

Eliminación del herbicida 2,4-D mediante el proceso de foto-peroxidación solar y foto-Fenton solar con bajas concentraciones de Fe(III) y H₂O₂

Anna Serra-Clusellas^{1,4}, Laura De Angelis¹, Liliana M. Bertini¹, Jorge D. Stripeikis¹, María M. Fidalgo de Cortalezzi^{1,2} y Julián A. Rengifo-Herrera³

¹Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Buenos Aires-ITBA, Madero 399, CABA, Argentina.

²Department of Civil and Environmental Engineering, University of Missouri, Columbia, Missouri, USA.

³Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. J.J. Ronco” (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT La Plata, CONICET, 47 No. 257, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina

⁴Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917, CABA, Argentina.

E-mail: anna.serra.clusellas@gmail.com

RESUMEN

Este trabajo presenta los resultados obtenidos en la implementación de estrategias de eliminación del herbicida 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) a niveles de concentración de 1 mg/L mediante el proceso de foto-peroxidación solar (H₂O₂/UV solar) y el de foto-Fenton solar con concentraciones de Fe(III) ($\leq 0,6$ mg/L) similares a las encontradas en aguas reales. Los experimentos fueron realizados a pH inicial neutro y pH = 3,6, y a un caudal de recirculación de 12 L/h. Los ensayos se efectuaron sobre dos tipos de matrices i) agua Milli-Q y ii) agua superficial simulada (0,1 mg/L F⁻, 7,8 mg/L Cl⁻, 11,5 mg/L SO₄²⁻, 61,0 mg/L HCO₃⁻ y 5,0 mg/L de ácidos húmicos).

Los resultados de eliminación de 2,4-D en la solución patrón testigo en agua Milli-Q muestran una degradación primaria del 90% en un $t_{3mW,n}$ (tiempo acumulado de irradiación normalizado) = 333 min mediante el proceso de foto-peroxidación (ausencia de Fe(III)), utilizando una [H₂O₂]₀ = 20 mg/L, a pH₀ = 7; la presencia de 0,6 mg/L Fe(III) (foto-Fenton) no aumenta el rendimiento del tratamiento. A pH = 3,6, se alcanza la degradación total del herbicida en un $t_{3mW,n}$ = 26 min aplicando el proceso de foto-Fenton solar con una [H₂O₂]₀ = 3 mg/L y 0,6 mg/L Fe(III).

Utilizando una matriz de agua superficial simulada, el 2,4-D es eliminado mediante el ajuste de pH a 3,6, y la adición de 20 mg/L H₂O₂. En este caso, es necesario un $t_{3mW,n}$ = 35 min cuando se añaden 0,6 mg/L Fe(III).

Este estudio abre la puerta a que el proceso de foto-peroxidación y foto-Fenton solar con bajas concentraciones de Fe(III) (similares a las encontradas en aguas reales) puedan ser utilizados como tecnología apropiada para eliminar el 2,4-D en aguas destinadas a consumo humano.

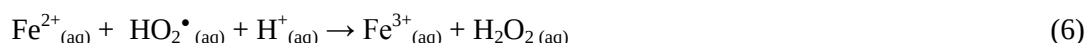
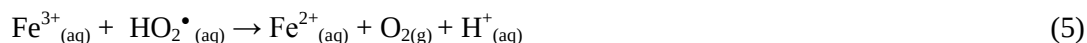
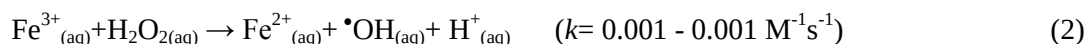
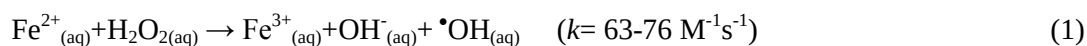
CONTEXTUALIZACIÓN

En la actualidad hay una creciente preocupación por los llamados contaminantes emergentes, cuya presencia en los sistemas acuáticos ha podido ser detectada gracias al desarrollo de tecnologías analíticas más sensibles (Barceló, 2003). La mayoría de estos contaminantes son introducidos continuamente en el medio por fuentes

antropogénicas y todavía no están regulados debido a que no se disponen de datos concretos sobre su ecotoxicología. Cuando empiezan a ser regulados, pasan a denominarse contaminantes prioritarios. Algunos ejemplos serían algunos tensioactivos, fármacos, pesticidas, aditivos de gasolina, productos para el cuidado personal, etc.

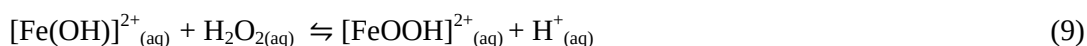
Debido a la potencial problemática asociada a la presencia de estos contaminantes orgánicos en los sistemas acuáticos, y a la ineficiencia de los tratamientos biológicos y fisicoquímicos convencionales para eliminarlos, en las últimas décadas se están investigando y desarrollando los llamados Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs) (Bossmann *et al.*, 1998). Éstos se caracterizan por la generación de especies altamente oxidantes, como el radical hidroxilo ($E^0_{\text{NHE}} (\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,8\text{V}$), que tienen la capacidad de oxidar de manera no selectiva la materia orgánica hasta CO_2 , agua y especies inorgánicas.

