

**TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE UN CULTIVO DE
TOMATE CONTAMINADAS CON MANCOZEB Y LAMBDA-CIHALOTRINA
APLICANDO UN PROCESO DE FOTOCATÁLISIS SOLAR ACOPLADO
A UN SISTEMA BIOLÓGICO A ESCALA PILOTO**

CLAUDIA MARCELA MEJÍA COBO

Estudiante de química



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI**

2013

**TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE UN CULTIVO DE
TOMATE CONTAMINADAS CON MANCOZEB Y LAMBDA-CIHALOTRINA
APLICANDO UN PROCESO DE FOTOCATÁLISIS SOLAR ACOPLADO
A UN SISTEMA BIOLÓGICO A ESCALA PILOTO**

CLAUDIA MARCELA MEJÍA COBO
Estudiante de química

Trabajo de Grado presentado como requisito parcial para optar al título de Químico

Director
Norberto Benítez Vásquez, Qco. Dr. Sc.

Codirector
Nelson Adrián Campo, Qco.

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2013

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI

CLAUDIA MARCELA MEJÍA COBO (09-08-1988)

**TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE UN CULTIVO DE
TOMATE CONTAMINADAS CON MANCOZEB Y LAMBDA-CIHALOTRINA
APLICANDO UN PROCESO DE FOTOCATÁLISIS SOLAR ACOPLADO A UN SISTEMA
BIOLÓGICO A ESCALA PILOTO**

Palabras clave:

Fotodegradación de pesticidas

Helio-fotocatálisis

Foto-Fenton

Mancozeb

Lambda-cihalotrina

Biodegradabilidad de contaminantes

Test Zanh-Wellens

Aguas agroindustriales

Oxidación biológica



PARTE 2. Autorización para publicar y permitir la consulta y uso de obras en el Repositorio Institucional.

Con base en este documento, Usted autoriza la publicación electrónica, consulta y uso de su obra por la UNIVERSIDAD DEL VALLE y sus usuarios de la siguiente manera;

a. Usted otorga una (1) licencia especial para publicación de obras en el repositorio institucional de la UNIVERSIDAD DEL VALLE (Parte 1) que forma parte integral del presente documento y de la que ha recibido una (1) copia.

Si autorizo ☒ No autorizo ☐

b. Usted autoriza para que la obra sea puesta a disposición del público en los términos autorizados por Usted en los literales a), y b), con la **Licencia Creative Commons Reconocimiento - No comercial - Sin obras derivadas 2.5 Colombia** cuyo texto completo se puede consultar en <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.5/co/> y que admite conocer.

Si autorizo ☒ No autorizo ☐

Si Usted no autoriza para que la obra sea licenciada en los términos del literal b) y opta por una opción legal diferente descríbala¹:

En constancia de lo anterior,

Título de la obra:

Tratamiento de aguas residuales provenientes de un cultivo de tomate contaminadas con Monocrotop y Lambda-cyhalotrina aplicando un proceso de fotocatalisis solar acoplado con un sistema biológico a escala Piloto

Autores:

Nombre:

Claudia Marcela Mejía Cobo

Firma: Claudia Alejia Cobo
C.C. 1.130.639.621

Nombre:

Firma: _____
C.C. _____

Nombre:

Firma: _____
C.C. _____

Fecha: 28- Octubre - 2013

(Si desea una versión digital del formulario, una vez esté diligenciado utilice los programas "pdfcreator" o "Dopdf", los cuales le permitirán convertir el archivo a pdf y así podrá guardarlo)

¹ Los detalles serán expuestos de ser necesario en documento adjunto



UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS
ACTA DE EVALUACION DE TRABAJO DE GRADO
PROGRAMA ACADEMICO DE QUIMICA

JURADO CONFORMADO POR:

1. DR. NORBERTO BENÍTEZ
2. DRA. MARTHA ISABEL PAEZ
3. DR. NELSON ADRIÁN CAMPO

El día 25 de Octubre de 2013 a las 10:00 A.M se llevó a cabo la ENTREGA DE LA EVALUACION () SUSTENTACION (X) del INFORME FINAL DEL TRABAJO DE GRADO titulado "TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE UN CULTIVO DE TOMATE CONTAMINADAS CON MANCOZEB Y LAMBDA-CIHALOTRINA APLICANDO UN PROCESO DE FOTOCATÁLISIS SOLAR ACOPLADO A UN SISTEMA BIOLÓGICO A ESCALA PILOTO".
Presentado por la estudiante CLAUDIA MARCELA MEJÍA COBO código 0910307 bajo la dirección del Dr. NORBERTO BENÍTEZ.

Candidato a Grado para la ceremonia de:

RESULTADO DE LA EVALUACION:



APROBADO .
REPROBADO.

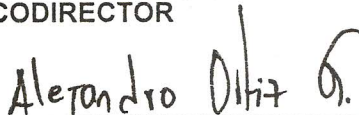
Se recomienda modificaciones: SI () NO ().

OBSERVACIONES:


NORBERTO BENÍTEZ
DIRECTOR


MARTHA ISABEL PAEZ
JURADO

Nelson Adrian Campo C.
NELSON ADRIÁN CAMPO
CODIRECTOR


ALEJANDRO ORTIZ
DIRECTOR PROGRAMA ACADÉMICO

Lo más bello que podemos experimentar es el lado misterioso de la vida; es el sentimiento profundo que se encuentra en la cuna del arte y de la ciencia verdadera.

Albert Einstein

RESUMEN

En los cultivos de tomate son empleadas altas cantidades de pesticidas con el fin de garantizar buena producción y rendimiento de las cosechas, los más utilizados para esta práctica son el Mancozeb y Lambda-cihalotrina, caracterizados por su amplio espectro de acción fungicida e insecticida respectivamente, que tras su aplicación excesiva generan aguas residuales contaminadas con sustancias recalcitrantes causantes de un grave problema de contaminación ambiental. El tratamiento de esta clase de aguas residuales es complejo debido a la baja biodegradabilidad de los contaminantes orgánicos presentes; lo cual ha hecho necesario implementar sistemas de tratamiento eficientes para descontaminación de este tipo de aguas residuales. En este estudio se implementó un sistema fotocatalítico-biológico para el tratamiento de aguas residuales agroindustriales provenientes de cultivos de tomate. En primera instancia se optimizaron las condiciones de fotocatálisis (6,75 ppm Fe^{2+} y 235 ppm H_2O_2) partiendo de un diseño central compuesto (DCC), la degradación fotocatalítica de ambos pesticidas y de su mezcla (50 ppm cada uno) se llevó a cabo utilizando en un colector parabólico compuesto (CPC), además se estudió la evolución de la biodegradabilidad de las aguas con el tiempo de fototratamiento. Los resultados obtenidos revelan un 100% de degradación de etilentiourea (principal producto toxico de la hidrolisis del mancozeb) con baja mineralización al cabo de 30 minutos de fototratamiento; por su parte el pesticida lambda-cihalotrina se degradó un 53.2% con una mineralización del 80,6% a las 3 horas; mientras que para la mezcla de los pesticidas se obtuvo una degradación del 100% y 37,1% para etilentiourea y lambda-cihalotrina respectivamente, con una mineralización del 61,7%. Los estudios de biodegradabilidad por medio del test de Zahn-Wellens confirmaron que las soluciones fototratadas son biodegradables y pueden ser vertidas a un sistema biológico completando su mineralización. La eficiencia del acople fotocatalítico-biológico oscilo entre un 69,3% y 70,8%, con un aporte en la remoción de carbono orgánico del 58,3% por parte del fototratamiento y de un 11,0% a un 12,5% por parte de los sistemas biológicos. Lográndose finalmente con este sistema acoplado, la eliminación total de estos pesticidas en un efluente agroindustrial, con una alta remoción de carga orgánica que oscila entre un 93,6 y 100%.

Palabras clave: Helio-fotocatálisis, foto-Fenton, Mancozeb, λ -cihalotrina, biodegradabilidad de contaminantes, Test Zanh-Wellens, aguas agroindustriales, oxidación biológica.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	15
2. PLANTEAMIENTO Y JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA	17
3. OBJETIVOS	19
3.1 OBJETIVO GENERAL	19
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
4. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	20
4.1 CONTAMINACIÓN DE EFLUENTES HIDRÍCOS POR AGROQUÍMICOS	20
4.2 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAOs)	22
4.2.1 Fotocatálisis homogénea	24
4.2.1.1 Proceso Fenton y foto-Fenton	24
4.3 PESTICIDAS OBJETO DE ESTUDIO	27
4.3.1 Mancozeb y mecanismos de degradación	27
4.3.2 λ -Cihalotrina y mecanismos de degradación	30
4.4 FOTOACTORES SOLARES. COLECTOR PARABÓLICO COMPUESTO (CPC)	32
4.5 PROCESO DE TRATAMIENTO BIOLÓGICO	33
4.5.1 Filtros percoladores	34
4.5.1.1 Carga orgánica	35
4.5.1.2 Carga hidráulica	36
4.5.1.3 Cociente de remoción y eficiencia	36
4.6 VIABILIDAD DE ACOPLAMIENTO ENTRE UN PROCESO FOTOQUÍMICO Y BIOLÓGICO	37
5. METODOLOGÍA	39
5.1 REACTIVOS	39
5.2 EQUIPOS	39
5.3 CONDICIONES ANALÍTICAS, DETERMINACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE MANCOZEB Y λ -CHT	40
5.4 DEGRADACIÓN DE LOS PESTICIDAS CON FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA	41
5.4.1 Reactor fotocatalítico	41
5.4.2 Optimización de las condiciones fotocatalíticas	44

5.5 FILTRO PERCOLADOR.....	44
5.5.1 Características filtro percolador.....	44
5.5.2 Aclimatación del filtro percolador	45
5.5.3 Operación filtro percolador	46
5.6 MÉTODOS ANÁLITICOS	46
5.6.1 Determinación de H_2O_2	46
5.6.2 Determinación de la biodegradabilidad	47
5.6.2.1 Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5)	47
5.6.2.2 Demanda Química de Oxígeno (DQO)	47
5.6.2.3 Relación DBO_5 /DQO.....	48
5.6.2.5 Carbono Orgánico Disuelto (COD).....	49
5.6.3 Determinación de los sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV)	50
5.6.4 Caracterización de un suelo agrícola cultivado con tomate.....	50
5.6.4.1 pH.....	51
5.6.4.2 Humedad	51
5.6.4.3 Textura.....	51
5.6.4.4 Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC).....	53
5.6.4.5 Determinación del Contenido Materia Orgánica.....	54
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
6.1 CONDICIONES ÓPTIMAS DEL MÉTODO FOTOCATALÍTICO	55
6.2 DEGRADACIÓN DE LOS PESTICIDAS MANCOZEB, λ -CIHALOTRINA Y SU MEZCLA MEDIANTE HELIO FOTO-FENTON	56
6.2.1 Degradación de Etilentiourea (ETU)	57
6.2.2 Degradación de λ -cihalotrina (λ -CHT).....	60
6.2.3 Degradación de los pesticidas (λ -CHT + ETU) en una Mezcla	62
6.3 ESTUDIOS DE BIODEGRADABILIDAD.....	64
6.3.1 Medida de la demanda química de oxígeno (DQO).....	64
6.3.2 Medida de toxicidad por inhibición de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5).....	65
6.3.3 Medida de biodegradabilidad inherente. Test Zahn-Wellens.....	66

6.4 ACOPLAMIENTO DE UN TRATAMIENTO DE FOTOCATALISIS SOLAR CON UN SISTEMA DE OXIDACION BIOLÓGICA PARA LA DEPURACIÓN DE EFLUENTES CONTAMINADOS CON PESTICIDAS	67
6.4.1 Filtro percolador de lodos activos.....	68
6.4.2 Columna de suelos	70
7. CONCLUSIONES	73
8. PERSPECTIVAS	75
9. REFERENCIAS	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectro de la irradiación solar comparado con los espectros de absorción de una solución de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0,25 mM Fe que equivale a 28 ppm de Fe^{3+}) y una suspensión de TiO_2 (50 mg/L) O.D.: densidad óptica de muestras de 1 cm de espesor ⁽¹⁸⁾	27
Figura 2. Estructura de: a) Mancozeb y b) Etilentiourea (ETU).	28
Figura 3. Caminos de degradación del Mancozeb.	29
Figura 4. Rutas de oxidación de ETU.	29
Figura 5. Estructura química de dos isómeros de la λ -CHT.	30
Figura 6. Caminos y productos en la fotodegradación de la λ -CHT.....	32
Figura 7. Radiación solar reflejada en un colector CPC. Toda la luz que llega a la apertura del colector será reflejada sobre el reactor si el ángulo de incidencia es menor del ángulo de aceptación del CPC.....	33
Figura 8. Diagrama del montaje experimental empleado con las dimensiones del empaque y de la carcasa del filtro ⁽³⁷⁾	35
Figura 9. Apariencia pesticidas de estudio; a) Mancozeb, b) ETU y c) λ -CHT.	41
Figura 10. Esquema conceptual de acoplamiento fotocátalisis solar y tratamiento biológico.	42
Figura 11. Reactor CPC.....	43
Figura 12. a) Filtro percolador, b) Material de soporte.	45
Figura 13. Método granulométrico.	52
Figura 14. Método para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico.	53
Figura 15. Método colorimétrico para determinación de materia orgánica.	54
Figura 16. Superficie de respuesta de ETU.	56
Figura 17. Cromatogramas a) ETU y EU, b) λ -CHT, (50 ppm).	57
Figura 18. Degradación de ETU mediante el proceso foto-Fenton, control peróxido, fotolisis y Fenton, mineralización de ETU a pH = 2,81 y [ETU] = 50,00 ppm.	58
Figura 19. Rutas de oxidación de ETU.	58
Figura 20. Estructura del Mancozeb.	59
Figura 21. Actividad catalítica en la descomposición de peróxido de hidrógeno de los metales de transición en medio homogéneo (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+}) ⁽⁵⁶⁾	59
Figura 22. Degradación de λ -CHT mediante el proceso foto-Fenton, control peróxido, fotolisis y Fenton, de λ -CHT a pH = 2,80 y concentración de 50,00 ppm.	61
Figura 23. Mineralización de λ -CHT mediante el proceso foto-Fenton, control peróxido, fotolisis y Fenton, de λ -CHT a pH = 2,80 y concentración de 50,00 ppm.	62
Figura 24. Degradación de la mezcla de pesticidas mediante el proceso foto-Fenton, control peróxido, fotolisis y Fenton, a pH = 2,80 y concentración de 50,00 ppm tanto de λ -CHT y ETU.	63

Figura 25. Mineralización de la mezcla de pesticidas mediante el proceso foto-Fenton, control peróxido, fotólisis y Fenton, a pH = 2,80 y concentración de 50,00 ppm tanto de λ-CHT y ETU.	64
Figura 26. Comportamiento de DQO respecto a la fotocatalisis. Condiciones de trabajo: [Fe ²⁺]= 6,75 ppm, [H ₂ O ₂]= 235 ppm, pH = 2,80, [ETU] = 50,00 ppm y [λ-CHT] = 50,00 ppm.	65
Figura 27. Variación de la Biodegradabilidad de los pesticidas de estudio mediante test Zahn-Wellens.	67
Figura 28. Degradación, mineralización y cambio de pH de la mezcla mediante el proceso Fenton. Condiciones de fotocatalisis: [Fe ²⁺]= 6,75 ppm, [H ₂ O ₂]= 235 ppm, pH = 2,90.	68

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones analíticas para el estudio de los pesticidas.	40
Tabla 2. Valores máximos y mínimos de las variables de estudio para la elaboración del diseño central compuesto.	44
Tabla 3. Reactivos y cantidades para la determinación del test de Zahn-Wellens.	48
Tabla 4. Resultados obtenidos en la optimización de las variables de concentración de Fe^{2+} y H_2O_2	55
Tabla 5. Parámetros de trabajo filtro percolador de lodos activos.	68
Tabla 6. Eficiencia del filtro percolador en la remoción de carga orgánica para una proporción variable de agua fototratada (AF) y agua residual sintética (ARS), (60% AF-40% ARS).	70
Tabla 7. Características principales suelo cultivo de Guacarí.	70
Tabla 8. Eficiencia de la columna de suelo en la remoción de carga orgánica para una proporción variable de agua fototratada (AF) y agua residual sintética (ARS), (60% AF-40% ARS).	71

ACRÓNIMOS

AF:	Agua fototratada
ARS:	Agua residual sintética
COD:	Carbono orgánico disuelto
Conc.	Concentración
COT:	Carbono orgánico total
CPC:	Colector parabólico compuesto
DBO:	Demanda bioquímica de oxígeno
DQO:	Demanda química de oxígeno
ETU:	Etilentiourea
EU:	Etilenurea
HPLC:	Cromatografía líquida de alta resolución
Mezcla:	Solución de mezcla de pesticidas ETU y λ -CHT
MO:	Materia orgánica
PAOs:	Procesos avanzados de oxidación
Q _{uv}	Energía acumulada
RH:	Contaminante
SST:	Sólidos suspendidos totales
SSV:	Sólidos suspendidos volátiles
λ -CHT:	Lambda-cihalotrina

1. INTRODUCCIÓN

La persistencia (resistencia química, física y biológica a la degradación) de los pesticidas causa la contaminación de las fuentes hídricas naturales, debido a que se acumula en los ecosistemas, se incorporan a suelos, pastizales, vegetales y animales comestibles; que al ser consumidos actúan como transportadores de estas sustancias tóxicas a los organismos vivos superiores. Así mismo, por lixiviación se incorporan al agua, provocando impactos en los recursos naturales ⁽¹⁾. Este tipo de aguas han sido tradicionalmente tratadas por métodos convencionales como: sedimentación, filtración, desinfección con cloro, filtración por membrana (osmosis inversa) entre otros; sin embargo, la efectividad de estos procesos se está viendo limitada en los últimos años, debido a que el impacto de los contaminantes al medio ambiente cada día es mayor, lo que significa mayores caudales de agua residuales a tratar ⁽²⁾.

Los cultivos de hortalizas utilizan fertilizantes tanto nitrogenados como fosfatados en cantidades elevadas, además de fungicidas e insecticidas, en donde uno de los ingredientes activos es el carbofurano, el cual se aplica directamente al suelo y por presentar gran movilidad se percola hacia el nivel freático; por esto las áreas de producción agrícola intensiva y modernizada en suelos drenados, causan que la actividad agrícola se considere como una fuente potencial de contaminación del agua subterránea por el uso frecuente de estos agroquímicos ⁽³⁾. El Mancozeb y λ -Cihalotrina (λ -CHT) son dos tipos de pesticidas empleados en la producción de tomate en Colombia ⁽⁴⁾. El Mancozeb se degrada rápidamente a un metabolito más tóxico, la etilentiourea (ETU). Se encontró que en promedio la persistencia de este fungicida es de 5 a 10 semanas ⁽⁵⁾. Por su parte la λ -CHT es un insecticida piretroide, altamente activo. En las plantas se degrada a una velocidad moderada (vida media de 4 a 12 semanas), se adsorbe por las partículas del suelo, siendo inmóviles en el medio ambiente ⁽⁶⁾.

En respuesta de una creciente demanda para el tratamiento de aguas residuales, se han desarrollado en los últimos años, nuevas tecnologías que tienen en cuenta en su aplicación factores fundamentales como la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas del sistema, la factibilidad del reúso, la economía y la eficiencia del proceso ⁽²⁾. Los procesos

avanzados de oxidación (PAOs) han mostrado ser una tecnología promisorio para la degradación de contaminantes persistentes en el medio ambiente. Estos procesos se basan en la oxidación de contaminantes por medio de sustancias químicas conocidas como especies reactivas de oxígeno (ROS), entre las que se encuentran el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), dichos radicales reaccionan con el contaminante y lo transforman en compuestos inocuos, biodegradables o incluso se mineralizan en CO_2 y agua, ya que tienen la propiedad de ser altamente oxidantes.

