: Application to herbicide 2,4-D. *J. Appl. Electrochem.* 30, (2000), 475 - 482.
- Papa, J.C.; Felizia, J.C.; Estéban, A. J. Malezas tolerantes que pueden afectar el cultivo de soja. (2009) EEA Oliveros INTA – Ruta Nac. Número 11, Km 353 – 2206 Oliveros.
- Perry, Manual del Ingeniero Químico. Sexta Edición. Mc Graw Hill.
- Piera, E.; Calpe, J. C.; Brillas, E.; Doménech, X.; Peral, J. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: $\text{TiO}_2/\text{UVA}/\text{O}_3$ and $\text{Fe(II)}/\text{UVA}/\text{O}_3$ systems. *Appl. Catal. B.* 27, (2000), 169 - 177.
- Pignatello. J. Dark and photoassisted Fe^{3+} catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 26, (1992), 944 - 951.
- Prado, J.; Arantegui, J.; Chamorro, E.; Esplugas, S. Degradation of 2,4-D by ozone and light. *Ozone-Sci. Eng.* 16, (1994), 235 - 245.
- Quan, Y.; Chen, L.; Song, Y.; Zou, D.D. Effect parameters of ozonation of dicamba in aqueous solution (Conference Paper). *Adv. Mat. Res.* 750-752, (2013), 1258 – 1261.
- Rainero, H. Avances en el control de malezas con tolerancia a glifosato. ASAPROVE Año V, Agosto (2006), Número 24.
- Robinson, A.; Simpson, D.; Johnson, W. Summer annual weed control with 2,4-D and glyphosate. *Weed Technol.* 26, 4, (2012), 657 - 660.
- Ruan, X.; Ai, R.; Jin, X.; Zeng, Q.; Yang, Z. Photodegradation of Tri (2-chloroethyl) Phosphate in Aqueous Solution by $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. *Water Air Soil Poll.*, (2013), 224:1406.
- Rueppel, M. L., Brightwell, B. B., Schaefer, J., Marvel, J.: Metabolism and degradation of glyphosate in soil and water. *J. Agric. Food Chem.* 25, (1977), 517 - 528.
- Sarria, V.; Parra, S.; Rincón, A.; Torres, R.; Pulgarín, C. Nuevos Sistemas Electroquímicos para el Tratamiento de Aguas Residuales y de Bebida. *Revista Colombiana de Química.* 34, No. 2, (2005), 161 - 173.
- Satuf, M. L. Nuevas Tecnologías para la descontaminación del agua. *Revista ECO Ciencia y Naturaleza*, 6, (2008), 12 - 15.
- Scheded, K.; O. Rasmussen, H. Fricke. Rate constants of OH with HO_2 , O_2^- and H_2O_2^+ from hydrogen peroxide formation in pulse-irradiated oxygenated water, *J. Phys. Chem.* 72, (1968), 626 - 631.

- Schuchmann, M.; Zegota, H.; von Sonntag, C. Acetate peroxy radicals, $\text{O}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$: A study on the γ -radiolysis and pulse radiolysis of acetate in oxygenated aqueous solutions. *Naturforsch* 40b, (1985), 215 - 221
- Shifu, C.; Yunzhang, L. Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO_2 photocatalyst. *Chemosphere* 67, (2007), 1010 - 1017.
- Shu, H., Chang, M. Decolorization and mineralization of a phthalocyanine dye C.I. Direct Blue 199 using UV/ H_2O_2 process. *J. Hazard Mater. B* 125, (2005), 96 - 101.
- Shu, Z.; Bolton, J.; Belosevic, M., Gamal El Din, M. Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV/ H_2O_2 Advanced Oxidation Process. *Water Res.* 47, (2013), 2881 - 2889.
- Song, W.; Ravindran, V.; Pirbazari, M. Process optimization using a kinetic model for the ultraviolet radiation-hydrogen peroxide decomposition of natural and synthetic organic compounds in groundwater. *Chem. Eng. Sci.* 63, (2008), 3249 - 3270.
- Spaunhorst, D. J. y Bradley, K. W. influence of Dicamba and Dicamba plus glyphosate combinations on the control of glyphosate-resistant waterhemp (*amaranthus rudis*). *Weed Technol.* 27, (2013), 675-681.
- Stefan, M.; Hoy, A.; Bolton, J. Kinetics and mechanism of the degradation and mineralization of acetone in dilute aqueous solution sensitized by the UV photolysis of hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 30, (1996), 2382 - 2390.
- Stylidi, M.; Kondarides, D.; Verykios, X. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO_2 suspensions. *Appl. Catal. B Environ.* 40, (2003), 271 - 286.
- Tang, W. Z.: *Physicochemical treatment of hazardous wastes*. Lewis Publishers, USA, Florida, 2004.
- Toor, R.; Mohseni, M. UV- based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water. *Chemosphere* 66, (2007), 2087 - 2095.