Uno de los AOPs más estudiados es el proceso de Fenton (Eq. 1-7), el cual implica el agregado de H_2O_2 y cantidades catalíticas de Fe(II) al agua para generar el radical hidroxilo y dar lugar a la oxidación de la materia orgánica.



Actualmente, el proceso Fenton a escala industrial requiere cantidades elevadas de estos reactivos, trabaja a $\text{pH} \sim 2,8$ y, en algunos casos, bajo condiciones de presión y temperatura elevadas.

Cuando el proceso Fenton es llevado a cabo bajo radiación, éste es conocido como foto-Fenton (FF) (Eq. 8-10). En este caso el Fe(II) se regenera a través de reacciones por transferencia de carga del metal al ligando (TCLM) que tienen lugar por fotólisis de los complejos que forma el Fe(III) con el agua y el peróxido de hidrógeno, así como se generan adicionalmente especies oxidantes. Este proceso está bajo investigación debido principalmente al alto consumo eléctrico cuando se utilizan lámparas para irradiar el agua o a la elevada área de exposición necesaria para llevarlo a cabo bajo radiación solar.



Otro AOP que ha sido ampliamente estudiado es el proceso de fotólisis del peróxido de hidrógeno mediante radiación UV-C, conocido también como $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ o foto-peroxidación. El peróxido de hidrógeno tiene la capacidad de generar radical hidroxilo por absorción de radiación ultravioleta (Eq. 11), siendo el coeficiente de absorción molar (ϵ) a 253,7 nm de $18,6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Legrini *et al.*, 1993). Este proceso presenta de nuevo el inconveniente del elevado consumo eléctrico asociado a las fuentes de radiación UV-C.



Por lo tanto, es necesario proponer mejoras en los anteriores procesos que permitan ir más allá del estado del arte y superar sus actuales limitaciones, como por ejemplo: i) reducir el consumo de reactivos (H_2O_2 o $Fe(II)$ o $Fe(III)$); ii) trabajar a pH cercano a la neutralidad, con el objetivo de minimizar el consumo de productos ácidos y básicos para ajustar el pH y reducir el riesgo de liberación de metales pesados; y iii) utilizar fuentes de energía renovables, como la radiación solar, en lugar de lámparas para disminuir el consumo eléctrico.

El ácido 2,4-diclorofenoxiacético, conocido como 2,4-D, es utilizado en distintas formulaciones y productos comerciales como herbicida sistémico. Se estima que en Argentina, solamente en el 2012, se comercializaron aproximadamente 7.600 toneladas de ácido 2,4-D (SENASA, 2016).

El 2,4-D se caracteriza por tener un tiempo de vida medio en el agua de entre una a varias semanas en ambientes aerobios, mientras que puede exceder los 120 días en condiciones anaerobias (WHO, 2003). La OMS lo clasificó como “posible carcinógeno para los humanos (Grupo 2B)” en 2015 (WHO, 2015).

Los datos públicos sobre ocurrencia de 2,4-D en agua dulce en territorio argentino son escasos, habiéndose efectuado unas pocas determinaciones en el río Uruguay, en El Soberbio y Misiones (República Argentina, 2005). Sin embargo, teniendo en cuenta su elevado uso y la posibilidad concreta de que el herbicida pueda migrar y contaminar aguas subterráneas o superficiales destinadas para consumo humano, es necesario investigar y desarrollar procesos que puedan ser aplicados para eliminar dicho contaminante hasta concentraciones inferiores a 0,1 mg/L, fijado en el Código Alimentario Argentino (Código Alimentario Argentino, 2007) para aguas de consumo.

Varios estudios han reportado la degradación del herbicida 2,4-D mediante el proceso de foto-Fenton a pH ácido en agua Milli-Q utilizando diversas concentraciones de sales de $Fe(II)$ o $Fe(III)$ (3- 340 mg/L Fe) y H_2O_2 (50 mg/L a 15266 mg/L (449 mM) en adición continua) conduciendo a la generación de 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) como producto de degradación principal (Chen *et al.*, 2015; Conte *et al.*, 2014; Paterlini *et al.*, 2005; Sun y Pignatello, 1993). Sin embargo, pocas investigaciones han reportado la eliminación de dicho herbicida mediante el proceso de foto-Fenton a pH neutro o próximo a la neutralidad (pH = 5-7) pero utilizando relativamente elevadas concentraciones de $Fe(II)$ (379 mg/L) y de H_2O_2 (15200 mg/L) (Luna *et al.*, 2014), o bien agentes complejantes como el citrato o oxalato para mantener las especies de hierro en disolución (Conte *et al.*, 2014; Conte *et al.*, 2016).

Recientemente, Gutierrez-Zapata *et al.* (2016) investigaron la degradación de 24,3 mg/L 2,4-D en aguas subterráneas con un contenido de hierro de 0,3 mg/L, a pH neutro y añadiendo 10 mg/L H_2O_2 bajo radiación solar. La eliminación del 2,4-D fue evaluada estudiando el efecto del tipo de aniones presentes en la matriz. El estudio demuestra que bajas concentraciones de peróxido de hidrógeno pueden inducir al aumento de los procesos naturales foto-inducidos conduciendo a la producción de especies reactivas de oxígeno (ROS) como el $\bullet OH$, $\bullet O_2^-$, $CO_3^{\bullet -}$, 1O_2 , etc.