Aunque los PAOs son ampliamente empleados para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con sustancias biorecalcitrantes, su uso sigue siendo limitado debido a los altos costos de operación. Por lo tanto, la combinación de un proceso fotocatalítico homogéneo (foto-Fenton) como tratamiento preliminar en la transformación de compuestos orgánicos persistentes en intermediarios biodegradables, con un tratamiento de oxidación biológico, el cual que se considera un proceso factible para la biodepuración de materia orgánica, disminuye los costos de operación y aumenta la viabilidad de reúso del agua.

En el presente trabajo se implementó un sistema de tratamiento de aguas residuales agroindustriales contaminadas con pesticidas que acopla la fotocatálisis homogénea con un sistema biológico. Este método es eficaz en la degradación y mineralización de los principios activos de los pesticidas mancozeb y λ -cihalotrina, observándose que la fotocatálisis aumenta la biodegradabilidad, completándose su mineralización a través de la biomasa presente en los sistemas biológicos empleados.

2. PLANTEAMIENTO Y JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA

En Colombia se emplea un número apreciable de compuestos químicos para la protección de los cultivos, sin embargo, el uso inadecuado e incontrolado ha sido causa de múltiples afecciones de salud que van desde intoxicaciones leves o alergias, hasta casos de carcinogénesis, mutagénesis, teratogénesis y muerte, así como también de la destrucción de ecosistemas completos ⁽⁷⁾. En Latinoamérica, Colombia ocupa el tercer lugar en la utilización de plaguicidas, después de Brasil y México, con un consumo anual de 21 millones de kilogramos, de los cuales 17,1 se aplican en el sector agrario. No obstante, Colombia supera a dichos países en el grado de exposición, indicador que establece la relación entre el consumo de un producto y la población económicamente activa en el sector agrario, siendo superada sólo por Panamá y Costa Rica. El uso exagerado, persistencia y lipofilicidad de los plaguicidas favorece su residualidad y acumulación en alimentos, animales, suelos y principalmente en fuentes hídricas. Esta contaminación ocasiona la degradación de los suelos que puede conducir a un impacto negativo en el ambiente y particularmente en la productividad. Los productos de degradación son compuestos derivados de la transformación del plaguicida por procesos físicos, químicos y biológicos; y que varios de ellos pueden ser más tóxicos, e incluso más persistentes, que el plaguicida original ⁽⁸⁾. En el Valle del Cauca, el agua subterránea se utiliza principalmente para el riego de cultivos 85.000 hectáreas establecidas en cultivos de caña de azúcar, el abastecimiento público de 700.000 habitantes y para procesos industriales y de servicios de 122 industrias. Lo anterior muestra la importancia de preservar las fuentes de abastecimiento subterránea y tomar conciencia del potencial de contaminación de cada una de ellas ⁽³⁾.

Con el fin de disminuir el impacto causado por estos pesticidas usados en los cultivos de tomate del Valle del Cauca sobre la población usuaria, existen diversas tecnologías para la eliminación de los productos de transformación de los plaguicidas, que van desde tratamientos físicos como la adsorción y filtros percoladores, hasta tratamientos biológicos y procesos avanzados de oxidación (PAOs); los tratamientos de oxidación posiblemente constituyan en un futuro próximo uno de los recursos tecnológicos más utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos procedentes de efluentes

industriales (industrias químicas, agroquímicas, textiles, de pinturas, etc.), que no son tratables mediante técnicas convencionales como lagunas de biotratamiento, sedimentación, filtración o desinfección con cloro, entre otros, debido a su elevada estabilidad química y/o baja biodegradabilidad ⁽⁹⁾.

Los PAOs son una tecnología apta para el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos procedentes de efluentes, como lo son las aguas residuales agroindustriales contaminadas con pesticidas, que no son tratables fácilmente por métodos biológicos debido a su elevada estabilidad química y baja biodegradabilidad. Estos agroquímicos al ser vertidos excesivamente en los cultivos de tomate, se lixivian hacia el nivel freático sin ser tratados, causando una alta contaminación en las fuentes hídricas; por ello, la implementación del proceso foto-Fenton se considera como un sub-proceso en la integración del sistema de acople fotocátalisis-biológico para la remoción y depuración de pesticidas biorecalcitrantes, reduciendo el consumo de los recursos hídricos y aumentando la viabilidad de reúso de las aguas tratadas, sea como sistema de riego para el mismo cultivo o para consumo de este efluente. Disminuyendo con el tiempo, el impacto ambiental causado por estas sustancias biorecalcitrantes.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar un sistema de tratamiento de aguas residuales, a escala piloto, integrando un proceso de fotocátalisis solar y un sistema de oxidación biológico; para la degradación de los pesticidas Mancozeb y λ -CHT en aguas provenientes de cultivos de tomate.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Optimizar un sistema de acople solar-biológico para el tratamiento de aguas contaminadas con pesticidas Mancozeb y λ -CHT.
- Determinar la biotratabilidad de los efluentes provenientes del tratamiento heliofotocatalítico.
- Estudiar la viabilidad de reúso de los efluentes tratados mediante el sistema acoplado (fotocatalítico-biológico) y su compatibilidad con los suelos.

4. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

4.1 CONTAMINACIÓN DE EFLUENTES HIDRÍCOS POR AGROQUÍMICOS

Las fuentes de agua superficial son eje de desarrollo de los seres humanos que permiten el abastecimiento para las diferentes actividades socioeconómicas llevadas a cabo en los asentamientos poblacionales; no obstante, de forma paradójica muchas de estas actividades causan alteración y deterioro de las mismas. En general, las aguas superficiales están sometidas a contaminación natural (arrastre de material particulado y disuelto y presencia de materia orgánica natural –MON–) y de origen antrópico (descargas de aguas residuales domésticas, escorrentía agrícola, efluentes de procesos industriales, entre otros).

El mayor impacto sobre la salud pública se da a través de los sistemas de abastecimiento de agua; la alteración de las características organolépticas, físicas, químicas y microbiológicas de la fuente de abastecimiento incide directamente sobre el nivel de riesgo sanitario presente en el agua, el cual se define como el riesgo de transportar agentes contaminantes que puedan causar enfermedades de origen hídrico al hombre y los animales ó alterar el normal desempeño de las labores dentro del hogar ó la industria ⁽¹⁰⁾.

Desde los años cuarenta, el uso de plaguicidas ha aumentado de una manera continua, llegando a cinco millones de toneladas en el año de 1995 a escala mundial. Se observa una tendencia actual a la reducción en el uso de los mismos en los países desarrollados; no obstante éstos se siguen aplicando en forma intensiva en los países tropicales. Se ha establecido que sólo un 0.1% de la cantidad de plaguicidas aplicado llega a la plaga, mientras que el restante circula por el medio ambiente, contaminando posiblemente el suelo, agua y la biota ⁽¹¹⁾. Los agroquímicos se dispersan fácilmente por el medio ambiente, debido principalmente a la rápida movilización de estos productos a través de aire, a su resistencia a la biodegradación, a sus características de acumulación en los climas tropicales y a su poder tóxico ⁽¹²⁾.

En Colombia, el deterioro del recurso hídrico también está asociado principalmente con vertimientos de aguas residuales domésticas, industriales y de producción agrícola y ganadera y actividades como transporte terrestre, fluvial y marítimo de sustancias peligrosas o petróleo, aguas de extracción minera y residuos sólidos dispuestos en rellenos sanitarios o directamente en éstas. A pesar de que en promedio el 78% de la población colombiana tiene acceso a agua potable en algunos departamentos se evidencian problemas de calidad del agua para consumo humano.

Los índices de calidad del agua –ICA– surgen como una herramienta simple para la evaluación del recurso hídrico fundamental en procesos decisorios de políticas públicas y en el seguimiento de sus impactos; en Colombia, el Decreto 1575 de 2007 considera los ICA como uno de los instrumentos básicos para garantizar la calidad del agua para consumo, reglamentando el Índice de Riesgo de la Calidad del Agua para Consumo Humano – IRCA que mide el grado de riesgo de ocurrencia de enfermedades relacionadas con el no cumplimiento de las características físicas, químicas y microbiológicas del agua para consumo humano una vez ha sido sometida a diferentes procesos de tratamiento que garantizan su potabilidad⁽¹⁰⁾.

Es indudable que la agricultura moderna requiere el uso de grandes cantidades de agroquímicos, estos productos se aportan de forma mineral y orgánica, pero existe un vacío grande en el conocimiento sobre la eficacia y destino de grandes cantidades de estas sustancias, lo cual podría estar llevando a un deterioro ambiental progresivo del suelo, del agua y del aire a largo plazo, lo cual tendrá efectos irreversibles para el desarrollo de la vida humana⁽¹²⁾. Por ello el marcado deterioro de los cuerpos de agua superficial hace prioritaria su evaluación con el fin de tomar acciones de control y mitigación del nivel de riesgo que será determinante en la complejidad y costos del tratamiento del agua para consumo humano, como lo evidencia la reglamentación vigente para aguas superficiales destinadas al consumo humano. En el decreto 1594 son consideradas dos opciones de tratamiento dependiendo de la calidad del agua cruda – sólo desinfección y tratamiento convencional; el Reglamento de Agua y Saneamiento – RAS– presenta cuatro opciones de tratamiento, desde desinfección hasta tratamiento convencional (coagulación, floculación, sedimentación, filtración y desinfección) más la aplicación de tratamientos específicos⁽¹⁰⁾.

El manejo de estos vertimientos está ligado a la obligación del Estado de garantizar un ambiente sano a todos los Colombianos. Un vertimiento es una descarga de residuo líquido, a un cuerpo de agua o a una red de alcantarillado. El Decreto 1594 de 1984 lo definió de esa manera y, adicionalmente, estableció que las autoridades ambientales, tienen la obligación de ejercer control sobre dichos vertimientos. Dentro de este Decreto se destaca el hecho de considerar al agua como un recurso, en el que, el alcance de los posibles controles se extiende al aprovechamiento del recurso y de su afectación, tal como se estableció en los criterios de calidad para su destinación a diferentes usos y a las cargas máximas permisibles para vertimientos tanto de aguas residuales municipales como de aguas residuales industriales. Contrario a lo que se cree, la norma se amplifica hacia la prevención de la contaminación, al darle desarrollo a la Tasa Retributiva por vertimientos puntuales, la cual es un instrumento económico que tiene como objetivo incentivar cambios en el comportamiento de los agentes contaminadores, internalizando en sus decisiones de producción el costo del daño ambiental que ocasiona su contaminación, esto con el fin de lograr metas ambientales que sean social y económicamente sostenibles. Esta se apoyada en materia de descontaminación por el documento Conpes 3177 del 2002, la cual define las acciones y lineamientos para la formulación del plan nacional de manejo de aguas residuales municipales (PMAR) y en las autoridades ambientales regionales (AAR), las cuales regulan y formulan la política ambiental dentro del área de su jurisdicción; otorgan o niegan los permisos y licencias para el uso o afectación de los recursos naturales renovables y el medio ambiente, y ejercen el control sobre el cumplimiento de la normatividad ambiental⁽¹³⁾.

4.2 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAOs)

Los PAOs son empleados en la descontaminación de aguas que contiene contaminantes orgánicos, que se clasifican como biorecalcitrante, y/o para la desinfección y eliminación actual patógenos emergentes. Estos métodos se basan en la generación de especies altamente reactivas que degradan sustancias recalcitrantes en compuestos biodegradables^{(14), (15)}.

Muchos estudios se han centrado en el desarrollo de estos procesos utilizando diferentes sistemas de reacción. Los PAOs se caracterizan por la producción de especies reactivas de oxígeno (ROS), entre ellos los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), el segundo más fuerte oxidante conocido después del flúor (2,8 V frente a electrodo de hidrógeno estándar), las constantes de velocidad para la mayoría las reacciones que implican radicales hidroxilo en solución acuosa son usualmente en el orden de 10^6 a $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. También se caracterizan por su ataque no-selectivo, que es un útil atributo para el tratamiento de aguas residuales y la solución a problemas de contaminación. La versatilidad de los PAOs se ve además favorecida por el hecho de que hay diferentes maneras de producir ROS, facilitando cumplimiento de los requisitos específicos del tratamiento. Muchos de los procesos de oxidación, tales como TiO_2/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foto-Fenton y ozono (O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) se emplean actualmente. La ventaja de los PAOs se ve reforzada por el hecho de que hay diferentes posibilidades de producción radicales $\bullet\text{OH}$, por lo que se puede adaptar a los requisitos específicos del tratamiento ⁽¹⁶⁾. Por el otro lado, una de sus desventajas es que es un tratamiento costoso, en comparación a un tratamiento biológico ⁽¹⁷⁾.

Los radicales ($\bullet\text{OH}$) se generan en solución y debido a que son agentes fuertemente oxidantes reaccionan frente a la mayoría de las moléculas orgánicas y muchas especies inorgánicas, principalmente mediante reacciones de abstracción de hidrógeno generando radicales orgánicos libres (**ecuación 1**), los cuales pueden reaccionar con oxígeno molecular formando peroxiradicales (**ecuación 2**). Además, pueden iniciarse reacciones de oxidación en serie que pueden conducir a la mineralización completa de los compuestos orgánicos ⁽¹⁶⁾.



El uso de los PAOs para el tratamiento de aguas residuales se ha estudiado ampliamente, pero la radiación UV generada por lámparas o la producción de ozono es costosa. Los PAOs pueden ser accionados por la radiación solar (foto-Fenton y catálisis heterogénea con UV/TiO_2), lo cual es de especial interés para el desarrollo de tecnologías sostenibles en aplicaciones prácticas ⁽¹⁴⁾. Los (PAOs) tienen actualmente un grado de

desarrollo y comercialización variado, en constante cambio a medida que se avanza científica y tecnológicamente en el tema⁽¹⁷⁾.

4.2.1 Fotocatálisis homogénea

La fotocatálisis se define como la aceleración de una foto-reacción a través del uso de un catalizador, la característica principal de la fotocatálisis homogénea es que el catalizador se encuentra disuelto en el medio a tratar durante el proceso redox. Dentro de la fotocatálisis homogénea, se encuentran los procesos Fenton y foto-Fenton. Además del proceso Fenton, existen otro tipo de reacciones que siguen el mismo procedimiento en cuanto a los agentes utilizados pero que llegan a ser más efectivos en cuanto a la descontaminación en agua. Uno de estos procedimientos utiliza la radiación UV-vis y es conocido como proceso foto-Fenton⁽¹⁸⁾.

Comparando la reacción foto-Fenton con la Fenton, se dan ventajas relevantes como el incremento en la degradación, se reduce la formación de compuestos indeseables, así como realizar el aprovechamiento de la radiación solar⁽¹⁹⁾.

4.2.1.1 Proceso Fenton y foto-Fenton

El reactivo de Fenton consiste en el uso de una mezcla de sales de hierro (II) y peróxido de hidrógeno, las sales de hierro descomponen el agua oxigenada según un mecanismo catalítico, formando radicales hidroxilo (**ecuación 3**). La descomposición de H₂O₂ en disoluciones acuosas ácidas homogéneas incluye la formación de los radicales hidroperoxido (HO₂•) e hidroxilo (HO•). El radical hidroxilo es un poderoso agente oxidante frente a compuestos orgánicos. Las reacciones que ocurren dentro del sistema Fenton siguen las diferentes rutas (**ecuaciones 4 →9**):



La velocidad de degradación de los compuestos orgánicos aumenta significativamente al complementar el proceso con radiación UV/visible (proveniente de la luz solar), llamándose entonces proceso foto-Fenton. Este proceso es fotocatalítico puesto que el ión Fe^{2+} que se oxida a Fe^{3+} en la reacción de Fenton se reduce nuevamente a Fe^{2+} por la fotoreducción se da debido a la radiación UV que aporta la luz solar **(ecuación 10)** produciéndose una regeneración fotoquímica, obteniéndose nuevamente radicales hidroxilo y continuando el ciclo ^{(17), (19)}.



Además el ión férrico acelera la foto-descomposición (a longitud de onda inferior a 300nm) del peróxido de hidrógeno, produciendo, en soluciones ácidas de H_2O_2 radicales $\text{HO}\cdot$ como foto-producto primario **(ecuación 11)** junto con pequeñas cantidades de radicales $\text{HO}_2\cdot$ **(ecuación 12)**.



Los radicales hidroxilos formados en el sistema son altamente oxidantes e inician la destrucción oxidativa del contaminante (RH) en agua, lo que puede conllevar a una total mineralización del contaminante orgánico. El radical orgánico generado **(ecuación 13)** reacciona instantáneamente con el oxígeno disuelto **(ecuación 14)** produciéndose un radical peroxilo que inicia la reacción y la consecuente oxidación del contaminante ^{(17), (19)}.



El mecanismo que mejor representa las reacciones que ocurren en el sistema foto-Fenton debido a la presencia de la luz ultravioleta, sigue los siguientes pasos (ecuación 15→18):



Malato, et al. ⁽²⁰⁾ consideran al reactivo Fenton “limpio” ya que una vez el tratamiento ha terminado, el hierro disuelto puede retirarse por precipitación simplemente aumentando el pH. Es más, si la cantidad de catalizador empleado es pequeña (del orden de unos pocos mgL^{-1}), podría permanecer disuelto sin afectar la calidad del agua resultante. Igualmente, cualquier peróxido de hidrógeno residual se descompone rápidamente a O_2 y H_2O , no planteando ninguna amenaza medioambiental perdurable.

La principal ventaja del proceso foto-Fenton es que puede utilizarse la luz solar. Este proceso hace uso de fotones con longitudes de onda de hasta 600 nm, con la posibilidad de ser efectivo bajo la acción de la irradiación solar (Fig. 1). Una de las mayores ventajas del proceso es que la penetración de la luz es grande, ya que el catalizador está en disolución y se permite la penetración de la luz en función de la concentración de hierro añadido. Además, al tratarse de una solución homogénea el contacto entre el contaminante y el agente oxidante es mayor que en catálisis heterogénea (con TiO_2 como catalizador). La aireación también aumenta significativamente la velocidad de degradación ⁽¹⁸⁾. El pH es uno de los factores cruciales para maximizar la velocidad de degradación con foto-Fenton estando el óptimo alrededor de 2,7-2,9. Este pH es necesario para evitar la precipitación de hidróxidos de hierro y es la principal desventaja del proceso ⁽²⁰⁾.

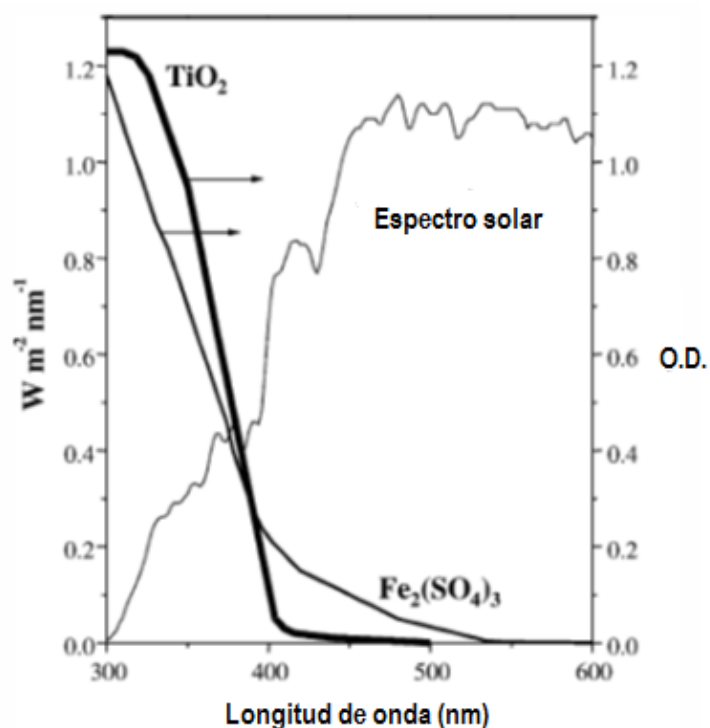


Figura 1. Espectro de la irradiación solar comparado con los espectros de absorción de una solución de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0,25 mM Fe que equivale a 28 ppm de Fe^{3+}) y una suspensión de TiO_2 (50 mg/L) O.D.: densidad óptica de muestras de 1 cm de espesor ⁽¹⁸⁾.