- USEPA (United States Environmental Protection Agency), 1998. National Primary Drinking Water Regulations; Disinfectants and Disinfection By- Products; Final rule, Federal Register, vol. 63(241), 69389 - 69476.
- Wols, B. A y Hofman-Caris, C.H. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water Res.* 46, (2012), 2815-2827.
- Yonar, T.; Kestioglu, K.; Azbar, N. Treatability studies on domestic wastewater using UV/H₂O₂ process. *Appl. Catal. B: Environmental* 67, (2006), 223 - 228.
- Yu Y.; Ma J.; Hou Y. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water by ozone-hydrogen peroxide process. *J. Environ. Sci.* 18: 6, (2006), 1043 - 1049.
- Yuan, F.; Hu, C.; Hu, X.; Qu, J.; Yan, M. Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂. *Water Res.* 43, (2009), 1766 - 1774.
- Zabaloy, M. C.; Garland, J. L.; Gómez, M. A. An integrated approach to evaluate the impacts of the herbicides glyphosate, 2,4-D and metsulfuron-methyl on soil microbial communities in the Pampas region, Argentina. *Appl. Soil Ecol.* 40, (2008), 1 - 12.
- Zabar, R.; Komel, T., Fabjan, J., Bavcon Kralj, M.; Trebse, P. Photocatalytic degradation with immobilized TiO₂ of three selected neonicotinoid insecticides: Imidacloprid, thiamethoxam and clothianidin. *Chemosphere* 89, (2012), 293 - 301.
- Zalazar, C.; Romero, R.; Martín, C.; Cassano, A. Photocatalytic intrinsic reaction kinetics: I. Mineralization of dichloroacetic acid. *Chem. Eng. Science* 60, (2005), 5240 - 5254.
- Zalazar, C., Labas, M., Brandi, R., Cassano, A. Dichloroacetic acid degradation employing hydrogen peroxide and UV radiation. *Chemosphere* 66, (2007a), 808 - 815.
- Zalazar, C., Labas, M., Lovato, M., Brandi, R., Cassano, A. Modeling the kinetics of UV/H₂O₂ oxidation of dichloroacetic acid. *Water Sci. Technol.* 55, (2007b), 31 - 35.

- Zang, Y.; Farnood, R. Effects of hydrogen peroxide concentration and ultraviolet light intensity on methyl ter-butyl ether degradation kinetics. *Chem. Eng. Sci.* 60, (2005), 1641 - 1648.
- Zhu, Y., Zhang, F., Tong, C., Liu, W. Determination of glyphosate by ion chromatography. *J. Chromatogr A* 850, (1999), 297 - 301.
- Zhu, L.; Li, W.; Zha, J.; Wang, Z. Dicamba affects sex steroid hormone level and mRNA expression of related genes in adult rare minnow (*Gobiocypris rarus*) at environmentally relevant concentrations. *Environ Toxicol.*, (2014), doi: 10.1002/tox.21947
- Zona, R. y Solar, S. Oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ionizing radiation: degradation, detoxification and mineralization. *Radiat. Phys. Chem.* 66, (2003), 137 - 143.

PUBLICACIONES CON REFERATO

- **Degradation of mixture of pollutants in water using the UV/H₂O₂ process.**

Melisa Mariani, Marisol Labas, Rodolfo Brandi, Alberto Cassano, Cristina Zalazar.

Water Science and Technology, 61, 3026-3032, (2010).

- **Effectiveness evaluation of glyphosate oxidation employing the H₂O₂/UVC process: Toxicity assays with *Vibrio fischeri* and *Rhinella arenarum* tadpoles.**

Celina M. Junges, Eduardo E. Vidal, Andrés M. Attademo, Melisa L. Mariani, Leandro Cardell, Antonio C. Negro, Alberto Cassano, Paola M. Peltzer, Rafael C. Lajmanovich, Cristina S. Zalazar.

Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes, 48, 163-170, (2013).

- **A kinetic model for the degradation of dichloroacetic acid and formic acid in water employing the H₂O₂/UV process.**

Melisa Mariani, Rodolfo Brandi, Alberto Cassano, Cristina Zalazar.

Chemical Engineering Journal, 423-432, (2013).

- **Photodegradation of chlorpyrifos in water by UV/H₂O₂ treatment: Toxicity evaluation.**

Joana Femia, Melisa Mariani, Inés Tiscornia y Cristina Zalazar.

Water Science and Technology 68, 2279-2286, (2013).

CAPÍTULOS DE LIBROS

- **Degradation of a mixture of glyphosate and 2,4-D in water solution employing the UV/H₂O₂ process, including toxicity evaluation.**

Melisa Mariani, Roberto Romero, Alberto Cassano y Cristina Zalazar.

En prensa in CRC Books, 2013.

- **Decontamination of commercial chlorpyrifos in water using the UV/H₂O₂ process.**

Joana Femia, Melisa Mariani, Alberto Cassano, Inés Tiscornia y Cristina Zalazar.

En prensa in CRC Books, 2013.

EN ELABORACIÓN

- **Modeling of a mixture of herbicides (glyphosate and 2,4-D) in water using the UV/H₂O₂ process.**

Mariani Melisa, Roberto Romero, Alberto Cassano, Cristina Zalazar.