En base a este contexto, el presente trabajo muestra los resultados de la investigación efectuada a escala de laboratorio para eliminar cantidades relativamente bajas del herbicida 2,4-D (1 mg/L) del agua mediante el proceso de foto-peroxidación y foto-Fenton solar utilizados como tecnologías apropiadas. El concepto “tecnología apropiada” es recurrentemente utilizado en el mundo de la cooperación internacional, y se refiere a una “tecnología adecuada a las condiciones locales, caracterizada por su bajo costo, la no importación de

insumos, su pequeña escala, su fácil utilización por la población y su sostenibilidad” (Diccionario de Acción Humanitaria y Cooperación al Desarrollo, 2015). Es decir, se estudian dichos procesos mediante condiciones suaves: utilizando concentraciones de Fe(III) similares a las encontradas en aguas naturales, como por ejemplo en el Río de la Plata (0,6 mg/L) (Avigliano *et al.*, 2015), bajas concentraciones de peróxido de hidrógeno y mediante la aplicación de luz solar como fuente de radiación. A tal efecto se plantean los siguientes objetivos: i) elucidar si el proceso de foto-peroxidación puede ser efectivo bajo radiación solar; y ii) determinar si bajas concentraciones de Fe(III) son suficientes para promover efectivamente el proceso de foto-Fenton solar para degradar el herbicida 2,4-D del agua hasta concentraciones inferiores al límite fijado por el Código Alimentario Argentino ([2,4-D] < 0,1 mg/L).

Los resultados que se presentan en este trabajo constituyen la parte final de una investigación más exhaustiva que contempla también el estudio de la eliminación de 10 mg/L 2,4-D mediante el proceso de foto-peroxidación y foto-Fenton con un sistema reactor en *batch* utilizando diferentes tipos de radiación (UV-A y lámpara de Xe) y el posterior escalado a un sistema experimental que trabaja bajo recirculación e irradiación solar.

CONDICIONES EXPERIMENTALES

El estudio que se presenta en este documento se centró en el tratamiento de 500 mL de una solución de 1 mg/L 2,4-D (agua Milli-Q) mediante la adición de bajas concentraciones de peróxido de hidrógeno (3, 6, 10 o 20 mg/L) y/o de Fe(III) (0,6 mg/L Fe(III), simulando la concentración que se puede encontrar en algunos ríos argentinos como el Río de la Plata (Avigliano *et al.*, 2015)). Los procesos se evaluaron mediante la aplicación de radiación solar, a pH inicial neutro y pH = 3,6. Aunque se considera que el pH más adecuado para el proceso de Fenton es de 2,8, se decidió trabajar a pH 3,6 teniendo en cuenta los resultados obtenidos en nuestra investigación previa para la eliminación del 2,4-D bajo radiación UV-A con una concentración de 0,6 mg/L Fe(III) y 20 mg/L H₂O₂ (Serra *et al.*, 2016). Además, este pH también permite reducir ligeramente el consumo de ácido utilizado en el pre-tratamiento para el ajuste de pH y el riesgo de liberación de metales pesados.

El sistema experimental estaba integrado por un tanque de 1 L de capacidad que contenía el agua a tratar. Ésta era impulsada por una bomba peristáltica Masterflex[®] hacia el reactor solar (tubo cilíndrico de 250 mL de Pyrex[®] colocado horizontalmente sobre una superficie reflejante con una inclinación de 34°), y posteriormente pasaba por un sistema de refrigeración que mantenía la temperatura del agua por debajo de 30 °C. El caudal de recirculación fue de 12 L/h. Los tubos de recirculación utilizados eran de polipropileno (PP), a excepción de la parte del tubo situado en la bomba peristáltica que era de Tygon, la cual era cambiada en cada experimental puesto que es un material que se ve mayormente afectado por agentes oxidantes y ácidos. La Figura 1 esquematiza el sistema experimental.

Los experimentos fueron llevados a cabo en días soleados durante 6 h (desde las 10 h hasta las 16 h, aproximadamente) en los meses de enero – marzo de 2016, en Buenos Aires Capital Federal (longitud: 58° 22' Oeste, latitud: 34° 36' Sur). La cantidad de radiación UV-A + UV-B era medida a través del tiempo

mediante un medidor YK-35UV UV *Lutron* con el objetivo de calcular el *tiempo acumulado de irradiación normalizado* ($t_{3mW,n}$). Este parámetro es definido para estandarizar la radiación solar, teniendo en cuenta el promedio del flujo UV solar considerando que la irradiancia en un día perfectamente soleado es de alrededor de 3 mW/cm^2 (Hincapié Pérez *et al.*, 2006).

Posteriormente, se repitió la estrategia sobre una matriz de agua superficial simulada enriquecida con una concentración de 1 mg/L 2,4-D cuya composición aproximada era: $0,1 \text{ mg/L F}^-$, $7,8 \text{ mg/L Cl}^-$, $11,5 \text{ mg/L SO}_4^{2-}$, $61,0 \text{ mg/L HCO}_3^-$ (Stumm y Morgan, 1996) y $5,0 \text{ mg/L}$ de ácidos húmicos.