4.3 PESTICIDAS OBJETO DE ESTUDIO

Debido a sus características químicas, los plaguicidas son contaminantes que resisten en grado variable la degradación fotoquímica, química y bioquímica, por lo que su vida media en el ambiente puede ser elevada ⁽⁹⁾. Es por esto que para la remoción de compuestos orgánicos se han utilizado los PAOs; estos se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química del contaminante debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias con un elevado poder oxidante como el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$).

4.3.1 Mancozeb y mecanismos de degradación

El Mancozeb (etilen bis-ditiocarbamato de zinc y manganeso) (Fig. 2) pertenece a la subclase de carbamatos; es un fungicida que se degrada en el suelo rápidamente a intermediarios más tóxicos, principalmente etilentiourea (ETU), etilurea (EU) y sulfuro de

etilen bis-isotiocianato (EBIS) (Fig. 3) ⁽⁵⁾, la ETU de características cancerígenas, teratogénicas y mutagénicas, con un amplio efecto antifúngico, y el Mancozeb el cual aporta metales como Mn y Zn, pueden generar un desequilibrio nocivo entre micronutrientes o macronutrientes para los cultivos.

La ETU generalmente absorbe en la región espectral a 232 nm y se produce por múltiples mecanismos de degradación como la hidrólisis, oxidación o degradación microbiana ⁽⁸⁾. Es prácticamente insoluble en compuestos orgánicos y disolventes inorgánicos, su pH en solución acuosas oscila entre 7,5 y 8,5 ⁽²¹⁾.

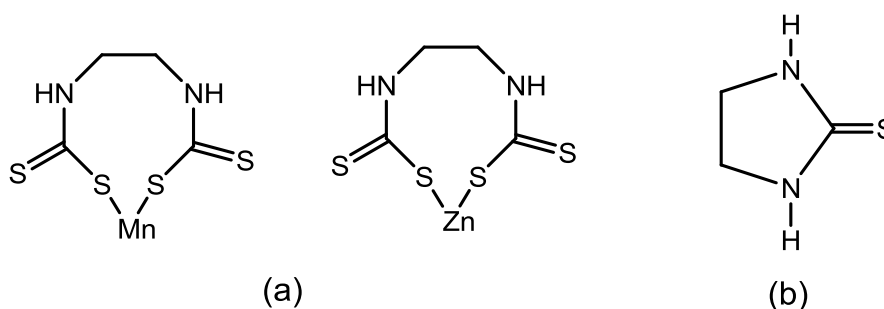


Figura 2. Estructura de: **a)** Mancozeb y **b)** Etilentiourea (ETU).

El Mancozeb es prácticamente no tóxico a través de la vía oral ruta con DL_{50} oral de más de 5000 mg/kg hasta 11.200 mg/kg en ratas, y debido a esta propiedad es uno de los plaguicidas más utilizados en todo el mundo; se excreta rápidamente en el cuerpo (48 a 96 h) a través de la orina ⁽²²⁾.

En 1988, la Organización Mundial de la Salud (OMS) estimó que la exposición a Mancozeb y ETU era 0,01-1 mg/kg de peso corporal día para la población en general. Pequeñas cantidades de ETU han sido detectadas en los tomates, patatas, vino y tabaco, lo que sugiere que la población puede estar crónicamente expuesta ⁽²³⁾. El Mancozeb ha sido determinado por espectrometría acústica ⁽²²⁾, procedimientos vibracionales ⁽²¹⁾, cromatografía líquida ⁽⁸⁾, y se ha sometido a estudios como mineralización de suelos ⁽²⁴⁾, descomposición térmica ⁽²⁵⁾, y ozonólisis ⁽²⁶⁾.

El mecanismo de degradación del Mancozeb (Fig. 3) parte de su hidrólisis o fotólisis y posteriormente da lugar a la degradación de ETU (Fig. 4) y a su vez su degradación forma otros compuestos como la Etilenurea (EU) e Imidazol, productos de la reacción de ETU

con H_2O_2 y radicales hidroxilo $\text{HO}\cdot$, y a los correspondientes ácidos sulfénico (n=1), sulfínico (n=2) y sulfónico (n=3) productos de su degradación^{(27), (28)}.

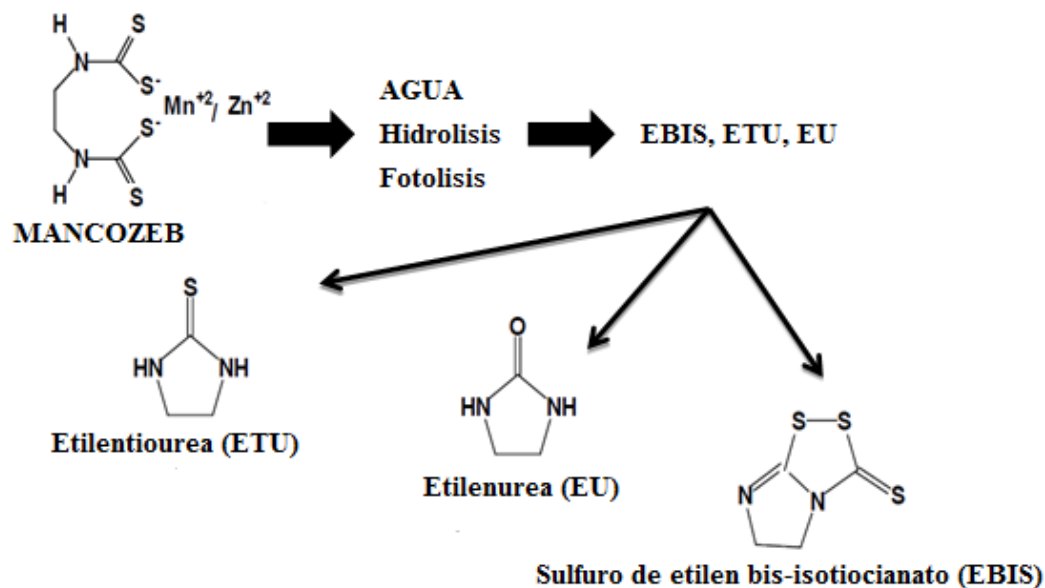


Figura 3. Caminos de degradación del Mancozeb.

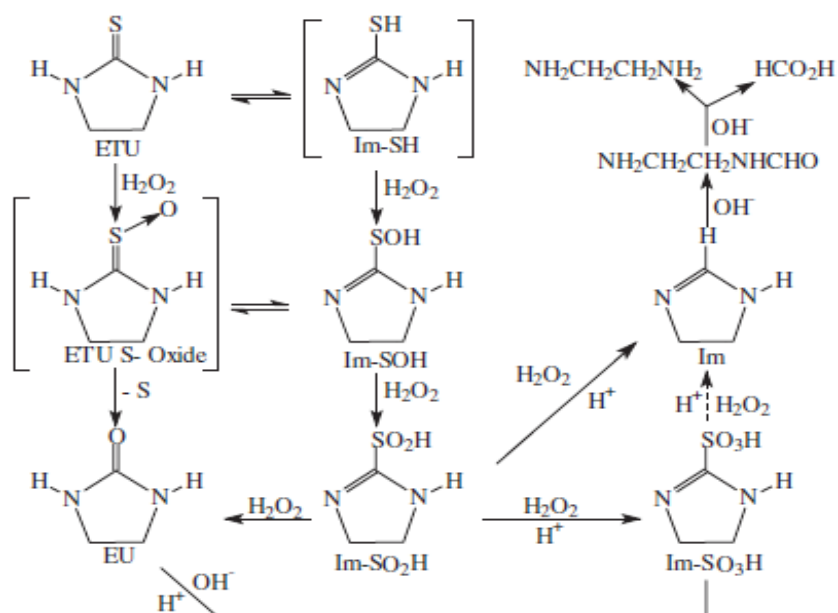


Figura 4. Rutas de oxidación de ETU.

4.3.2 λ-Cihalotrina y mecanismos de degradación

La λ-CHT es un insecticida piretroide, altamente activo, en las superficies de suelo y en soluciones acuosas a pH 5; experimentalmente se encontró que en solución su pH oscila entre 6,0 a 8,0; la λ-CHT se degrada en la luz del sol con una vida media de aproximadamente 30 días; generalmente absorben en la región espectral entre 264-254 nm. Los principales productos de degradación son 3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enil)-2-dimetilciclopropano ácido carboxílico, el derivado de amida de ácido cihalotrina y fenoxibenzoico. La degradación en el suelo se produce principalmente a través de hidroxilación seguida de la escisión del enlace éster para dar dos principales productos de degradación que se degradan en dióxido de carbono⁽²⁹⁾. La λ-CHT es una mezcla 1:1 de los dos estereoisómeros, (S)-α-ciano-3-fenoxibencil-(Z)-(1R, 3R)-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato (Fig. 5a) y (R)-α-ciano-3-fenoxibencil-(Z)-(1S, 3S)-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato (Fig. 5b)⁽³⁰⁾; es moderadamente persistente en el ambiente del suelo con vidas medias de campo que van de 4 a 12 semanas, toxicidad de LD₅₀ oral en ratas, 56-79 mg/kg.

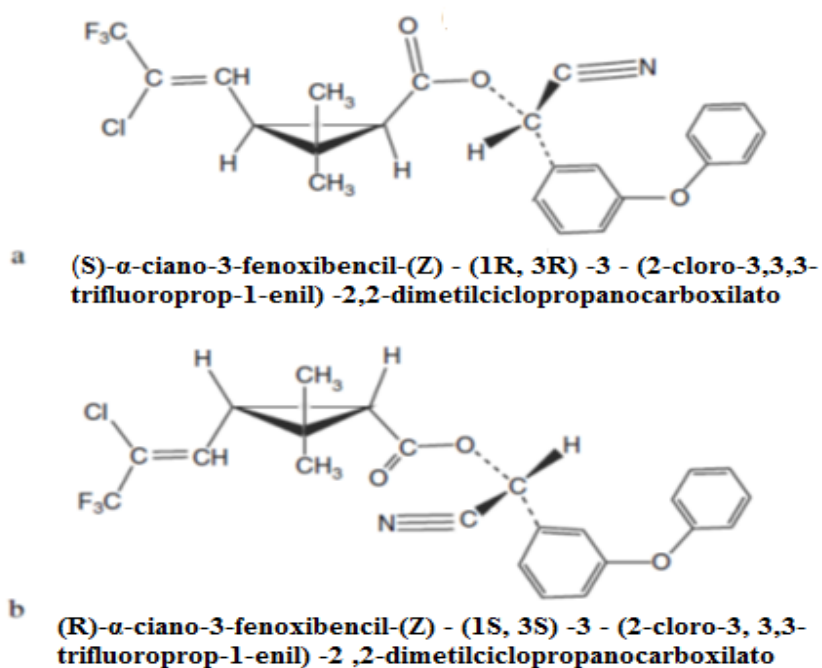


Figura 5. Estructura química de dos isómeros de la λ-CHT.

En las mezclas de sedimentos de agua la vida media se reduce a menos de 20 días, es altamente hidrófoba y prácticamente insoluble en agua (aproximadamente 0,8 g/L). La hidrofobicidad de λ -CHT hace fuerte adsorción a partículas del suelo y los sedimentos, los cuales hace que el compuesto sea menos biodisponible. La fuerte adsorción y el resultado de una baja degradación causan a largo plazo efectos sobre los microorganismos benéficos del suelo y las especies acuáticas⁽⁶⁾.

Estudios fotoquímicos con λ -CHT se realizaron bajo irradiación UV y luz solar para entender la cinética de fotodegradación, caminos, y los productos generados. La exposición a la luz UV (18 W, 254 nm) durante 20 min dio lugar a la degradación casi completa con pérdidas superiores 95% de las cantidades iniciales aplicadas. Con el reciente desarrollo de métodos de extracción de alta eficiencia y técnicas de alta resolución y detección, es posible identificar múltiples foto-productos y vías de fotodegradación. Varias vías se han propuesto para la fotodegradación de λ -CHT incluyendo: descarboxilación, deshalogenación reductora, la escisión del enlace éster (Fig. 6). El decarboxy cihalotrina foto-producto (**P4**) de λ -CHT se genera por la vía de descarboxilación. La escisión del enlace éster de λ -CHT genera 3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il) -2,2-dimetilciclopropanocarboxílico (**P1**) y (3-fenoxifenil) acetonitrilo (**P2**). El foto-producto P2 también puede ser generado por la escisión del enlace C-C de del foto-producto P4. El foto-producto P3 ((3-fenoxifenil) metanol) pueden ser generado por la escisión del éster y la subsiguiente pérdida del grupo ciano de λ -CHT. El foto-producto 1-metil-3-fenoxibenceno (**P5**) puede estar formado por la pérdida del hidroxilo del compuesto P3 o grupo ciano del compuesto P2⁽³⁰⁾.

Para el caso de la λ -CHT se han realizado estudios como microextracción en fase sólida para estudios fotoquímicos⁽²⁹⁾, determinación del piretroide empleando cromatografía líquida, fluorimetría inducida fotoquímicamente y detección por fluorescencia⁽³¹⁾; también en procesos de combinación de tratamiento biológico y mediante procesos avanzados de oxidación para remoción de pesticidas⁽³²⁾, y estudios de su comportamiento voltamétrico⁽⁶⁾.

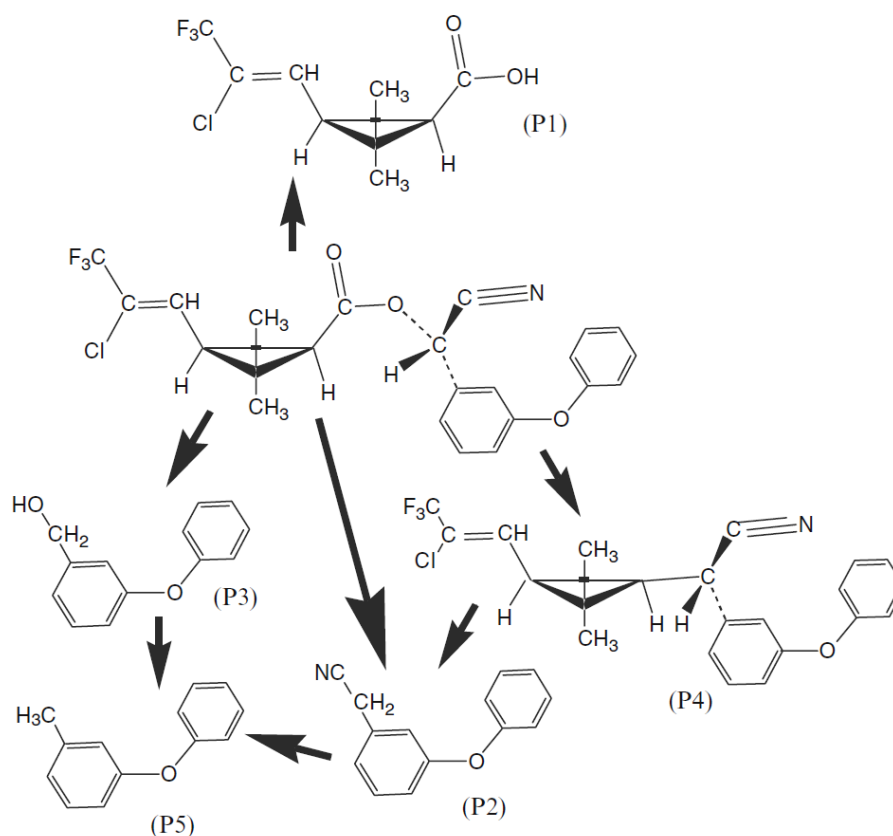


Figura 6. Caminos y productos en la fotodegradación de la λ -CHT.

4.4 FOTOREACTORES SOLARES. COLECTOR PARABÓLICO COMPUESTO (CPC)

Los captadores solares no concentradores son sistemas estáticos sin mecanismos de seguimiento solar. Consisten en dispositivos estáticos orientados hacia el Ecuador con una inclinación específica, dependiendo de la latitud del lugar. Se dividen en dos grandes grupos: los reactores planos y los concentradores parabólico-compuestos. Los captadores Parabólico Compuestos (CPCs), son una combinación entre concentradores parabólicos y sistemas planos estáticos y constituyen una opción para aplicaciones de fotocátalisis solar. Los CPCs son captadores estáticos con una superficie reflectante que sigue una involuta alrededor de un reactor cilíndrico (Fig. 7), estos consiguen concentrar sobre el receptor toda aquella radiación que llega dentro del denominado «ángulo de aceptación» del captador ^{(33), (16)}.

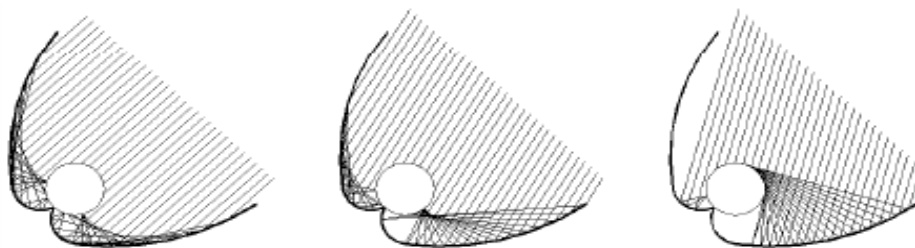


Figura 7. Radiación solar reflejada en un colector CPC. Toda la luz que llega a la apertura del colector será reflejada sobre el reactor si el ángulo de incidencia es menor del ángulo de aceptación del CPC.

Gracias al diseño de su superficie reflectante, casi toda la radiación que llega al área de apertura del colector (no sólo la directa, también la difusa) puede ser recogida y estar disponible para el proceso fotocatalítico en el reactor. La radiación UV reflejada por el CPC es además distribuida alrededor de la parte trasera del tubo fotorreactor y como resultado la mayoría de la circunferencia del tubo fotorreactor se encuentra iluminada, estos reactores tienen una relación lineal entre la velocidad de la reacción y la intensidad de irradiación incidente, contribuyendo a un excelente comportamiento en las aplicaciones fotocatalíticas solares ⁽¹⁸⁾.

El factor de concentración (C_{CPC}) de un captador CPC viene dado por (ecuación 19):

$$C_{CPC} = \frac{1}{\sin \theta_a} \quad (19)$$

Los valores normales para el semi-ángulo de aceptación (θ_a), en el caso de aplicaciones fotoquímicas, van a estar entre 60 y 90 grados. Este amplio ángulo de aceptación permite al receptor captar tanto la luz directa como una gran parte de la difusa, con la ventaja adicional de absorber errores tanto de la superficie reflectante como de alineamiento del tubo receptor, lo que resulta importante para conseguir un bajo coste del foto-reactor ⁽³⁴⁾.

4.5 PROCESO DE TRATAMIENTO BIOLÓGICO

Los procesos biológicos se clasifican según la dependencia de oxígeno por parte de los microorganismos fundamentalmente responsables del tratamiento de los residuos. En los procesos aerobios, la estabilización de los residuos se consigue mediante

microorganismos aerobios y facultativos, en los procesos anaerobios, se utilizan los microorganismos anaerobios y facultativos. Cuando se encuentran presentes los tres tipos de microorganismos, a los procesos se les llama anaerobios-aerobios o facultativos. Dentro de los procesos aerobios se consideran: 1) fangos activados, 2) filtros percoladores y 3) estanques de estabilización aerobia. El proceso de fangos activados se usa exclusivamente en las grandes ciudades. Los filtros percoladores son más frecuentes en ciudades pequeñas y son empleados para aguas residuales industriales cargadas. Finalmente, los estanques aerobios encuentran aplicación en ciudades pequeñas en las que se dispone de amplios terrenos⁽³⁵⁾.

4.5.1 Filtros percoladores

El filtro percolador consiste en un lecho formado por un medio permeable al que se le adhieren los microorganismos y a través del cual circula el agua residual mediante un distribuidor giratorio. Cada filtro posee un sistema de desagüe inferior para recoger el líquido tratado y los sólidos biológicos que se haya separado del medio. La materia orgánica presente en el agua residual es degradada por una población de microorganismos adherida al medio, esta es adsorbida sobre la película biológica y degradada por los microorganismos aerobios. Cuando los microorganismos crecen, el espesor de la película aumenta y el oxígeno es consumido antes de que pueda penetrar todo el espesor de la película. Por tanto, se establece un ambiente anaerobio cerca de la superficie del medio.

Conforme la película aumenta de espesor, la materia orgánica adsorbida es metabolizada antes de que pueda alcanzar los microorganismos situados cerca de la superficie del medio filtrante. El resultado de no disponer de una fuente orgánica externa de carbono celular, puede ocasionar que los microorganismos situados cerca de la superficie del medio al encontrarse en la fase endógena de crecimiento, pueden perder su capacidad de adherirse a la superficie del medio. Este fenómeno de la pérdida de la película biológica es fundamentalmente función de la carga hidráulica y orgánica del filtro. La carga hidráulica origina las velocidades de arrastre y la carga orgánica influye en la velocidad del metabolismo en la película biológica. Con base a estas características el filtro se divide en dos clases: de baja o alta carga; los de clase baja tienen que variar entre **0,08 y 0,32 kg de DQO/(m³día)** de volumen del filtro y una carga hidráulica que puede fluctuar

entre **1,0 y 3,7 m³/(m²día)** de superficie del filtro; mientras que los filtros de alta carga, presentan cargas orgánicas que varían entre **0,32 y 1,0 kg de DQO/(m³día)** de lecho y cargas hidráulicas entre **9,4 y 37,0 m³/(m²día)** ⁽³⁶⁾ .

La comunidad biológica presente en un filtro se compone principalmente de protistas, incluyendo bacterias facultativas, aerobias, anaerobias, hongos, algas y protozoos. Suelen también encontrarse algunos animales superiores como gusanos, larvas de insectos y caracoles. Estas poblaciones sufrirán variaciones en toda la profundidad del filtro en función de los cambios que se produzcan en la carga orgánica, carga hidráulica, composición del agua residual afluyente, pH, temperatura, disponibilidad de aire y otros factores. Aunque la recirculación podría ayudar a la inoculación del filtro (Fig. 8), los objetivos principales de la recirculación son diluir las aguas residuales cargadas con los afluentes y hacer que el efluente del filtro se ponga de nuevo en contacto con la población biológica para su tratamiento adicional. La recirculación casi forma parte siempre de los sistemas de filtros percoladores de alta carga ⁽³⁵⁾ .

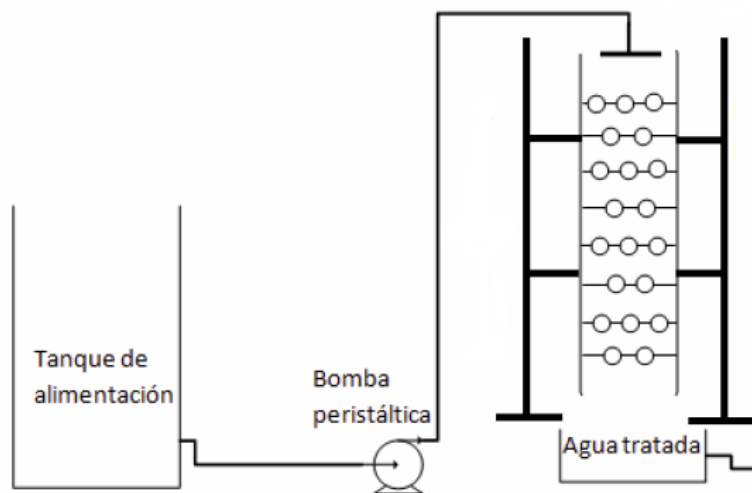


Figura 8. Diagrama del montaje experimental empleado con las dimensiones del empaque y de la carcasa del filtro ⁽³⁷⁾ .

4.5.1.1 Carga orgánica

La carga orgánica (L) es el flujo másico de materia orgánica por unidad de volumen del filtro. Entre mayor sea la carga orgánica, mayor será la relación alimento -

microorganismos y más rápido crecerá la población de bacterias del sistema, por lo que se tendrá una menor concentración de sustrato en el efluente si la aireación, composición de sustrato u otro factor, no se convierten en limitantes. La carga orgánica se expresa como la tasa a la que se suministra al sistema la demanda de oxígeno (kg DQO/m³día ó kg DBO₅/m³día) ⁽³⁷⁾.

4.5.1.2 Carga hidráulica

La carga hidráulica (Q) es equivalente a la velocidad superficial que tiene el agua residual con la recirculación al pasar por el área plana del corte transversal del filtro. Sin embargo ya que el flujo por el medio filtrante es en láminas delgadas, la velocidad real es mayor y el incremento de la carga hidráulica es proporcional a está y si la carga hidráulica aumenta el tiempo de retención disminuye. Se debe prever que no haya desprendimiento excesivo de biomasa y que el espacio disponible para el flujo ascendente del aire no se obstaculice. El mínimo valor de carga hidráulica es aproximadamente de 1,8 m³/(m² hora) y si presenta un valor inferior a este, será necesario una recirculación ⁽³⁷⁾.

4.5.1.3 Cociente de remoción y eficiencia

El principal indicador del desempeño del filtro percolador son las mediciones de DQO en alimentación y salida, que permiten saber cuándo el filtro alcanza una operación en estado estable y entonces hacer las mediciones de remoción másica. Con los valores de DQO se calcula el cociente de remoción, con el que se evalúa el desempeño del filtro (ecuación 20); además de la eficiencia, a partir de la carga orgánica máxima que este soporta (ecuación 21) ⁽³⁶⁾.

$$\text{Cociente de remoción} = \frac{S_e}{S_o} \quad (20)$$

$$\text{Eficiencia} = \frac{S_o - S_e}{S_o} \times 100 \quad (21)$$

Dónde:

S_e concentración de DQO a la profundidad D, mg/L.

S_o concentración de DQO del agua de alimentación, mg/L.

4.6 VIABILIDAD DE ACOUPLE ENTRE UN PROCESO FOTOQUÍMICO Y BIOLÓGICO

En previos trabajos (*Maldonado et al., 2007*), demostró que el proceso foto-Fenton es más eficiente que el TiO_2 , no solo para la degradación de pesticidas, sino también para su mineralización TOC, existiendo un comportamiento similar tanto como para cada uno de los pesticidas, como para su mezcla (alaclor, atrazina, clorfenvinfos, diuron, isoproturon y pentaclorofenol), en donde a condiciones de ($\text{pH}= 2,7-2,8$; concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 bajas), se obtuvo para la mezcla de pesticidas una degradación completa al cabo de 20-25 min y una mineralización (mayor al 60%) ⁽³⁸⁾.

Sarria, et al ⁽¹⁵⁾, diseñó un sistema de acople solar-biológico a escala piloto; su estrategia fue emplear el colector solar más apropiado y optimizar las condiciones más eficientes de los PAOs y la elección del sistema de oxidación biológica; el sistema de acople está conformado por un colector parabólico compuesto CPC y un reactor fijo Bed (FBR), el proceso foto-Fenton se empleó en la degradación de un compuesto biorecalcitrante como el 5-amino-6-metil-2-bencimidazolona (AMBI), encontrándose que a las condiciones óptimas de Fe^{3+} y H_2O_2 existe una relación de 1/0,1/10 entre la AMBI/ Fe^{3+} / H_2O_2 que proporciona un rendimiento óptimo. El tratamiento previo de foto-Fenton es capaz de remover completamente el contaminante (AMBI), generando un efluente biocompatible. Con el uso de un reactor aeróbico inmovilizado de células demostraron que al operar en el modo semicontinuo, es capaz de alcanzar una mineralización entre 80 y 90% en el rango inicial de carbono orgánico disuelto (COD) concentración de 300-500 mg C/L.

Ballesteros, et al ⁽³⁹⁾, estudió la completa degradación de una mezcla de pesticidas (Laition, Metasystox, Sevnol y Ultracid) partiendo de un pretratamiento con un proceso foto-Fenton y la utilización de un reactor discontinuo de lodos activados, ellos demostraron que la combinación de foto-Fenton y oxidación biológica es un tratamiento eficaz para la degradación de rápida de plaguicidas (7 h) en aguas residuales que contienen 200 mg/L de plaguicidas. Sólo el 31% de mineralización mediante fotocatalisis era necesario para una completa absorción de carbono orgánico en un lodo activado, alcanzando COD máximo y DQO de degradación de 11,4 mg COD/L h y 29,8 mg O_2 /L h con una concentración de sólidos suspendidos volátiles alrededor de 0,50 g/L. Lo cual afirma que los tanques agitados son altamente eficientes para la eliminación completa de los compuestos originales y mineralización.

Lapertot, et al ⁽⁴⁰⁾, considero el proceso foto-Fenton como un proceso sub-integrado al sistema de acople fotocatalítico-biológico en la eliminación de una mezcla de pesticidas biorecalcitrantes (alaclor, atrazina, clorfenvinfos, diuron, isoproturon); concretamente buscaban acortar el tiempo de fototratamiento para mejorar la viabilidad económica de la integración del proceso. El biotratamiento de las soluciones parcialmente fotodegradadas se investigó con mayor precisión utilizando reactores biológicos que fueron operados continuamente durante 28 días (test Zahn–Wellens y prueba Microtox TM toxicidad aguda). Con la disminución de la toxicidad del contaminante y el aumento de la biodegradabilidad de la mezcla de pesticidas fototratados confirmaron que el foto-Fenton es un prometedor método de pre-tratamiento del proceso capaz de mejorar el Biotratamiento de aguas contaminadas con productos químicos (pesticidas biorecalcitrantes). Finalmente más de 80% de COD se degradó en el sistema de acople en sólo 0,6 h (t30W) y necesitaba 1 g/L H₂O₂. Este paso del tratamiento foto-Fenton demostró ser el momento más relevante para el acoplamiento, con una contribución del 50% del sistema biológico en la conversión total de carbono de la solución de pesticida.

Malato, et al ⁽⁴¹⁾, propusieron la combinación de un proceso foto-Fenton/sistema biológico aerobio a escala piloto para la descontaminación de aguas residuales contaminadas con pesticidas comerciales. Este acople se evaluó empleando diferentes herramientas de análisis y bioensayos, principalmente COD, DQO, toxicidad y biodegradabilidad) a escala piloto. Para ello se empleó en el proceso foto-Fenton (20 mg/L de Fe²⁺) se llevó a un colector parabólico compuesto CPC con un COD inicial de 500 mg/L (100 mg/L de cada pesticida comercial); el reactor biológico era un reactor de biomasa inmovilizada (IBR) lleno de polipropileno Pall RING1 soportes colonizados por lodos activados. La planta industrial tiene una superficie colectora total de 150 m² totales, volumen fotoreactor de 1060 L y la planta de mayor escala de tratamiento biológico (también un IBR) consiste básicamente de dos IBRs (1230 L cada uno). El tratamiento foto-Fenton a escala piloto fue capaz de reducir la toxicidad (96% a 50%) y un incremento en la biodegradabilidad (del 50% al 95%) de las aguas residuales. La eficiencia del acople foto-Fenton/sistema biológico en términos de mineralización fue del 94%, de los cuales el 35,5% corresponde al proceso foto-Fenton y el 58,5% para el tratamiento biológico aeróbico. La eficacia de la combinación del sistema a escala industrial (foto-Fenton/biológico) fue del 84%, 35% correspondiente al tratamiento foto-Fenton y 49% para la etapa biológica.

5. METODOLOGÍA

5.1 REACTIVOS

Los pesticidas empleados en este estudio fueron el Mancozeb (Manzate® 200 WP 800 g/Kg) y λ -CHT (KARATE 50 g/L), Las soluciones sintéticas fueron preparadas en agua destilada y en agua potable a una concentración de 50 ppm, con el fin de simular las condiciones empleadas actualmente en los cultivos de tomate.

La reacción foto-Fenton se llevó a cabo usando $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99%) y H_2O_2 (30%), el pH se ajustó con H_2SO_4 (95-99%) y H_2SO_4 (1,0 M); la reacción se detuvo con Na_2SO_3 (98%) y la determinación de peróxido se siguió con cintas Merkoquant®. Se empleó Ftalato ácido de potasio ($\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$, Merck) para la calibración de COD y para DQO, en el COD se usó como gas de arrastre, aire grado cero. En los análisis de DQO se empleó K_2CrO_7 (99,8%), Ag_2SO_4 (99,2%), HgSO_4 y H_2SO_4 . Para la DBO_5 se utilizó glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, Merck) y ácido glutámico ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$, 99%) como estándares y sales como KH_2PO_4 (99,5%), K_2HPO_4 (99,60%), Na_2HPO_4 (98,6%), NH_4Cl (100,1%), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97%) como nutrientes. En el test Zanh-Wellens se emplearon los nutrientes utilizados en la DBO_5 además de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98%, Merck), etilenglicol (99,5%).

Los mismo nutrientes usados en la DBO_5 y en el test Zanh-Wellens fueron empleados en el filtro percolador, tanto para su alimentación y acondicionamiento, además de estas se emplearon HCl (37%), ZnCl_2 (98%, Merck), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 89.8%, Merck), urea, caldo caso (Merck) y peptona (Merck). Todos los solventes fueron grado analítico.

5.2 EQUIPOS

En la determinación de los pesticidas se utilizó un Cromatógrafo líquido Shimadzu serie LC2010A HT, con detector UV de longitud de onda variable, con capacidad de lectura de 2 señales simultáneamente, auto-muestreador y sistema de datos LC Solutions; y una columna Zorbax eclipse XDB-C18 con tamaño de partículas de 3,5 μm .

Para la fotocátalisis se empleó un reactor CPC que consta de dos tubos Pyrex (1,5 m de longitud, 3,2 cm de diámetro interno y 3,6 cm de diámetro externo) colocados sobre una superficie reflectiva de aluminio anodizado y una bomba IWAKI modelo MD-55R-5M que recircula las muestras a través de todo el sistema.

En la fijación de la biopelícula sobre el material de soporte en el filtro percolador, se utilizó una bomba peristáltica ISMATEC MCP Pump Systems para la recirculación del inóculo y del alimento.

La mineralización de la materia orgánica fue monitoreada mediante la cuantificación del carbono orgánico total (COT), realizada en un instrumento TOC 5050, en el modo NPOC (Carbono Orgánico no Purgable), que cuenta con un detector NDIR (Infrarrojo no dispersivo). En el caso de la medición de oxígeno se empleó para su seguimiento un oxímetro Thermo Scientific Orion Star RDO® con un rango de 0-200 mg/L y precisión de $\pm 0,2$ mg/L. En el estudio de la demanda química de oxígeno se empleó un espectrofotómetro Thermo Scientific Genesys 20 con lámpara de tungsteno.

5.3 CONDICIONES ANALÍTICAS, DETERMINACIÓN Y CUANTIFICACION DE MANCOZEB Y λ -CHT

Se validaron previamente las condiciones analíticas para la determinación y cuantificación de los pesticidas en estudio, la siguiente tabla muestra las condiciones empleadas (tabla 1).

Tabla 1. Condiciones analíticas para el estudio de los pesticidas.

Pesticida	Parámetros analíticos
Mancozeb (metabolito activo: ETU)	Detector: UV 232 nm Flujo: 0,4 mL/min Columna: Agilent eclipse XDB-C18 Fase móvil: H ₂ O-ACN (98:2) tr: 2,5~2,6 LD: 0,234 ppm LC: 0,781 ppm
λ -CHT	Detector: UV 230 nm Flujo: 0,4 mL/min

Columna: Agilent eclipse XDB-C18
Fase móvil: H₂O-ACN (20:80)
tr: 7,2~7,4
LD: 0,139 ppm
LC: 0,464 ppm

En la obtención de la ETU principio activo del fungicida Mancozeb, la muestra se sometió a calentamiento y agitación constante por 1 hora a unos 80 °C y posteriormente se dejó en agitación por 2 horas; observándose la liberación de este analito por la formación de una solución de color crema a café (Fig. 9). Para el caso del insecticida λ -CHT, debido a su difícil detección ya que es poco soluble en agua fue necesario aplicar técnicas analíticas como es la extracción en fase sólida, para su cuantificación, esta técnica consiste en pre-concentrar las muestras, haciendo pasar la muestra por una celda C18 para que el analito se adsorba en la sílice y posteriormente sea eluido por un disolvente como el acetonitrilo (ACN). Para la cuantificación, tanto la fase móvil como las muestras fueron filtradas previamente a través de una membrana de 0,45 μ m (Millipore).

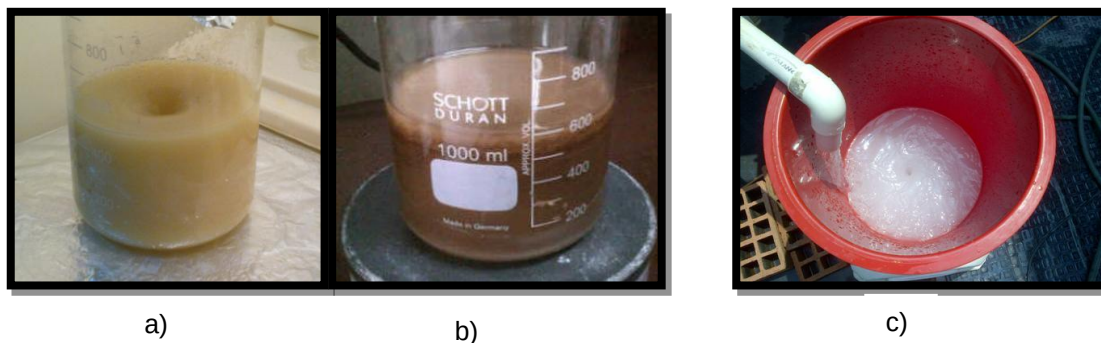


Figura 9. Apariencia pesticidas de estudio; a) Mancozeb, b) ETU y c) λ -CHT.

5.4 DEGRADACIÓN DE LOS PESTICIDAS CON FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA

5.4.1 Reactor fotocatalítico

Para determinar en un sistema fotocatalítico solar la intensidad de la radiación solar a diferentes días, se parte de la ecuación (**ecuación 22**) para conseguir la combinación de los datos obtenidos en diferentes días.