La evolución temporal del 2,4-D y su producto de degradación principal, el 2,4-diclorofenol (2,4-DCP), fue determinada por HPLC utilizando un cromatógrafo HP 1100 Series con una columna *Phenomenex LUNA C18* ($150 \text{ mm} \times 4,6 \text{ mm} \times 5\mu\text{m}$) acoplado con un detector UV-Vis Agilent Technologies 1200, a 25°C y una $\lambda = 280 \text{ nm}$. La composición de la fase móvil fue la siguiente: 55% de acetonitrilo, 30% de ácido acético al 30% y 15% de agua Milli-Q. El caudal de ésta fue de $0,8 \text{ mL/min}$ (t_r (2,4-D) = $4,2 \text{ min}$; t_r (2,4-DCP) = $4,9 \text{ min}$; LC (límite de cuantificación) (2,4-D) = $0,007 \text{ mg/L}$; LC (2,4-DCP) = $0,009 \text{ mg/L}$).

La determinación de peróxido de hidrógeno fue llevada a cabo siguiendo el método descrito por Welcher (1975), filtrando 2 mL de muestra con un filtro de $0,45 \mu\text{m}$ de fluoruro de polivinilo (PVdF). Se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV/Vis UV-1650 PC para medir la absorbancia del complejo coloreado $[\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ a una $\lambda = 410 \text{ nm}$. El LC (H_2O_2) = $0,6 \text{ mg/L}$.

La cantidad total de hierro fue cuantificada al inicio y al final de cada experimental por espectrometría de absorción atómica (AAS) utilizando un espectrómetro Thermo Scientific iCE 3000 Series, a una $\lambda = 248,3 \pm 0,2 \text{ nm}$ (LC = $0,03 \text{ mg/L}$). Para dicho análisis, se tomaba una alícuota de 25 mL de muestra, sin filtración previa, al inicio y al final de la experimental y se acidificaba para asegurar que todas las especies de hierro estuvieran en solución.

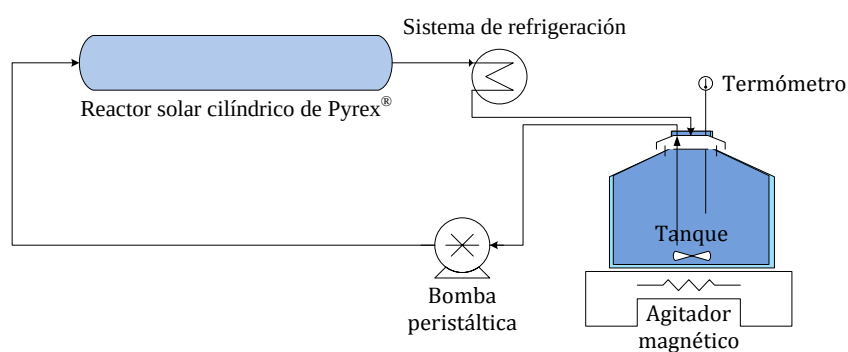


Figura 1.- Esquema del sistema experimental.

RESULTADOS OBTENIDOS

Eliminación de 1 mg/L 2,4-D de una matriz de agua Milli-Q

Los resultados de eliminación de 1 mg/L 2,4-D en agua Milli-Q se representan en función del *tiempo acumulado de irradiación normalizado* ($t_{3mW,n}$) (Figuras 2 y 3).