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{U_{VG,n}} \left(\frac{A}{V} \right); \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (22)$$

Donde $Q_{UV,n}$ es la energía acumulada, por unidad de volumen de reactor, para una muestra n del proceso fotocatalítico; $U_{VG,n}$ es la radiación media útil incidente (W_{UV} , $h.m^{-2}$) sobre la superficie del reactor en el intervalo de tiempo Δt_n que representa el intervalo de tiempos entre dos muestras experimentales consecutivas; A es la superficie exterior del reactor y V es el volumen total del mismo. La utilización de esta relación entre el tiempo experimental, el volumen del reactor, su superficie externa y la densidad de la radiación útil disponible permite describir la evolución de un proceso fotocatalítico en función de la energía captada por el reactor (por unidad de volumen) y, por lo tanto, permite comparar la eficiencia intrínseca de diferentes foto-reactores; en la figura 10 se aprecia un esquema de un sistema acoplado (fotocatalítico-biológico) ⁽³³⁾.

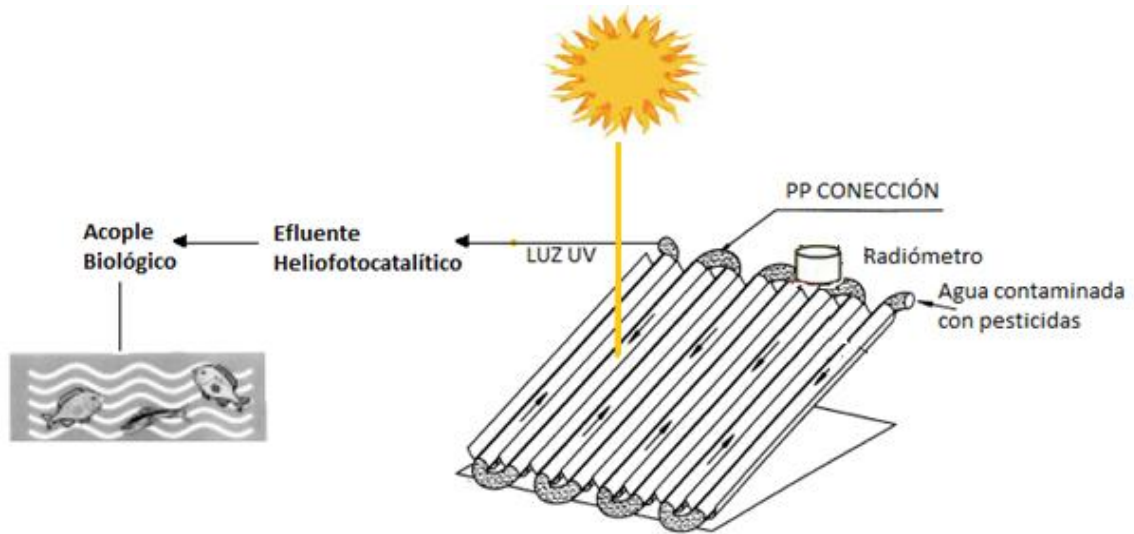


Figura 10. Esquema conceptual de acoplamiento fotocatalítico solar y tratamiento biológico.

Se empleó un reactor CPC de 7,94 L, compuesto por 6 tubos de vidrio pírex (1,5 m de longitud, 3,2 cm de diámetro interno y 3,6 cm de diámetro externo). Según la latitud de Cali el ángulo de aceptación que permite al receptor captar tanto la luz directa como una gran parte de la difusa es de 3°, cada CPC presentaba un flujo de 16,7 L/min y la intensidad de la radiación se determinó mediante un radiómetro marca Desin Instruments con un control modular FMC-3000 (Fig. 11). El reactor se cargó con un volumen de 10 L

de agua con pesticida y se dejó recircular por 10 min, el pH se ajustó con H_2SO_4 concentrado y 1,0 M entre 2,8-3,0 y se adicionó $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dejando homogenizar la solución por 10 min, durante este tiempo el reactor se encontraba tapado, posteriormente se descubrió el reactor y se tomó la muestra inicial ($Q_{UV}=0$), se adiciono la cantidad requerida de peróxido y se garantizó el peróxido durante todo el tratamiento. Iniciado el proceso las muestras se tomaron del reactor en diferentes intervalos, correspondientes a una energía acumulada (Q_{UV}) de 1,27, 2,55, 3,77, 5,04, 6,32, 7,59, 8,86 y 10,13 kJ/L para el caso del pesticida Mancozeb; para el pesticida λ -CHT y la mezcla de ellos, las muestras fueron tomadas a intervalos de 6,32, 12,63, 18,94, 28,41, 37,88 y 50,91; la reacción se detuvo adicionando bisulfito. Dependiendo del pesticida, a las diferentes muestras obtenidas en la fotocatalisis se les realizó seguimiento de degradación y mineralización a partir de control pH, control Fe^{2+} , control peróxido, control Fenton, HPLC, COD, DQO y DBO_5 .



Figura 11. Reactor CPC.

5.4.2 Optimización de las condiciones fotocatalíticas

Un diseño experimental fue aplicado con el fin de determinar las concentraciones optimas de hierro (Fe^{2+}) y peróxido de hidrogeno (H_2O_2) para la degradación eficiente de los pesticidas con el tratamiento fotocatalítico. Para la optimización de factores se aplicó un diseño central compuesto (DCC), el cual es un diseño de estrella y se divide en tres series: a) un diseño factorial 2^k (combinación de los valores máximos y mínimos de las variables k a analizar), b) Un punto central, el cual está compuesto de réplicas de este punto y c) Parte axial ó puntos estrella que son puntos con valores codificados a $\pm\sqrt{2}$ y 0 para dos variables $2K$ (4 experimentos). En la Tabla 2 se observan los valores máximos y mínimos utilizados para las variables, estos valores fueron establecidos de trabajos previos realizados al interior del grupo de investigación ^{(42), (43)}. Para el tratamiento de los resultados se empleó el software Statgraphics Centurion 15.1.0.2, el cual arrojo 11 experimentos ⁽⁴⁴⁾.

Tabla 2. Valores máximos y mínimos de las variables de estudio para la elaboración del diseño central compuesto.

Parámetro	Nivel mínimo (ppm)	Nivel máximo (ppm)
$[\text{Fe}^{2+}]$	2,5	11
$[\text{H}_2\text{O}_2]$	120	350

5.5 FILTRO PERCOLADOR

5.5.1 Características filtro percolador

Se utilizó un filtro a escala de laboratorio el cual consta de un recipiente cilíndrico de PVC con un diámetro interno 20 cm y altura de 120 cm, el medio de soporte estaba provisto por un empaque plástico flexible de PVC, donde se adhiere la biopelícula que contiene microorganismos aerobios, el lodo empelado fue recolectado de la planta de tratamiento de agua residuales (PTAR) cañaveralejo. Se instalaron 80 cm de altura de empaque, con un volumen total de 36 L (Fig. 12).

El agua residual a tratar se alimentó con una bomba peristáltica que la llevaba a la parte superior del filtro para distribuirla uniformemente a través del área de sección transversal. El agua que atravesaba el filtro percolador fue recolectada en un recipiente de 20 L que sirvió como sedimentador de la biopelícula desgajada y acumulador para producir una muestra compuesta de la operación de un día completo (Fig. 8).

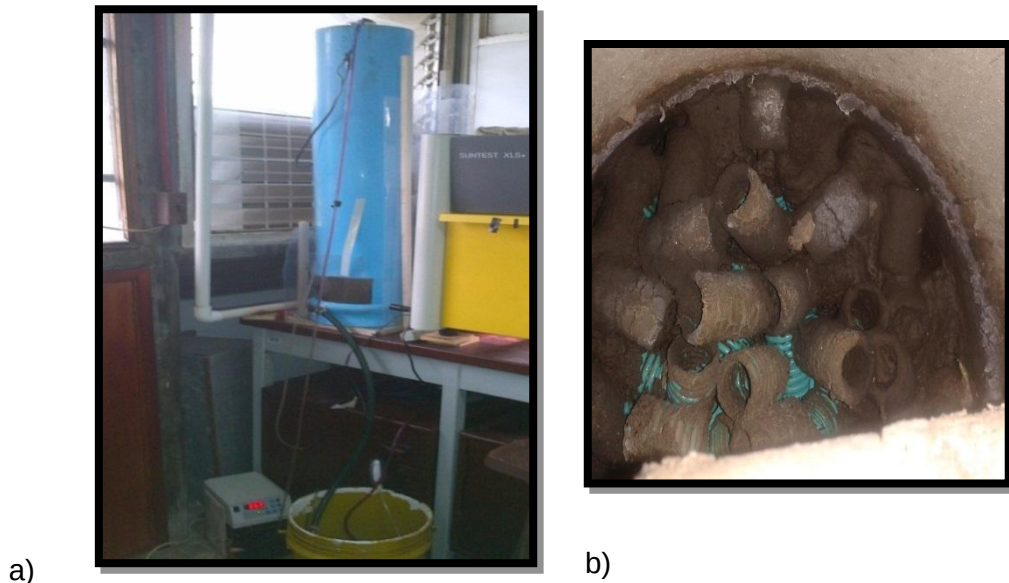


Figura 12. a) Filtro percolador, b) Material de soporte.

5.5.2 Aclimatación del filtro percolador

Para el acondicionamiento del filtro percolador, se empleó un lodo activo proveniente de la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de cañaveralejo; la climatización del proceso se llevó a cabo durante 2 meses, recirculando el inóculo para la formación de una biopelícula, a un flujo de **8,9 mL/min** constantemente a través del soporte con ayuda de una bomba peristáltica ISMATEC MCP Pump Systems. Este sistema se alimentó continuamente con una solución de nutrientes, para el acondicionamiento y multiplicación de los microorganismos presentes en el medio; además se encontraba en un medio provisto de flujo de aire, con el fin de entregar el oxígeno requerido para la respiración endógena de los microorganismos y para garantizar la adhesión del lodo al material de soporte.

Este sistema biológico se alimentó cada 2 días con un caldo rico en nutrientes (KCl, NaCl, $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, urea, peptona, caldo caso y carne) y elementos trazas como (H_3BO_3 , HCL 34%, NaHCO_3). La fuente de nitrógeno es la urea y como alcalinizante se utilizó bicarbonato de sodio, cuya función es garantizar que no haya cambios bruscos de pH (medio amortiguador). Al evaluar la materia seca del lodo presente en el filtro se encontró que el lodo presenta una cantidad de 480 ppm de partículas suspendidas (SST) y 350 ppm de sólido orgánico en la muestra (SSV) ^{(35), (45)}.

5.5.3 Operación filtro percolador

Luego de la aclimatación y estabilización del filtro se evaluó su eficiencia pasando una sustancia biodegradable (agua residual sintética, conformada por un compuesto orgánico empleado como alimento para el filtro (azúcar)) a una concentración determinada y bajo un flujo previamente establecido, determinando la cantidad de carbono orgánico antes y después de pasar por este sistema biológico. Acondicionado el filtro se evaluó su eficiencia siguiendo en COT la remoción de la carga orgánica y la degradación por HPLC, para las muestras fototratadas (AF), alimentándolas en proporciones variables con agua residual sintética (ARS).

5.6 MÉTODOS ANALÍTICOS

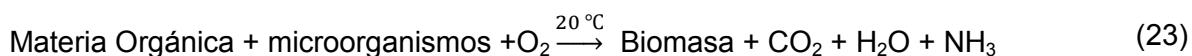
5.6.1 Determinación de H_2O_2

La concentración de peróxidos se determinó semicuantitativamente por comparación visual de la zona de reacción de la tira Merckoquant® Merck de ensayo con las zonas de una escala colorimétrica. El intervalo de medida de la escala colorimétrica es de 0.5, 2, 5, 10 y 25 ppm de H_2O_2 . El test determina peróxidos orgánicos e inorgánicos en soluciones acuosas y disolventes orgánicos. La peroxidasa transfiere el oxígeno del peróxido a un indicador redox orgánico, formando un producto de oxidación azul. El seguimiento del peróxido se realizó a los diferentes valores de energía acumulada (kJ/L) según el tratamiento fotocatalítico.

5.6.2 Determinación de la biodegradabilidad

5.6.2.1 Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅)

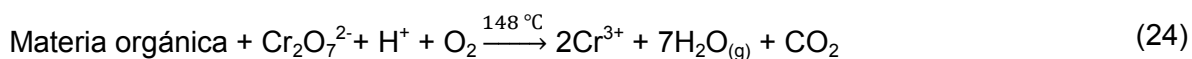
La demanda Biológica de Oxígeno (DBO₅) se basa en la medida del oxígeno consumido en una muestra de agua incubada con microorganismos a 20 °C durante 5 días, en oscuridad (ecuación 23).



Para realizar el ensayo se verificó que las muestras se encontrarán a un pH = 7,0 y se saturó con oxígeno mediante aireación durante 2 horas. Se adicionan diversos nutrientes (NH₄Cl, CaCl₂, MgSO₄·7H₂O, FeCl₃·6H₂O), solución tampón de pH 7,5 (NaH₂PO₄·H₂O, KOH) (ver tabla 3), inhibidor de la nitrificación e inóculo procedente de la PTAR, previamente aireado (24 horas). Se prepararon dos blancos, uno con inóculo y otro sin él, para determinar el consumo de oxígeno, además de una disolución de glucosa-ácido glutámico como disolución control; para comprobar en cada lote analítico la calidad del agua de dilución y efectividad del inóculo ⁽⁴⁶⁾.

5.6.2.2 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO) de un agua se considera como la cantidad de oxígeno consumida en la oxidación química total de la materia orgánica para transformarse en productos finales inorgánicos (ecuación 24). El análisis se realiza por colorimetría, la cantidad de O₂ es químicamente equivalente al Cr₂O₇²⁻ consumido, la muestra se digesta a 148 °C durante un periodo de 2 horas con el oxidante en exceso (color amarillo-naranja de Cr₂O₇²⁻), y en un medio ácido dando lugar a la formación del ion Cr (III) (color verde en disolución).



El valor de la DQO (mg O₂/L) se determina a partir de la cantidad de oxígeno consumida al oxidar la materia orgánica, siendo la cantidad consumida, la cantidad equivalente para la reducción del Cr⁶⁺ a Cr³⁺. El Cr³⁺ absorbe a una λ de 600 nm, en un espectrofotómetro

UV-vis. Los valores encontrados fueron interpolados en una curva de calibración de ftalato acido de potasio de 0 a 800 mg O₂/L ^{(47), (48)}.

5.6.2.3 Relación DBO₅/DQO

Este método mide la biodegradabilidad final de compuestos orgánicos, a una concentración dada, mediante la acción de microorganismos, utilizando un ensayo biológico y un ensayo químico. Esta medida se obtiene relacionando los valores de DBO₅/DQO, un valor inferior a 0,4 indica un resultado negativo, es decir que las sustancias evaluadas no son biodegradables ⁽⁴⁹⁾.

5.6.2.4 Test de Zahn-Wellens

Para determinar la biodegradabilidad aeróbica inherente de la materia orgánica en el agua por la acción de microorganismos, se aplicó el test de Zahn-Wellens que simula unas condiciones, muy próximas, al proceso biológico de una depuradora de aguas residuales. Las condiciones del método son las óptimas y permiten la obtención de un valor máximo de biodegradación con el inóculo seleccionado, este método se fundamenta en la medida de concentración de carbono orgánico disuelto (COD) en un periodo de 28 días a una temperatura ambiente de 22 °C (± 3 °C) bajo aireación, y agitación continuas en la oscuridad (muestra, patrón y blanco) (ver tabla 3). La cantidad de muestra a evaluar debe tener un valor de COD entre 50-400 mg/L (dependiendo de su solubilidad en agua), esta determinación se realiza al inicio, posterior a 3 horas y durante los días establecidos de muestreo (4, 7, 10, 15, 17, 20, 27 y 29 días) ⁽⁵⁰⁾.

Tabla 3. Reactivos y cantidades para la determinación del test de Zahn-Wellens.

<i>Nutrientes</i>	10 mL/L	22,5 g MgSO ₄ .7H ₂ O 27,5 g CaCl ₂ .2H ₂ O 0,25 g FeCl ₃ .6H ₂ O
<i>Solución tamponada pH 7,5</i>	1 mL/L	8,5 g KH ₂ PO ₄ 21,75 g K ₂ HPO ₄ 33,4 g Na ₂ HPO ₄ .7H ₂ O 1,7 g NH ₄ Cl
<i>inóculo</i>	1 mL	etilenglicol
<i>Inhibidor nitrificante</i>	1,64 mL	0,5 g de N-Alitiourea (C ₄ H ₈ N ₂ S) en 1L

La capacidad de degradación o degradación total (D) se mide mediante la ecuación 25.

$$D = \left(1 - \frac{COD_{m(t)} - COD_{b(t)}}{COD_{m(3H)} - COD_{b(3H)}} \right) \times 100 \quad (25)$$

Dónde:

$COD_{m(t)}$ es el carbono orgánico disuelto, en ppm, de la muestra a tiempo t.

$COD_{b(t)}$ es el carbono orgánico disuelto, en ppm, del blanco a tiempo t.

$COD_{m(3H)}$ es el carbono orgánico disuelto, en ppm, de la muestra a las 3 horas.

$COD_{b(3H)}$ es el carbono orgánico disuelto, en ppm, del blanco a las 3 horas.

5.6.2.5 Carbono Orgánico Disuelto (COD)

El carbono orgánico total se define como la cantidad de CO_2 producida cuando una muestra se oxida completamente (ecuación 26); el grado de mineralización de los compuestos en estudio se monitorea con un analizador Shimadzu TOC 5050 de acuerdo a la metodología estándar, con una solución a una concentración conocida de ftalato potásico ($HOOC_6H_4COOK$), una solución de carbonato de sodio (Na_2CO_3) y bicarbonato sódico ($NaHCO_3$).



Para el análisis de carbono, todo el carbono existente en la muestra es convertido en CO_2 y posteriormente arrastrado hasta un detector infrarrojo no dispersivo. El analizador de TOC no diferencia entre el carbono de diferentes compuestos químicos, pero sí lo hace entre orgánico e inorgánico. Un horno catalítico a 680 °C asegura una total combustión catalizada del carbono orgánico en la muestra, mientras que el carbono inorgánico es volatilizado por acidificación de la solución. El COD, expresado en mg/L de C, se obtiene por diferencia de las medidas de carbono total y carbono inorgánico ⁽⁵¹⁾.

5.6.3 Determinación de los sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV)

Para la determinación de la biomasa del lodo, se pesaron 3 crisoles previamente secados en una mufla a 505 °C durante una hora, se adicionaron 25 mL del lodo a analizar y se introdujeron a un horno a 105 °C hasta peso constante por 12 horas. Se dejó enfriar en un desecador, se determinó la diferencia en peso, los resultados se promediaron y se dividieron en el volumen inicial de muestra para determinar los sólidos suspendidos totales (SST) en mg/L. Para determinar los sólidos suspendidos volátiles (SSV, el residuo obtenido se sometió a una temperatura de 505 °C, esto con el fin de determinar el lodo presente en la solución (contenido orgánico) ⁽⁵²⁾.

5.6.4 Caracterización de un suelo agrícola cultivado con tomate

Se determinaron las características fisicoquímicas de un suelo, proveniente de un cultivo de tomate del municipio de Guacarí, situado en la región occidental de Colombia, en el centro del departamento del Valle del Cauca, rodeado por el verde de sus cañaduzales en los 3° 45' 55 de latitud N, y 76° 20' 1 de longitud , en donde se realizó un muestreo sistemático tipo zig-zag, con el fin de tomar una muestra representativa de la población. En total se realizó el muestreo en 25 puntos de los primeros 20 cm del suelo, esta muestra se secó, macero y homogenizo, posteriormente se tamizo sobre una malla de 2 mm, la muestra que paso por la malla se empleó para la construcción de una columna de suelo, esta se compacto en un tubo de PVC de 4 pulgadas de diámetro y 80 cm de longitud ⁽⁵³⁾. Se evaluó la eficiencia de la columna en la remoción de materia orgánica pasando una sustancia biodegradable (ARS), acondicionada la columna se alimento con las fototratadas (AF), alimentándolas en proporciones variables con agua residual sintética (ARS), siguiendo la remoción de la carga orgánica y la degradación por COT y HPLC respectivamente y verificando que las sustancia empleadas presentaran un pH = 7,0 a 7,5. Paralelamente se implementó en el cultivo un sistema de recolección de aguas, con el fin de determinar las concentraciones reales de los pesticidas de estudio en el medio. Para la caracterización del suelo, se evaluaron los siguientes parámetros:

5.6.4.1 pH

El pH del suelo se midió en una matriz acuosa como agua o una solución de sales diluidas y se determinó mediante un método potenciométrico o electroquímico, con este método se mide el potencial de un electrodo sensitivo a los iones H^+ (electrodo de vidrio) presentes en una solución problema; se usa como referencia un electrodo cuya solución problema no se modifica cuando cambia la concentración de los iones por medir, que es generalmente un electrodo de calomelano ó de $Ag/AgCl$ ⁽⁵⁴⁾.

5.6.4.2 Humedad

La medición de humedad se realizó sólo en función del porcentaje de agua que retienen los suelos. El método utilizado para esta medición es el gravimétrico, para determinar únicamente la cantidad de agua de los suelos. La humedad del suelo se calcula por la diferencia de peso entre una misma muestra húmeda, y después de haberse secado en la estufa a una temperatura de 105 °C hasta obtener un peso constante (generalmente 12 a 24 horas) ⁽⁵⁴⁾.

5.6.4.3 Textura

La textura describe la porción de partículas elementales de diferentes tamaños que integran el suelo. Sirven de base para dividir el suelo en sus fracciones: arena gruesa (SG), arena fina (SF), limo fino (LF) (ecuación 29), limo grueso (LG) (ecuación 28) y arcilla (A) (ecuación 30). El método empleado es el granulométrico donde previamente la materia orgánica (MO) es destruida por acción del peróxido de hidrogeno (Fig. 13) ⁽⁵⁵⁾.

Se pesó 10 g de suelo tamizado, se adicionó peróxido de hidrogeno (H_2O_2) 10%, y se sometió a reflujo por 2 horas. Adicionando peróxido de hidrogeno (35%), de 2 a 3 veces. Se calentó durante 4 horas, apago y dejó en reposo. Se extrajo el sobrenadante, y al remanente se le realizó el control de la ausencia de H_2O_2 residual con una solución de $KMnO_4$.



Se adicionó pirofosfato de sodio 40 g/L, agitando por 1 hora. Se Transfirió la solución a un cilindro de 500 mL y agitó por 1 minuto. Se tomó la temperatura ambiente y estableció los tiempos de medida t1. t2 y t3 a una profundidad de 20, 20 y 5 cm respectivamente.



Para el tiempo t1, se tomó 20 mL de la suspensión a una profundidad de 20 cm por debajo del nivel del líquido, se vertió la suspensión en una caja de Petri, este proceso se repitió para el tiempo t2 y t3. Para el t4 y t5 se tamizo el suelo húmedo a partir de un tamiz de 200 y 50 μm . Se secaron las fracciones en un horno a 105 °C y se transfirieron a un desecador.

Figura 13. Método granulométrico.

Para calcular la fracción total de materia inorgánica principalmente se calcula el porcentaje de cada fracción:

$$LG = \frac{(P_1 - P_2) \times V_t}{V_p} \quad (28)$$

$$LF = \frac{(P_2 - P_3) \times V_t}{V_p} \quad (29)$$

$$A = \frac{P_3 \times V_t}{V_p} - (C_d - V_d) \quad (30)$$

Dónde:

P_1 = peso limo grueso

P_2 = peso limo fino

P_3 = peso arcilla

V_t = volumen de enrase

V_p = volumen de la suspensión

V_d = volumen de dispersante

C_d = concentración de pirofosfato de sodio

La ecuación 31 me indica la fracción total:

$$A + LF + LG + SF + SG = 100\% \quad (31)$$

5.6.4.4 Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC)

La determinación consiste en la saturación de la superficie de intercambio con el ión amonio; lavado del exceso de saturante con alcohol; desplazamiento del catión amonio con potasio y la determinación del amonio mediante destilación. El amonio se emplea debido a su fácil determinación, poca presencia en suelos y porque no precipita al contacto con el suelo. La concentración normal que se usa asegura una completa saturación de la superficie de intercambio, y como está amortiguada a pH 7,0, se logra mantener un cierto valor de pH. El lavado con alcohol pretende desplazar el exceso de saturante y minimizar la pérdida del amonio adsorbido (Fig. 14) ⁽⁵⁴⁾.

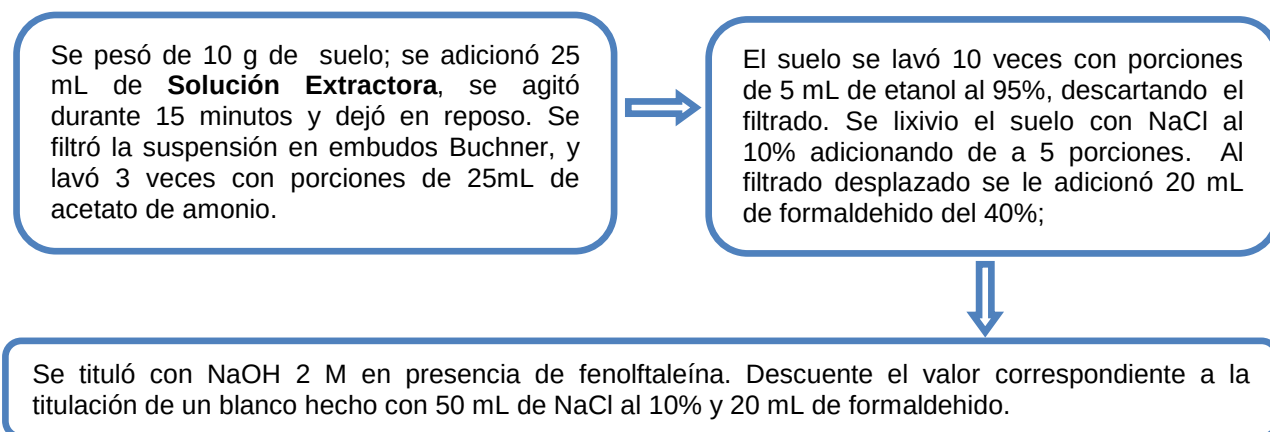


Figura 14. Método para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico.

La CIC por este método se determina mediante la ecuación (32):

$$CIC = \frac{(V_m - V_b) \times N \times (100 + P_w)}{g \text{ muestra}} \quad (32)$$

Dónde:

V_b es el volumen de soda gastado en la titulación del blanco.

V_m es el volumen de soda gastado en la titulación de la muestra.

N es la normalidad de la soda previamente estandarizada.

P_w es el porcentaje de humedad a 105°C.

5.6.4.5 Determinación del Contenido Materia Orgánica

La materia orgánica se compone de proteínas y los productos de su descomposición, carbohidratos, ácidos orgánicos, grasas, resinas y otros complejos. El contenido de materia orgánica procede por la medición de carbono orgánico mediante proceso de oxidación (K₂Cr₂O₇ y H₂SO₄ concentrado) y detección usando espectrofotometría UV-Vis a 585 nm, el cual permite ser comparado cuando se usa una fuente de carbono conocida como lo es la sacarosa (Fig. 15) ⁽⁵⁴⁾.

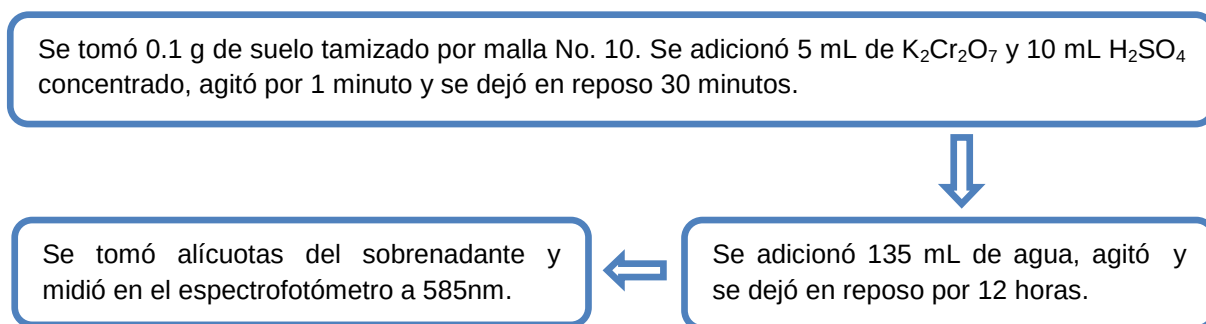


Figura 15. Método colorimétrico para determinación de materia orgánica.

La MO (COT) se determina mediante la ecuación (33):

$$COT = \frac{CO}{P \times FH \times 1000} \times 100 \quad (33)$$

Donde:

COT = % carbono orgánico total (g / g de suelo seco).

CO = carbono orgánico (mg).

P = cantidad de suelo (0.1 g a 0.5 g).

1 000 = factor de corrección de concentración (1 000 mg = 1 g).

FH = factor de corrección de humedad = (1-(%humedad/100)).

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 CONDICIONES ÓPTIMAS DEL MÉTODO FOTOCATALÍTICO

La tabla 4 muestra los resultados de degradación de la ETU realizados a un valor Q_{uv} de 2,55 kJ/L de energía a diferentes concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno, la respuesta medida fue la concentración del pesticida en porcentaje de degradación; a partir de estos porcentajes, se construyó una superficie de respuesta (Fig. 16), donde se observa que tanto la concentración de hierro y peróxido afectan la degradación. Cuando se mantienen las concentraciones de hierro y peróxido bajas se obtiene una degradación de 40,3%, pero al aumentar la cantidad de peróxido, el porcentaje de degradación disminuye haciendo la reacción menos eficiente; esto se debe a que hay presencia de un exceso de peróxido y el hierro no cataliza todo el peróxido haciendo que la reacción se vuelva lenta ya que no habría una cantidad considerable de radicales hidroxilo, este exceso de peróxido al reaccionar con radicales hidroxilo ($HO\bullet$) da lugar a la formación de H_2O y pequeñas cantidades de hidropéroxido ($HO_2\bullet$). Al aumentar la concentración de hierro por encima de 10 ppm la reacción es menos eficiente, pero si se mantiene las concentraciones de hierro y peróxido entre los niveles máximos y mínimos establecidos se obtiene una degradación por encima del 70%. El máximo de esta superficie de respuesta (6.75 ppm de Fe^{2+} y 235 ppm de peróxido) indica que son las condiciones óptimas de reacción, con las cuales se obtiene un porcentaje de degradación considerable en poco tiempo, en este caso para la ETU.

Tabla 4. Resultados obtenidos en la optimización de las variables de concentración de Fe^{2+} y H_2O_2 .

$[Fe^{2+}]$ ppm	$[H_2O_2]$ ppm	% Degradación
2.5	120	40,27
2.5	350	28,51
11	120	19,07
11	350	4,97
6.75	235	80,19

6.75	235	80.02
6.75	235	78,16
6.75	72.37	65,99
6.75	397.64	32,99
12.76	235	50,01

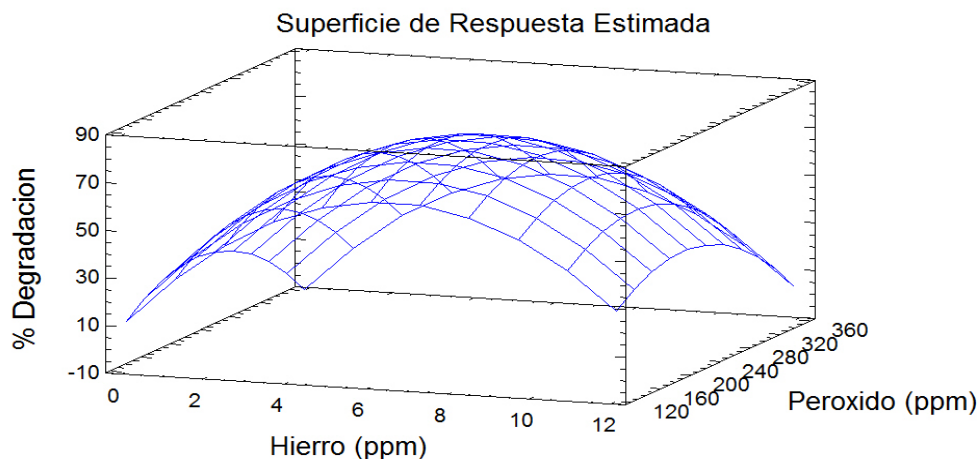


Figura 16. Superficie de respuesta de ETU.

Estas condiciones óptimas son similares a los valores obtenidos para el tratamiento fotocatalítico de aguas residuales agroindustriales contaminadas con los pesticidas Diurón y 2,4-D a escala piloto, en los experimentos realizados por José Luis Torijano ⁽⁴²⁾ y Paula Alejandra Osorio ⁽⁴³⁾.

6.2 DEGRADACIÓN DE LOS PESTICIDAS MANCOZEB, λ -CIHALOTRINA Y SU MEZCLA MEDIANTE HELIO FOTO-FENTON

La figura 17 muestra los cromatogramas y las bandas características de la Etilentiourea (ETU) principal producto de la hidrólisis del Mancozeb a un tiempo de retención de 2,59 min, además se observa una banda a una tiempo de retención de 1,65 min, que posiblemente se atribuye a la Etilenurea (EU), producto de la oxidación de la ETU ⁽²⁸⁾; en el caso del piretroide, la banda característica de Lambda-Cihalotrina aparece a un tiempo de 7,25 min, observándose una resolución en los cromatogramas de la mezcla de los pesticidas suficiente para la cuantificación de ellos.

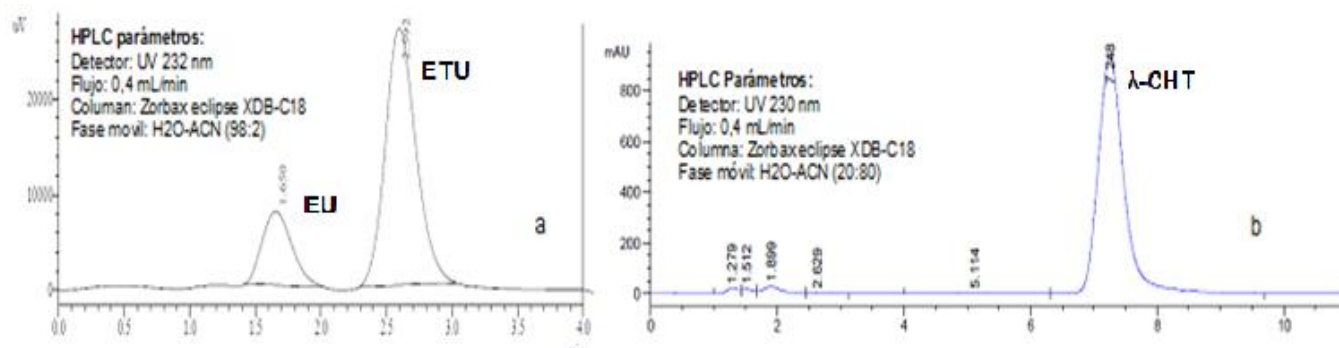


Figura 17. Cromatogramas a) ETU y EU, b) λ -CHT, (50 ppm).

Estas condiciones analíticas se determinaron a partir de la validación de esta técnica cromatográfica para la cuantificación de los pesticidas, trabajo realizado en la tesis de degradación de los pesticidas Mancozeb y Lambda-cihalotrina mediante el acople del proceso foto-Fenton con un sistema de biotratamiento y su biocompatibilidad con el suelo a escala de laboratorio, de Jackson Joel Obando, el cual se encuentra en proceso de publicación.

6.2.1 Degradación de Etilentiourea (ETU)

La fotodegradación de ETU, se llevó a cabo hasta un Q_{UV} de 10,13 kJ/L (Fig. 18), donde se observa una degradación mayor que 80% a un Q_{UV} de 2,55 kJ/L con una mineralización nula; sin embargo, cuando el Q_{UV} alcanza el valor de 8,00 kJ/L se logra el 100% de degradación con muy baja mineralización, del 3,2%. La poca mineralización se debe a la formación de otros compuestos como la Etilenurea (EU) e Imidazol, productos de la reacción de ETU con H_2O_2 y radicales hidroxilo $HO\bullet$, y a los correspondientes ácidos sulfénico ($n=1$), sulfínico ($n=2$) y sulfónico ($n=3$) productos de su degradación (Fig. 19) ⁽²⁸⁾.

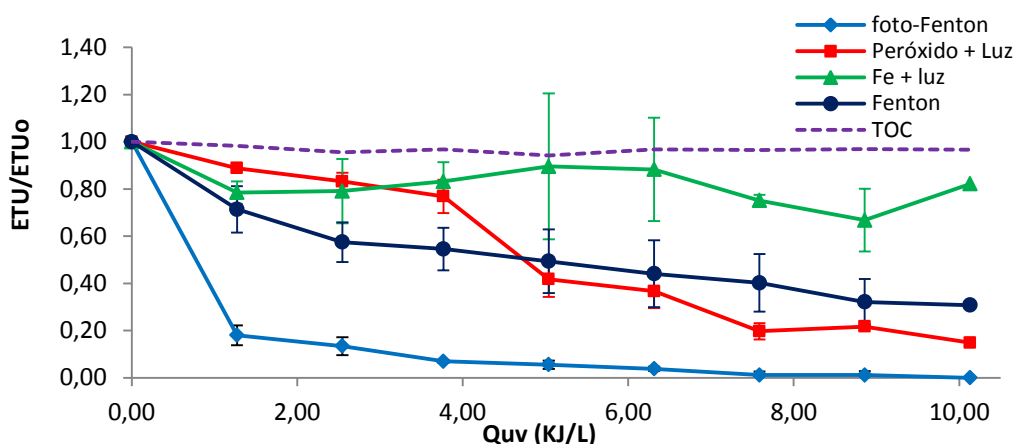


Figura 18. Degradación de ETU mediante el proceso foto-Fenton, control peróxido, fotólisis y Fenton, mineralización de ETU a pH = 2,81 y [ETU] = 50,00 ppm.

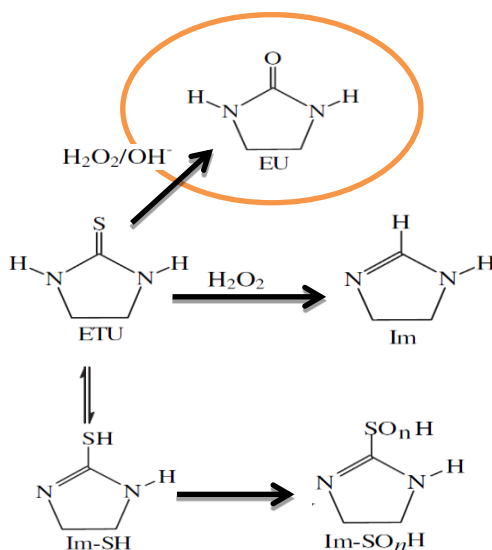


Figura 19. Rutas de oxidación de ETU.