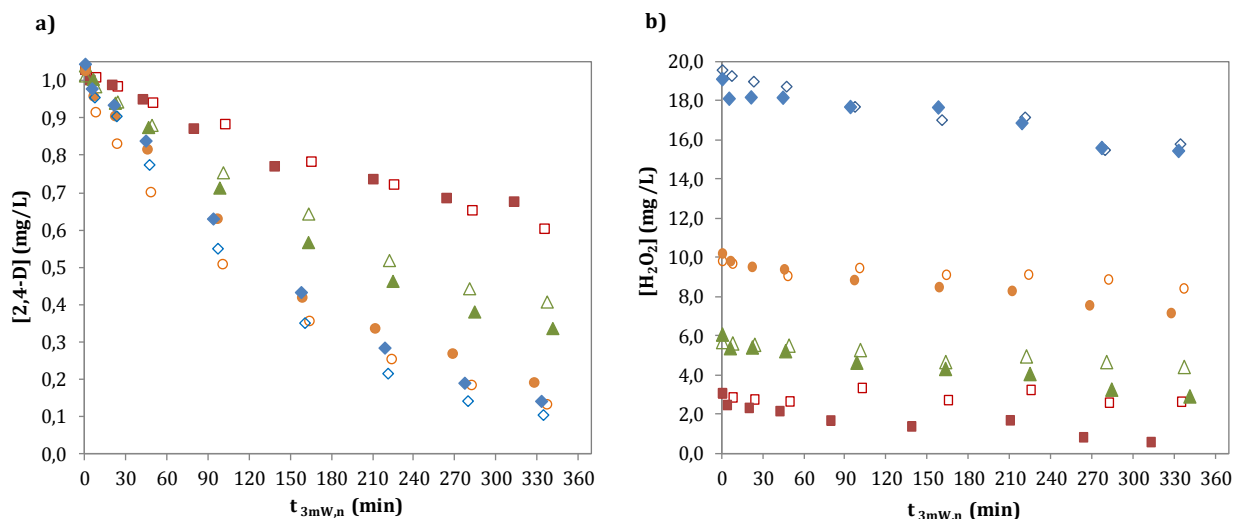


Figura 2.- Evolución temporal de 2,4-D (Figura 2.a) y H₂O₂ (Figura 2.b) para el tratamiento de 500 mL de una solución de 1 mg/L 2,4-D mediante radiación solar bajo las siguientes condiciones: (■) [H₂O₂]₀ = 3 mg/L, [Fe(III)]₀ = 0,6 mg/L, pH₀ = 7; (□) [H₂O₂]₀ = 3 mg/L, pH₀ = 7; (▲) [H₂O₂]₀ = 6 mg/L, [Fe(III)]₀ = 0,6 mg/L, pH₀ = 7; (△) [H₂O₂]₀ = 6 mg/L, pH₀ = 7; (●) [H₂O₂]₀ = 10 mg/L, [Fe(III)]₀ = 0,6 mg/L, pH₀ = 7; (○) [H₂O₂]₀ = 10 mg/L, pH₀ = 7; (◆) [H₂O₂]₀ = 20 mg/L, [Fe(III)]₀ = 0,6 mg/L, pH₀ = 7; (◇) [H₂O₂]₀ = 20 mg/L, pH₀ = 7.

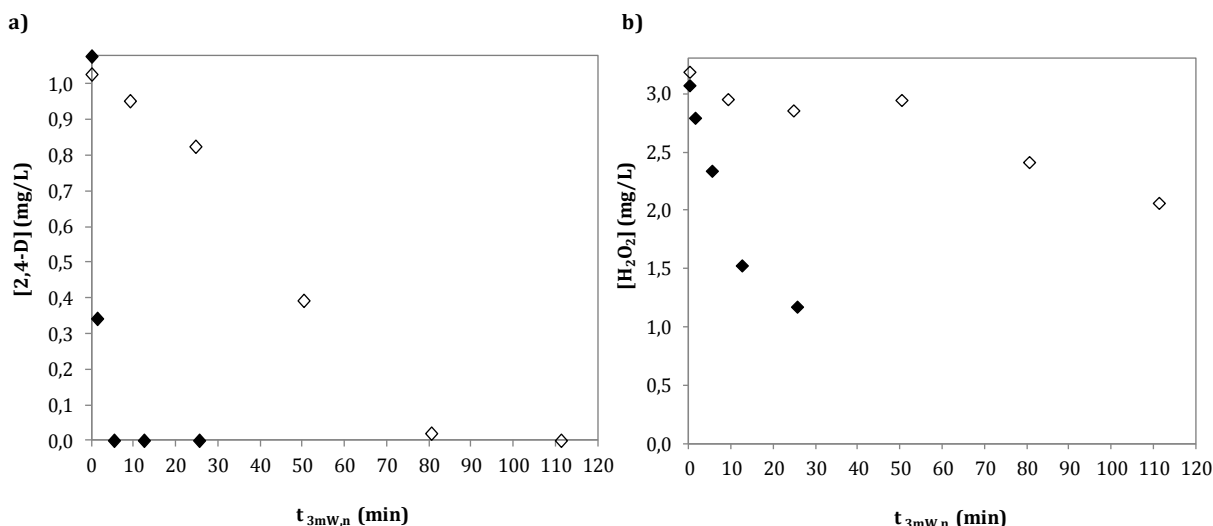


Figura 3.- Evolución temporal de 2,4-D (Figura 3.a) y H₂O₂ (Figura 3.b) para el tratamiento de 500 mL de una solución de 1 mg/L 2,4-D mediante radiación solar bajo las siguientes condiciones: (◆) [H₂O₂]₀ = 3 mg/L, [Fe(III)]₀ = 0,6 mg/L, a pH₀ = 3,6; (◇) [H₂O₂]₀ = 3 mg/L, a pH₀ = 3,6 (sin Fe(III) inicial agregado, [Fe]_{final} = 0,03 mg/L).

Los resultados obtenidos para el proceso de foto-peroxidación y foto-Fenton solar a pH inicial neutro para distintas concentraciones iniciales de H₂O₂ (3, 6, 10 y 20 mg/L) se presentan en la Figura 2. A dicho pH, no se observan diferencias significativas en los valores de degradación de 2,4-D alcanzados entre el proceso de foto-Fenton y el de foto-peroxidación solar para una misma concentración inicial de H₂O₂. Es destacable el hecho que la concentración de hierro total en la solución una vez finalizados los tratamientos de foto-Fenton a pH neutro era prácticamente nula. Este hecho está asociado a que, a dicho pH, la mayor parte del hierro iba quedando adsorbido en la pared interior de los tubos de recirculación. Experimentos previos realizados con un reactor cilíndrico expuesto a una lámpara de Xe, trabajando en *batch*, también habían confirmado que no

había una diferencia significativa entre los resultados obtenidos para los experimentos de foto-Fenton y los de foto-peroxidación. Esto parecería indicar que las especies de hierro, en suspensión o adsorbidas en el interior de los tubos, no contribuyen significativamente en el global del proceso, siendo posiblemente el proceso de fotólisis solar del H_2O_2 (iniciado mediante la Eq. 11) el de mayor peso respecto a la formación de especies de oxígeno reactivas (ROS) que provocarían la degradación del herbicida 2,4-D. La degradación final de 2,4-D ($t_{3mW,n} \sim 327 - 333$ min) cuando se trabaja con una concentración inicial de H_2O_2 de 10 o 20 mg/L es similar, siendo ésta cercana a 0,1 mg/L 2,4-D (Código Alimentario Argentino, 2007). Sin embargo, concentraciones inferiores de dicho reactivo no permiten alcanzar la degradación del herbicida deseada.