Al comparar el aporte de cada reactivo a la degradación y el Fenton respecto al foto-Fenton (Fig. 18), se puede concluir que:

- La exposición a la radiación del sistema en presencia del Fe contribuye en un 17,8% de la degradación, manteniéndose constante durante todo el proceso, debido a la fotólisis ó a la complejación de compuestos presentes en la solución con el hierro formando especies fotoactivas.

- Cuando se irradia el sistema con la sola presencia del peróxido se obtiene una degradación del 10% a un Quv de 2,55 KJ/L y del 86,8% cuando se alcanza un Quv de 10,13 kJ/L. Su alta contribución en la degradación, se debe probablemente a que el Mancozeb dentro de su estructura presenta dos cationes metálicos el Mn^{2+} (Manganeso (II)) y Zn^{2+} (Zinc (II)) (Fig. 20), por lo que se favorecen reacciones tipo Fenton. Carriazo, et al., reporta las actividades catalíticas de especies metálicas en la reacción de descomposición de peróxido de hidrogeno y la evalúa frente a los niveles de formación de oxígeno (Fig. 21), por ejemplo el Zn^{2+} presenta menor actividad (menores niveles de formación de oxígeno), comparado con las especies de hierro o de cobre. Sin embargo, a pesar de que el catión Zn^{2+} no posee alta actividad catalítica, si puede ser suficiente para producir oxígeno y por ende a la formación de radicales hidroxilo $\text{HO}\cdot$ que aportarían en la degradación de ETU ⁽⁵⁶⁾. También Okamura, et al., menciona la catálisis ejercida por el Mn^{2+} en la descomposición de peróxido de hidrogeno en radicales hidroxilo, $\text{HO}\cdot$ ⁽⁵⁷⁾.

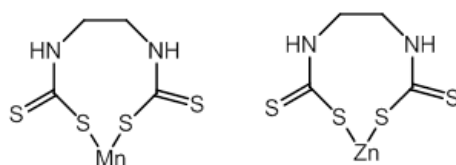


Figura 20. Estructura del Mancozeb.

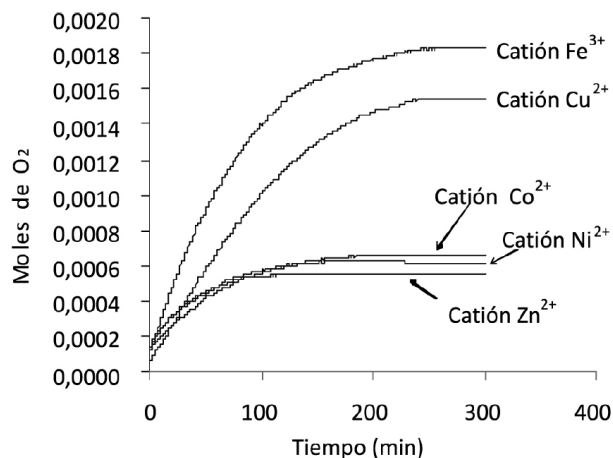


Figura 21. Actividad catalítica en la descomposición de peróxido de hidrógeno de los metales de transición en medio homogéneo (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+}) ⁽⁵⁶⁾.

- El Fenton contribuye aproximadamente con un 40% de degradación a un Q_{uv} de 2,55 kJ/L y del 69,2% cuando se logra un Q_{uv} de 10,13 kJ/L. La velocidad de degradación de los compuestos orgánicos aumenta significativamente al complementar el proceso con radiación UV/visible (proveniente de la luz solar), llamándose entonces proceso foto-Fenton, al no estar presente la radiación solar no se produce una fotoreducción del Fe^{3+} al ión Fe^{2+} (ecuación 10), por lo cual no hay regeneración fotoquímica del Fe^{2+} a partir del Fe^{3+} (ecuación 3) no hay formación nuevamente de radicales hidroxilo para continuar con el ciclo, es por ello que si el experimento se llevara a cabo a mayores valores de Q_{uv} se observaría una tendencia constante⁽¹⁷⁾.

Cabe resaltar que el pH no presentó una variación considerable, manteniéndose en un rango de 2,8 a 2,9 durante todos los experimentos realizados.

6.2.2 Degradación de λ -cihalotrina (λ -CHT)

La fotodegradación de λ -CHT se llevó a cabo hasta un Q_{uv} de 50,91 kJ/L, donde se observa una degradación del 53,2% con una mineralización del 80,6%. Este alto porcentaje de mineralización se atribuye con la cantidad de excipientes implícitos en la fórmula comercial y a los subproductos generados en su degradación los cuales pueden ser fácilmente mineralizados; aunque la λ -CHT es sometida a un tiempo largo de fotocatalisis a altas energías y que es susceptible a la fotolisis, se obtuvo un bajo porcentaje de degradación, el cual puede estar relacionado a su gran tamaño y por ser una molécula muy persistente. La figura 22 se estudia la degradación de la λ -CHT y en la figura 23 su mineralización. Al estudiar los aportes de los diferentes reactivos que conforman el proceso y el Fenton con el foto-Fenton, se puede concluir que:

- Al irradiar el sistema con la sola presencia de Fe se obtiene una degradación del 12,2%, manteniéndose constante durante el proceso y una mineralización del 49,6%, debido a que los excipientes presentes y el piretroide son susceptibles a la fotolisis lo que aumenta su mineralización y degradación respectivamente ⁽³⁰⁾, teniendo en cuenta que al estar presente el Fe hay una mayor penetración de la luz.

- La irradiación del sistema en presencia de peróxido contribuye a una degradación del 9,8% manteniéndose constante y con una mineralización del 25,4%, lo que demuestra que el peróxido solo no es un fuerte oxidante, para altas cantidades de materia orgánica, debido a su descomposición en especies menos oxidantes como H_2O y O_2 .
- El Fenton aporta un 29,3% de degradación con una mineralización del 33,5%, al no estar presente la radiación UV/visible no hay fotoreducción del Fe^{3+} y por ende regeneración de radicales hidroxilo lo que disminuye la velocidad del proceso y observándose constante al cabo de un Q_{uv} mayor de 10,00 kJ/L.

En todos los controles se obtienen porcentajes de degradación bajos con una mineralización por debajo del 50%, respecto al del proceso foto-Fenton. Indicándonos la efectividad del foto-Fenton en la degradación y mineralización del metabolito como de sus intermediarios. La figura 6 nos muestra los diferentes caminos y productos en la fotodegradación de la λ -CHT, en donde sus principales productos de degradación corresponde a **(P1)**: 3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-en-1-il)-2,2-dimetilciclopropano-carboxílico, generado por la escisión del enlace éster y al foto-producto **(P5)**: 1-metil-3-fenoxibenceno producto de la escisión de un enlace éster y continua pérdida de un grupo hidroxilo o ciano ⁽³⁰⁾. El pH no presentó una variación considerable, manteniéndose en un rango de 2,8 a 2,9 durante todos los experimento realizados.

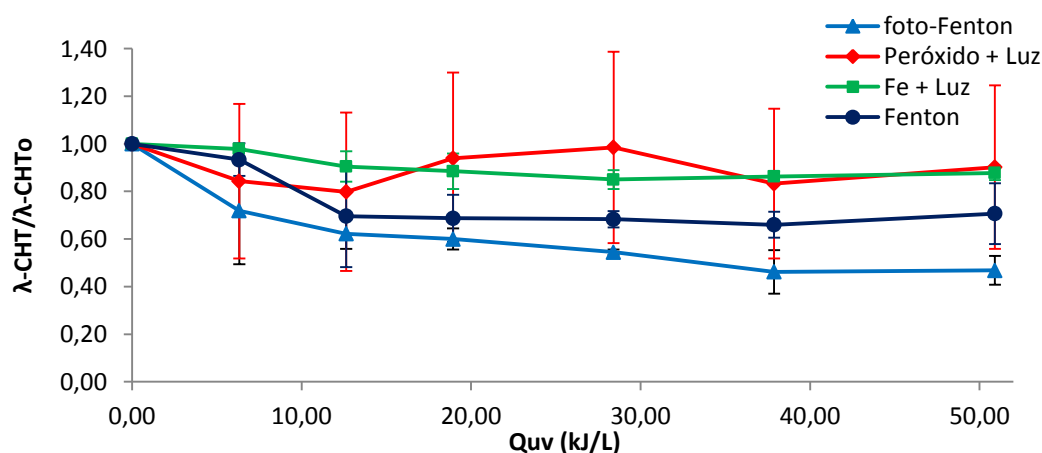


Figura 22. Degradación de λ -CHT mediante el proceso foto-Fenton, control peróxido, fotólisis y Fenton, de λ -CHT a pH = 2,80 y concentración de 50,00 ppm.

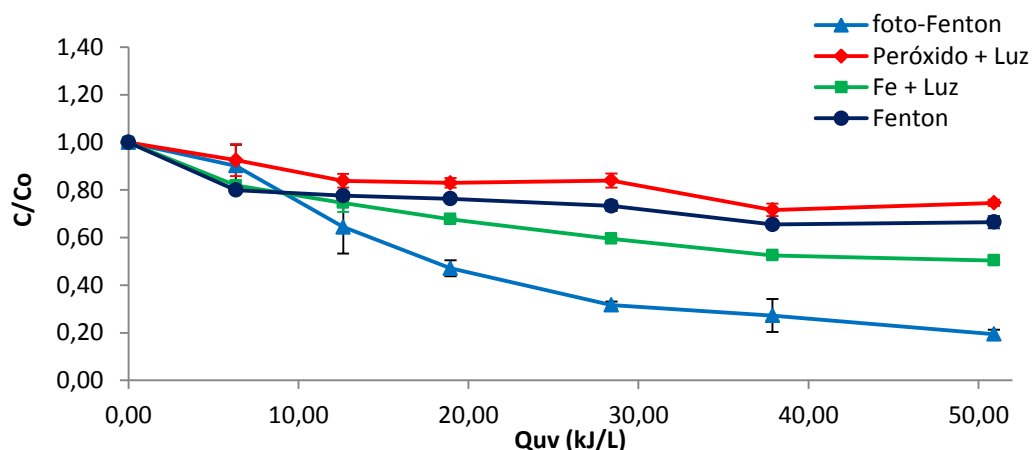


Figura 23. Mineralización de λ -CHT mediante el proceso foto-Fenton, control peróxido, fotólisis y Fenton, de λ -CHT a pH = 2,80 y concentración de 50,00 ppm.

6.2.3 Degradación de los pesticidas (λ -CHT + ETU) en una Mezcla

Se aplicaron las condiciones óptimas de fotocatalisis encontradas a una mezcla de ambos pesticidas. En la figura 24 se muestra la degradación de los metabolitos ETU y λ -CHT presentes en la mezcla y en la figura 25 su mineralización. En la fotodegradación de ambos metabolitos, al alcanzar un Q_{uv} inferior a 20,00 kJ/L se logró una degradación del 100% para la ETU y al alcanzar un Q_{uv} de 50,91 kJ/L del 37,1% para λ -CHT, con una mineralización del 61,7%. Al comparar estos porcentajes de degradación y mineralización, con los obtenidos para cada metabolito, se encuentran porcentajes más bajos o en su defecto para la ETU una degradación total a un mayor tiempo, lo cual se relaciona a la alta carga de materia orgánica producto de los excipientes presentes en cada formula comercial.

Al igual que en los pesticidas anteriores, se estudió el aporte de cada reactivo y del Fenton, respecto al foto-Fenton; observando que la irradiación del sistema con presencia de Fe aporta una degradación del 23,8% para la ETU, mientras que la exposición a la irradiación con el peróxido alcanza un 100%, en ambos casos a un Q_{uv} de 50,91 kJ/L; en el caso del Fenton, éste contribuye a una 100% de degradación para este metabolito, al alcanzar un Q_{uv} de inferior a 40,00 kJ/L; aunque el peróxido y Fenton aportan una degradación del 100% para el metabolito ETU, esta se obtiene a un Q_{uv} mayor de 40,00 kJ/L mientras que en el proceso foto-Fenton aplicado para este metabolito, se observa una degradación total a un menor valor de energía ($Q_{uv} = 10,13$ kJ/L); también se

relaciona la actividad catalítica ejercida por los cationes metálicos el Mn^{2+} (Manganeso (II)) y Zn^{2+} (Zinc (II)) en la reacción de descomposición de peróxido de hidrogeno, explicación otorgada en el control peróxido para este metabolito (Figura 20 y 21).

En la degradación de λ -CHT, la irradiación con presencia de Fe y peróxido, además del Fenton contribuyen a una degradación del 26,7, 18,1 y 23,3% respectivamente, aunque estos porcentajes son bajos, se evidencia la susceptibilidad de este piretroide a la radiación solar, siendo mas baja en el peróxido debido a su descomposición en especies menos oxidante, mientras que en el Fenton al no presentarse una regeneración fotoquímica de radicales hidroxilo. Respecto al aporte en la mineralización de esta mezcla de pesticidas; la irradiación con presencia de Fe y peróxido, además del Fenton contribuyen a una mineralización del 19,1, 18,6 y 20,2% respectivamente, estos porcentajes son considerablemente inferiores al compararlos con lo obtenido en el proceso foto-Fenton, sin embargo se atribuye a la mineralización de los excipientes y subproductos de degradación, siendo este porcentaje de mineralización consecuente con el de degradación. El pH permaneció en un rango de 2,8 a 2,9 durante la fotocatalisis.

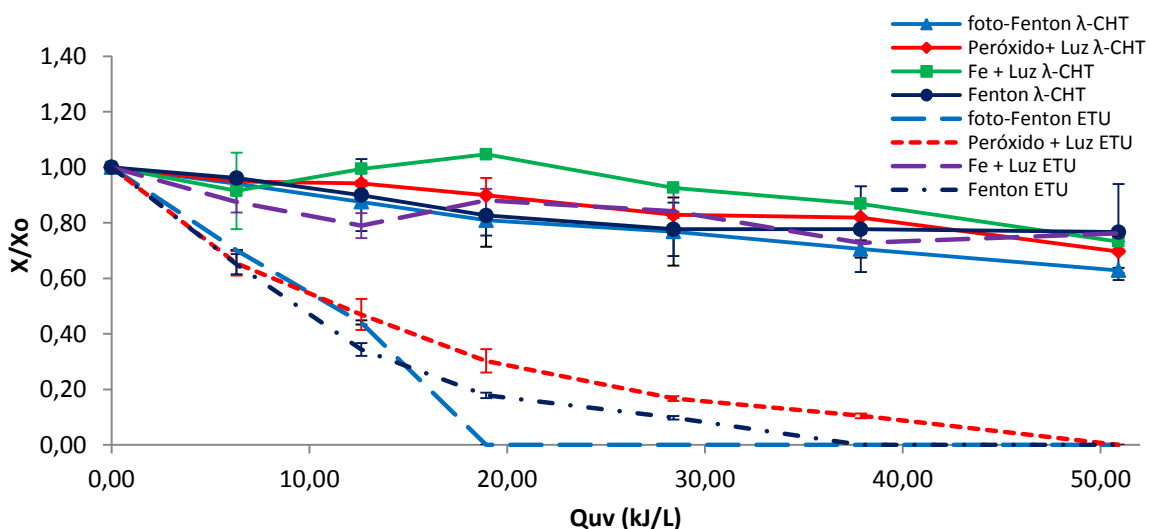


Figura 24. Degradación de la mezcla de pesticidas mediante el proceso foto-Fenton, control peróxido, fotólisis y Fenton, a pH = 2,80 y concentración de 50,00 ppm tanto de λ -CHT y ETU.

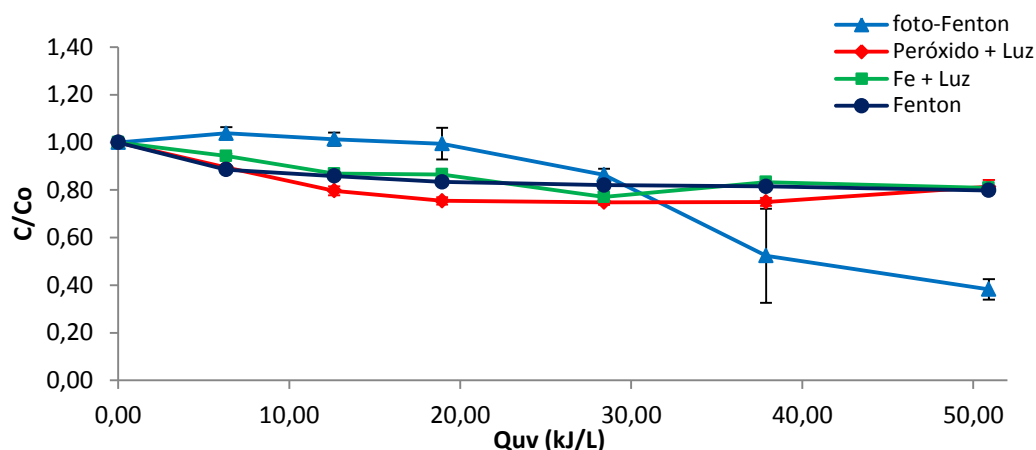


Figura 25. Mineralización de la mezcla de pesticidas mediante el proceso foto-Fenton, control peróxido, fotólisis y Fenton, a pH = 2,80 y concentración de 50,00 ppm tanto de λ -CHT y ETU.

6.3 ESTUDIOS DE BIODEGRADABILIDAD

6.3.1 Medida de la demanda química de oxígeno (DQO)

Para el caso de la ETU (Fig. 26 a) se obtuvo una concentración inicial de 253,20 mg O₂/L, observándose una disminución de la cantidad de O₂ consumida a lo largo de la fotocatalisis, excepto a un Q_{uv} de 3,77 kJ/L, en donde se presenta un considerable aumento, y se relaciona a que más del 80% de ETU se ha degradado dando lugar a la formación de otros compuestos (Fig. 19), después de esto su parcial descenso se atribuye a que los nuevos intermediarios obtenidos en la degradación pueden ser poco oxidables, de acuerdo a lo observado en la figura 18, donde se presenta poca mineralización (3,21%). Para el piretroide λ -CHT y la mezcla de los pesticidas, se determinó una DQO inicial de 382,7 y 339,3 mg O₂/L respectivamente, observando a lo largo de la fotocatalisis un descenso considerable de la cantidad de O₂ consumida, del 66,2% y 47,2% respectivamente, indicándonos la oxidación de la materia orgánica presente (Fig. 26 b), el leve aumento observado en la mezcla para el ultimo valor de energía (Q_{uv} = 50,91 kJ/L) se relaciona a la formación de compuestos producto de la degradación de los pesticidas (Fig. 6 y 19).

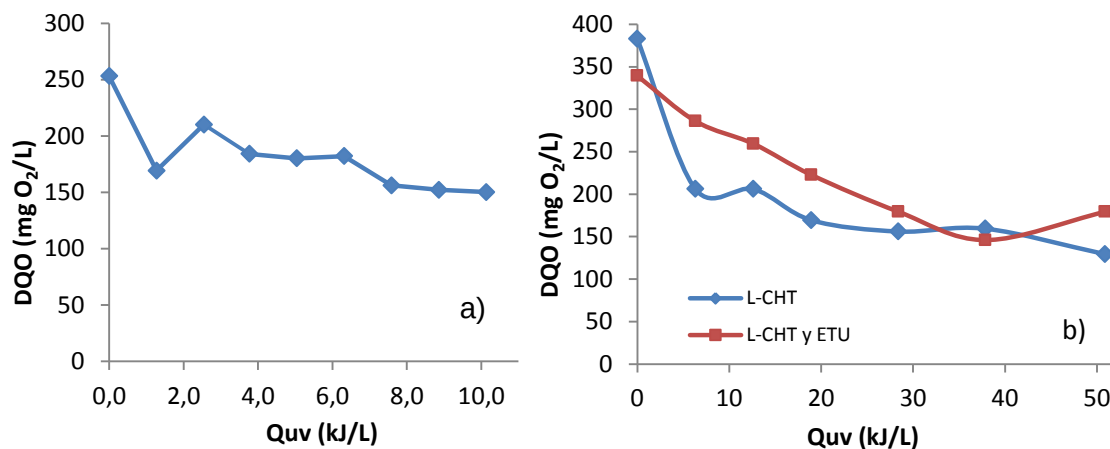


Figura 26. Comportamiento de DQO respecto a la fotocátalisis. Condiciones de trabajo: [Fe²⁺] = 6,75 ppm, [H₂O₂] = 235 ppm, pH = 2,80, [ETU] = 50,00 ppm y [λ-CHT] = 50,00 ppm.