La concentración de 2,4-DCP al final de los distintos ensayos realizados a pH neutro es inferior al límite de cuantificación (LC) obtenido por HPLC ($< 0,009$ mg/L). Sin embargo, sería deseable optimizar este valor para tener un LC un orden de magnitud inferior de tal forma de asegurar con un mayor grado de confianza que el agua tratada se encuadra en la normativa US EPA para aguas de consumo ($< 0,01$ mg/L) (US EPA, 2015).

Bajo las distintas condiciones, el pH disminuye ligeramente, obteniendo un pH al final de los distintos ensayos de entre 5,5 – 6,8.

Si el proceso se lleva a cabo a pH = 3,6 (Figura 3), la cinética de degradación del herbicida se ve incrementada. En este caso, se intentó llevar a cabo el proceso de foto-peroxidación solar (sin añadir Fe(III) al principio del experimento) utilizando una $[H_2O_2]_0 = 3$ mg/L. Sin embargo, la cantidad total de hierro en el agua al final del tratamiento fue de alrededor de 0,03 mg/L. La presencia de hierro indicaría una lixiviación parcial de especies previamente adsorbidas en los tubos de recirculación en las experiencias a pH neutro. Cabe destacar que después de cada ensayo el sistema se lavaba con ácido sulfúrico diluido para eliminar el hierro que pudiera haber quedado adsorbido en los tubos de recirculación. Asimismo, el tubo de Tygon situado en la bomba peristáltica (material que se ve más afectado a pH ácido) era cambiado en cada experimental. No obstante estas precauciones, trazas de hierro permanecían en el interior de los tubos de PP y eran desorbidas durante los tratamientos a pH ácido.

Estos resultados indicarían que incluso muy bajas cantidades de hierro (0,03 mg/L) son suficientes para degradar 1 mg/L 2,4-D y su producto de degradación principal (2,4-DCP) en un $t_{3mW,n} = 111$ con una $[H_2O_2]_0 = 3$ mg/L. Cuando se añaden 0,6 mg/L Fe(III) al principio de la experimental bajo esta misma concentración de H_2O_2 (foto-Fenton), se obtiene la eliminación total del herbicida y del 2,4-DCP en un $t_{3mW,n} = 26$ min. Aunque a dicho pH no se detecta 2,4-D conforme la metodología de cuantificación utilizada, sería adecuado tener límites de cuantificación un orden inferior para corroborar que también se cumplirían los límites fijados por la US EPA ($[2,4-D] < 70$ µg/L, US EPA, 2007) y por la OMS ($[2,4-D] < 30$ µg/L, WHO, 2003).

Durante los ensayos realizados a pH ácido, este parámetro se mantiene constante alrededor de 3,6.

En los distintos tratamientos se determinó la concentración de peróxido de hidrógeno a lo largo del tiempo (Figura 2b y Figura 3b), siendo el consumo global de éste, en general, ligeramente superior cuando se lleva a cabo el proceso de foto-Fenton respecto al de foto-peroxidación a pH inicial neutro, y significativamente superior cuando se trabaja a pH ácido.

En los distintos tratamientos, sería necesario llevar a cabo un post-tratamiento de eliminación del peróxido de hidrógeno residual (relativamente sencillo debido a su rápida descomposición en el agua, especialmente a partir de 35°C) y la readecuación del pH del agua para una ingesta segura.

Eliminación de 1 mg/L 2,4-D de una matriz de agua superficial simulada

Dados los resultados promisorios obtenidos con agua Milli-Q, se reemplazó la misma por un agua superficial simulada para evaluar si el proceso de foto-peroxidación y el de foto-Fenton solar podrían ser utilizados con un agua real, donde el efecto de la matriz juega un papel especialmente importante. La evolución temporal del 2,4-D y del H₂O₂ en la matriz de agua superficial simulada se presentan en la Figura 4.

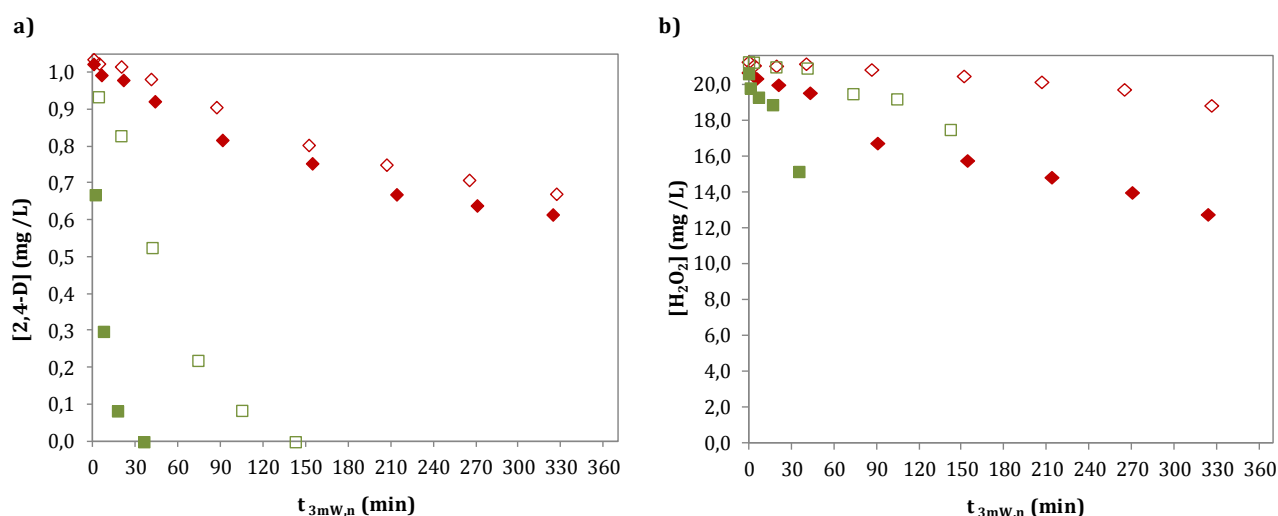


Figura 4.- Evolución temporal de 2,4-D (Figura 4.a) y H₂O₂ (Figura 4.b) para el tratamiento de 500 mL de un agua real simulada contaminada con 1 mg/L 2,4-D mediante radiación solar bajo las siguientes condiciones: (♦) [H₂O₂]₀ = 20 mg/L, [Fe(III)]₀ = 0,6 mg/L, a pH₀ = 7; (◇) [H₂O₂]₀ = 20 mg/L, a pH₀ = 7; (■) [H₂O₂]₀ = 20 mg/L, [Fe(III)]₀ = 0,6 mg/L, a pH₀ = 3,6; (□) [H₂O₂]₀ = 20 mg/L, a pH₀ = 3,6 (sin Fe(III) inicial agregado, [Fe]_{final} = 0,05 mg/L).

En la matriz de agua superficial simulada especificada anteriormente, la cinética de degradación de 1mg/L 2,4-D se ve disminuida respecto a las experimentales con agua Milli-Q debido al efecto *scavenger* de las sales inorgánicas y a la presencia competitiva de los ácidos húmicos.

Utilizando una [H₂O₂]₀ = 20 mg/L y sin añadir ni detectar hierro en el agua (proceso de foto-peroxidación), a pH₀ = 7, se alcanza una degradación del 2,4-D del 35% en un t_{3mW,n} = 327 min. Bajo estas mismas condiciones, la adición de 0,6 mg/L Fe(III) incrementa ligeramente el porcentaje de degradación final, siendo éste del 40% en un t_{3mW,n} = 324 min. La diferencia de rendimiento entre ambos procesos es poco significativa, pero ambos presentan una degradación inferior (35-40%) a la obtenida bajo la misma concentración de H₂O₂ cuando se utilizaba agua Milli-Q (90%) en lugar de agua superficial simulada.

En este caso el pH se ve ligeramente incrementado, alcanzando un pH 8.0 al final de los tratamientos.

Cuando se trabaja a pH = 3,6, con una [H₂O₂]₀ = 20 mg/L y en presencia de 0,6 mg/L Fe(III), se obtiene la degradación total del herbicida y de su producto de degradación principal (2,4-DCP) en un t_{3mW,n} = 35 min. El proceso que teóricamente tenía que ser de foto-peroxidación solar, utilizando una [H₂O₂]₀ = 20 mg/L y a

este mismo pH, dio lugar a la eliminación total del herbicida y del 2,4-DCP en un $t_{3mW,n} = 142$ min; sin embargo, la cantidad de hierro total determinada al final del ensayo fue de alrededor de 0,05 mg/L (lixiviación del hierro que había quedado absorbido en los tubos de recirculación), siendo éste, en realidad, un tratamiento de foto-Fenton solar con bajas concentraciones de hierro. En estos experimentos, el pH también se mantiene constante alrededor de 3,6.

Es destacable que el consumo final de peróxido de hidrógeno durante el proceso de foto-Fenton a pH neutro es significativamente superior a cuando se trabajaba con agua Milli-Q. Este hecho podría atribuirse a que, en la matriz de agua real simulada, el Fe(III) se compleja con los ácidos húmicos, quedando éste en disolución y pudiendo contribuir al proceso de foto-Fenton homogéneo a un pH cercano a la neutralidad.

Estos resultados indicarían que, bajo la matriz sintética que simula el agua superficial escogida en esta investigación, y bajo las condiciones operacionales estudiadas, sería necesario acidificar el agua para eliminar completamente el 2,4-D y su producto de degradación principal, 2,4-DCP.

Esto implicaría que se tendría que llevar a cabo un pre-tratamiento y post-tratamiento para condicionar el pH del agua al deseado, y adicionalmente se tendría que contemplar un post-tratamiento para eliminar el peróxido de hidrógeno restante.

Se plantean como próximos objetivos evaluar la eliminación del herbicida 2,4-D en un agua real, estudiando la influencia de la matriz en el proceso y la posibilidad de trabajar a pH cercano a la neutralidad para evitar, como mínimo, la etapa de pre-tratamiento. Asimismo, se hace necesario caracterizar físicoquímica y microbiológicamente el agua antes y después del proceso propuesto en este estudio puesto que probablemente sea necesario combinarlo con otros tratamientos para eliminar componentes indeseables como los metales pesados y obtener la calidad del agua deseada para consumo humano.

CONCLUSIONES

Este estudio demuestra que el proceso de foto-peroxidación solar, junto con el de foto-Fenton solar con bajas concentraciones de Fe(III) (iguales o inferiores a 0,6 mg/L), pueden postularse como tecnologías apropiadas para eliminar el herbicida 2,4-D del agua. Sería necesario evaluar la efectividad de dichos tratamientos con un agua real, evaluando el efecto de la matriz sobre el rendimiento del proceso y la posibilidad de combinarlos secuencialmente con otros procesos para obtener la calidad del agua deseada.

Agradecimientos. Los autores agradecen al CONICET, a la UNLP, al ITBA y al CEGET-MG por su soporte económico. Anna Serra-Clusellas agradece al CONICET por la beca post-doctoral otorgada para efectuar dicha investigación. Se agradece también a Jose Mazza, Mauro Esteban Vanarelli y Pablo Covicchioni del ITBA por su soporte técnico durante la ejecución del proyecto.

REFERENCIAS

Avigliano, E., et al. 2015. Heavy metals and trace elements in muscle of silverside (*Odontesthes bonariensis*) and water from different environments (Argentina): aquatic pollution and consumption effect approach. Science of the Total Environment 506–507, pp. 102–108.

- Barceló, D. 2003. *Emerging Pollutants in Water Analysis*. Trends in Analytical Chemistry, 22,10, XIV-XVI.
- Bossmann, S.H.; Oliveros, E.; Göb, S.; Siegwart, S.; Dahlen, E.P.; Payawan, L.; Straub, M.; Wörner, M.; Braun, A.M. 1998. *New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced fenton reactions*. The Journal of Physical Chemistry A, 102, 28, 5542-5550.
- Chen, H. ; Zhang, Z. ; Yang, Z. ; Yang, Q. ; Li, B. ; Bai, Z. 2015. *Heterogeneous fenton-like catalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water with FeS*. Chemical Engineering Journal 273, 481-489.
- Código Alimentario Argentino. 2007. Ley 18284. Capítulo X. Artículo 982 - (Resolución Conjunta SPRyRS y SAGPyA N° 68/2007 y N° 196/2007).
- Conte, L.O.; Querini, P.; Albizzati, E.D.; Alfano, O.M. 2014. *Photonic and quantum efficiencies for the homogeneous photo-Fenton degradation of herbicide 2,4-D using different iron complexes*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 89, 1967-1974.
- Conte, L.O.; Schenone, A.V.; Alfano, O.M. 2016. *Photo-Fenton degradation of the herbicide 2,4-D in aqueous medium at pH conditions close to neutrality*. Journal of Environmental Management 170, 60-69.
- Diccionario de Acción Humanitaria y Cooperación al Desarrollo. 2015. <http://www.dicc.hegoa.ehu.es/listar/mostrar/214>
- Gutierrez-Zapata, H.M.; Rojas, K.; Sanabria, J.; Rengifo-Herrera, J.A. 2016. *2,4-D abatement from groundwater samples by photo-Fenton processes at circumneutral pH using naturally iron present. Effect of inorganic ions*. Environmental Science and Pollution Research. DOI: 10.1007/s11356-016-7067-5.
- Hincapié Pérez, M., et al. 2006. *Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes*. Appl. Catal. B. Environ. 64, 272-281.
- Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A.M. 1993. *Photochemical processes for water treatment*. Chem. Rev., 93 (2), 671-698.
- Luna, A.J.; Nascimento, C.A.O.; Foletto, E.L.; Moraes, J.E.F.; Chiavone-Filho, O. 2014. *Photo-fenton degradation of phenol, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4-dichlorophenol mixture in saline solution using a falling-film solar reactor*. Environmental Technology 35, 364-371.
- Paterlini, W.C. and Nogueira, R.F.P. 2005. *Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D*. Chemosphere 58, 1107-1116.
- República Argentina. Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación. 2005. *Desarrollos de niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente correspondientes a 2,4-D*.
- SENASA, www.senasa.gov.ar
- Serra-Clusellas, A.; Braga, N.; Bertini, L.M.; Stripeikis, J.D.; Fidalgo de Cortalezzi, M.M.; Pizzio, L.R.; Rengifo-Herrera, J.A. 2016. *Water, Air & Soil Pollution*. In review.
- Sun, Y. and Pignatello, J.J. 1993. *Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-d by iron(3+)/hydrogen peroxide/UV*. Environmental Science and Technology 27, 304-310.
- Stumm, W. y Morgan, J.J. 1996. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3rd Edition. A Wiley. -Interscience publication. John Wiley & SONS, INC. ISBN: 0-471-51184-6.
- US EPA. 2007. *2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D)*. Chemical Summary. 12p.
- US EPA. 2015. EPA 820-R-15-084. *Update of Human Health Ambient Water Quality Criteria: 2,4-Dichlorophenol* 120-83-2. 25p.
- Welcher, F.J. 1975. *Standard Methods of Chemical Analysis*, 6th ed., R.E. Krieger Publishing Company, Huntington 2B. 1827-1828.
- WHO. 2003. *2,4-D in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*. 8p.
- WHO. International Agency for Research on Cancer. 2015. *IARC Monographs evaluate DDT, lindane, and 2,4-D*. Press Release n° 236. 2p.