6.3.2 Medida de toxicidad por inhibición de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅)

Experimentalmente se determinó que la biodegradabilidad de cada pesticida y de la mezcla de ellos aumenta, al ser la muestra fototratada. Esto se estimó a partir de la relación DBO₅/DQO, la cual tuvo un valor de 0,31 para la ETU antes de ser fototratada, mientras que su valor aumento hasta 0,46 al ser irradiada con un Q_{uv} de 5,04 kJ/L, superando el valor de la relación DBO₅/DQO para un agua residual doméstica, el cual es de 0,4. Para el caso del piretroide λ-CHT y de la mezcla de los pesticidas, se obtuvo para las muestras antes de ser fototratadas un valor de 0,04 y 0,05 respectivamente, mientras que su valor aumenta hasta un valor de 0,25 y 0,19 al ser irradiada con un Q_{uv} de 37,88 kJ/L, encontrándose por debajo del límite obtenido para un agua residual domestica (0,4), confirmandonos la persistencia y toxicidad de la λ-CHT, al no ser biodegradable. Con el fin de corroborar los resultados de la relación DBO₅/DQO, se procedió a determinar la biodegradabilidad potencial de estos pesticidas y la mezcla mediante el test propuesto por Zahn-Wellens, cuyos resultados se muestran y discuten en la sección siguiente.

6.3.3 Medida de biodegradabilidad inherente. Test Zahn-Wellens

La figura 27 muestra la evolución de la biodegradabilidad de los pesticidas ETU, λ -CHT y de la mezcla de ellos, tanto para las muestras no irradiadas como para las fototratadas; además de una solución de ácido glutámico-glucosa, la cual se utiliza como control. Los resultados ponen en evidencia que al cabo del tercer día el control había alcanzado un valor mayor al umbral de biodegradabilidad aceptado (70%), garantizando que la calidad del inóculo es buena y por lo tanto alta confiabilidad del test. En el caso de las muestras no se evidencia una tendencia uniforme; la biodegradabilidad de la muestra no irradiada de ETU es menor a la fototratada, donde al cabo del día 17 está alcanza más del 70% de degradación, ratificando lo obtenido en la relación DBO_5/DQO , donde la ETU se degrada a compuestos menos tóxicos como la etilenurea (EU) (Fig. 19).

En el caso del pesticida λ -CHT, la muestra sin irradiar alcanza el umbral de degradación al cabo del día 10, mientras que la muestra fototratada al día 21, esto se puede relacionar a los excipientes presentes en este tipo de muestras comerciales, por lo cual al no ser fototratada tiene una cantidad de excipientes y los microorganismos los mineralizan inicialmente, quedando posteriormente solo el metabolito activo, observándose así una tendencia constante en los días posteriores; es por ello que para la muestra fototratada el umbral de biodegradación se alcanza a un mayor tiempo, puesto que una vez aplicado el fototratamiento se degradan los covayudantes, concentrándose el ingrediente activo el cual es más toxico, según lo observado en la relación DBO_5/DQO , aumentando la toxicidad del efluente; está toxicidad podrá disminuir en la medida que las moléculas del pesticida y subproductos se degradan.

En la mezcla de los pesticidas, tanto la muestra inicial como la irradiada alcanza al día 7 el umbral de degradación, por lo que se infiere que al igual que en λ -CHT, ocurre inicialmente la biodegradabilidad de los excipientes, además de la de los compuestos productos de la degradación fotocatalítico de los pesticidas. Comparando la tendencia del pesticida λ -CHT con la mezcla para las muestras fototratadas, se alcanza la biodegradabilidad de λ -CHT a un tiempo mayor respecto a la mezcla, lo que se relaciona a la alta toxicidad de λ -CHT comparado con los productos de degradación de ETU presentes en la mezcla, los cuales son fácilmente biodegradables por las bacterias.

Finalmente podemos indicar que el fototratamiento aumenta la biodegradabilidad de las muestras y por tanto podrían ser tratadas mediante un método biológico.

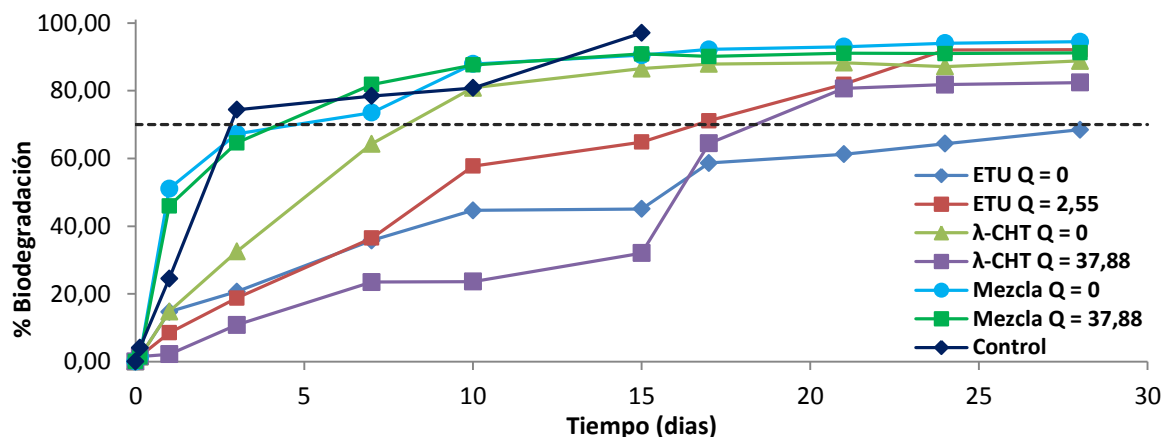


Figura 27. Variación de la Biodegradabilidad de los pesticidas de estudio mediante test Zahn-Wellens.

6.4 ACOPLAMIENTO DE UN TRATAMIENTO DE FOTOCATALISIS SOLAR CON UN SISTEMA DE OXIDACION BIOLÓGICA PARA LA DEPURACIÓN DE EFLUENTES CONTAMINADOS CON PESTICIDAS

Conociéndose la tendencia de los pesticidas Mancozeb y λ -CHT durante su degradación a través de un sistema de fotocátalisis homogéneo, se plantea entonces este método como tratamiento preliminar a un tratamiento biológico, en este caso un filtro percolador de lodos activos y una columna de suelos, con el fin de completar la mineralización y degradación de los intermediarios generados en el proceso foto-Fenton de cada uno de los pesticidas estudiados, lográndose un efluente que al ser vertido tendría un menor impacto en el medio ambiente.

Para completar este estudio, se realizó un estudio de campo, recolectándose muestras de agua provenientes de un cultivo de tomate. Se determinaron las concentraciones de los pesticidas en el agua, encontrando una concentración de 1,7 ppm de ETU y de 9,1 ppm de λ -CHT. Al ser fototratadas estas aguas los contenidos de ETU y de λ -CHT decrecen 100% y 98,5%, respectivamente, cuando se alcanza un Q_{uv} de 50,91 kJ/L y el TOC muestra que hay una mineralización del 45,5% (Fig. 28)

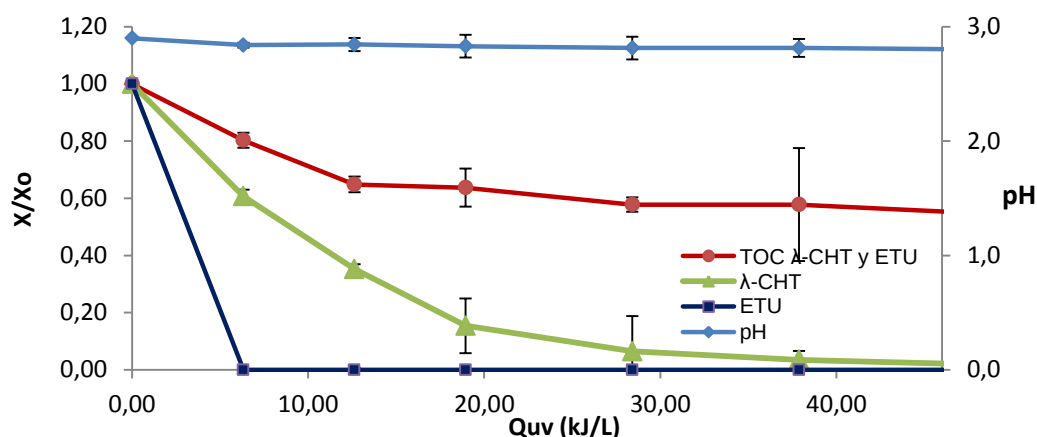


Figura 28. Degradación, mineralización y cambio de pH de la mezcla mediante el proceso Fenton. Condiciones de fotocatalisis: $[\text{Fe}^{2+}] = 6,75 \text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 235 \text{ ppm}$, $\text{pH} = 2,90$.

Aunque no se obtuvo un 100% para la $\lambda\text{-CHT}$, este resultado es cercano y nos ratifica la eficiencia del proceso foto-Fenton en la degradación de este tipo de sustancias recalcitrantes y persistentes en el medio ambiente. En el caso de la mineralización este bajo porcentaje sin duda alguna puede relacionarse a la presencia de una carga orgánica adicional procedente del agua del cultivo y con un nivel de biodegradabilidad variable, que puede ser resistente y afectar el proceso de mineralización. Sin embargo, al determinar la relación DBO_5/DQO se encontró un valor de 2,18, indicándonos que el contenido es fácilmente biodegradable, y en parte se atribuye a los compuestos propios del suelo del cultivo como: nutrientes, minerales, abono entre otros.

6.4.1 Filtro percolador de lodos activos

Luego de la aclimatación y estabilización del filtro se evaluó su eficiencia (remoción de COT), la carga orgánica máxima (L) que el reactor soporta, el caudal de trabajo y su carga hidráulica superficial (Q), los resultado se observan en la tabla 5 ^{(37), (36)}.

Tabla 5. Parámetros de trabajo filtro percolador de lodos activos.

Parámetro	Valor
Eficiencia	80 ~ 90 %
Carga Orgánica (L)	0,09 Kg DQO/m ³ día
Carga Hidráulica (Q)	0,41 m ³ /m ² día

Caudal	8,9 mL/min
---------------	------------

Partiendo de los resultados (Tabla 5), se obtuvo una remoción de COT del 80 al 90%, presentando una alta eficiencia para la remoción de materia orgánica; con un rango en la carga orgánica del 0,08 kg/m³día a 0,32 kg/m³ día sin recirculación permanente y de carga hidráulica 0,4 m³/m² día a 2,5 m³/m² día, clasificándose a partir de estos resultados como un filtro de carga baja o estándar.

En la fotodegradación de cada pesticida y de la mezcla, se generan especies que no se pueden mineralizar completamente, estos intermediarios son sustancias biodegradables según estudios previos (test Zahn-Wellens). Antes de emplear el filtro se verifico que las sustancias a analizar presentaran un pH=7, no fue necesario ajustarlo, pues para garantizar la ausencia de H₂O₂ se adiciono bisulfito de sodio, el cual aumenta el pH de la solución, encontrándose en un rango de 7,0 a 7,5.

Con el fin de evitar el deterioro y disminución de la eficiencia del filtro, el efluente fototratado fue dopado con agua residual sintética (60% AF-40% ARS) (tabla 6), evidenciando una mayor eficiencia en la remoción de carga orgánica para la ETU respecto a la λ -CHT, confirmando lo encontrado en los estudios de biodegradabilidad, la alta toxicidad de la λ -CHT y su fácil adsorción a la materia orgánica, debido a su bajo potencial de lixiviación, lo que refleja un alto porcentaje de degradación, siendo más susceptible a la oxidación por parte de los microorganismos luego de ser sometida al fototratamiento⁽⁵⁸⁾. Para el agua residual proveniente del cultivo, se obtuvo una remoción total (100%) de materia orgánica restante y una degradación total de la cantidad remanente de ETU y λ -CHT, comprobando que el tratamiento biológico es una alternativa eficiente para completar la remoción de la carga orgánica y posible degradación de las muestras fototratadas, principalmente en una agua residual agroindustrial la cual presenta baja concentración de contaminantes.

Tabla 6. Eficiencia del filtro percolador en la remoción de carga orgánica para una proporción variable de agua fototratada (AF) y agua residual sintética (ARS), (60% AF-40% ARS).

Muestra	ppm C		% Eficiencia	% Degradación
ETU Quv = 2,55kJ/L	COT Inicial	58,94	93,66	52,38
	COT Final	3,74		
λ -CHT Quv = 37,88kJ/L	COT Inicial	48,40	41,13	96,66
	COT Final	28,49		
Mezcla Quv = 37,88kJ/L	COT Inicial	63,17	60,26	86,11
	COT Final	25,10		
Agua Residual	COT Inicial	37,50	100,00	ETU = 100
	COT Final	0,00		λ -CHT = 100

6.4.2 Columna de suelos

Otro de los sistemas biológicos empleados para la biodepuración de las aguas fototratadas, consistió en una columna de suelo proveniente del cultivo en estudio, realizando su caracterización fisicoquímica a partir de los parámetros observados en la tabla 7.

Tabla 7. Características principales suelo cultivo de Guacarí.

Parámetro	Valor
Humedad de campo (HC)	77,88%
Humedad higroscópica (HI)	2,09%
pH	5,99. Moderadamente ácido
Nitrógeno	0,164%. Rico en nitrógeno (0,159%-0,221%)
Azufre	0,012%
Carbono	2,179%
Materia orgánica	2,465%. Contenido medio
Capacidad de intercambio catiónico (CIC)	15-25 meq/100 g suelo
Textura	Arcillo-Limoso (arena: 15,84%; limos: 41,64%; arcilla: 42,51%)

Eficiencia	90 ~100%
-------------------	----------

Según los parámetros obtenidos en la tabla 7, podemos clasificar el tipo de suelo, como moderadamente ácido, rico en nutrientes, de carácter no volcánico y principalmente un suelo mineral, con un nivel considerable de materia orgánica y una elevada cantidad de microorganismos que serían los implicados en la directa biodepuración de la materia orgánica adicionada al sistema construido. El sistema se mantuvo húmedo, dejándole pasar 350 mL de agua diariamente, para conservar la humedad de campo (HC). Respecto a la eficiencia del filtro se obtuvo una remoción de COT del 90 al 100%, el cual representa una alta eficiencia para la biodepuración de la materia orgánica presente en las soluciones fototratadas.

Evaluando los porcentajes de remoción de carga orgánica y degradación obtenidos en la tabla 8, se observa una tendencia similar al filtro percolador, a excepción de la mezcla, en donde al pasar agua fototratada dopada con agua residual sintética (60% AF-40% ARS), se obtiene una remoción superior al 90%, la cual puede atribuirse a la adsorción de la λ -CHT a la materia orgánica del suelo.

Aunque se evidencia una degradación mayor al 50%, para la λ -CHT y la mezcla de pesticidas, esta no es superada debido a la persistencia, baja movilidad y alta lipofilidad de la λ -CHT ⁽⁵⁸⁾, a excepción de la ETU, donde la muestra fototratada ya se ha degradado más del 80%, posiblemente completándose su degradación por los microorganismos del suelo. Se determinó para el agua residual agroindustrial una alta remoción de carga orgánica, con una degradación total de la concentración remanente de los metabolitos ETU y λ -CHT a partir de la biomasa del suelo, considerándose este sistema al igual que el filtro percolador como una alternativa eficiente para la biodepuración de los intermediarios generados del proceso fotocatalítico.

Tabla 8. Eficiencia de la columna de suelo en la remoción de carga orgánica para una proporción variable de agua fototratada (AF) y agua residual sintética (ARS), (60% AF-40% ARS).

Muestra	ppm C		% Eficiencia	% Degradación
ETU $Q_{uv} = 2,55\text{kJ/L}$	COT Inicial	58,94	65,36	100,00

	COT Final	20,42		
λ-CHT Quv = 37,88kJ/L	COT Inicial	48,40	64,51	64,45
	COT Final	17,18		
Mezcla Quv = 37,88kJ/L	COT Inicial	63,17	94,31	58,06
	COT Final	3,60		
Agua Residual	COT Inicial	37,50	93,61	ETU = 100
	COT Final	2,40		λ -CHT = 100

Finalmente al evaluar el acople fotocatalítico-biológico y compararlo con el acople fotocatalítico-columna de suelo se presenta una mayor eficiencia de remoción de carbono orgánico con la columna de suelo del 70,8%, que con el sistema biológico 69,3%, donde el aporte del fototratamiento fue del 58,3% y de la columna del 12,5%, mientras que del sistema biológico del 11,0%. Según los resultados obtenidos en la columna de suelo, se diría que el propio suelo es capaz de remover la materia orgánica y degradar los compuestos presentes; lo cual debe ser estudiado más detalladamente, puesto que los compuestos de estudio, principalmente la λ -CHT, se caracteriza por su baja movilidad y por ser altamente lipofílico, siendo adsorbidos fuertemente por partículas del suelo donde pueden ser degradados y mineralizados de una forma más fácil por la biomasa del mismo suelo, pero a largo plazo (ver tabla 8). Aunque se observa mayor eficiencia con la columna de suelo, la diferencia entre esta y el sistema biológico es poca. Por tanto, teniendo en cuenta las características de los pesticidas, se evidencia que el acople fotocatalítico-biológico es una gran alternativa en la degradación y mineralización de aguas contaminadas con sustancias recalcitrantes a un bajo coste.

7. CONCLUSIONES

- Bajo las condiciones óptimas encontradas (6,75 ppm de Fe^{2+} y de 235 ppm de H_2O_2), se obtuvo para concentraciones de ETU y λ -CHT de 50,0 ppm, una degradación del 100% del metabolito ETU al cabo de 30 minutos de fototratamiento con un bajo porcentaje de mineralización del 3,2%, además de una mineralización y degradación para el insecticida λ -CHT del 80,6% y 53,2% respectivamente, al cabo de 3 horas de fototratamiento. En el caso de la mezcla de pesticidas al cabo de 40 minutos se obtuvo una degradación del 100% para el metabolito ETU y completas 3 horas de fototratamiento del 37,1% para el metabolito λ -CHT, con una mineralización del 61,7%.
- El fototratamiento aumentó la biodegradabilidad de la ETU; mientras que para el caso del piretroide λ -CHT y la mezcla de los pesticidas, el aumento de ésta es parcial, según lo observado en la relación DBO_5/DQO , encontrándose por debajo del límite obtenido para un agua residual doméstica (0,4), lo que confirma su toxicidad y hidrofobicidad, dando como resultado una baja degradación; esta toxicidad podrá disminuir en la medida que las moléculas del pesticida y subproductos se degraden, según los estudios de biodegradabilidad potencial.
- En un agua residual proveniente de cultivo de tomate, se determinaron concentraciones bajas de ETU y λ -CHT, obteniendo a partir de la aplicación del proceso foto-Fenton una degradación total de ETU y del 98,5% para la λ -CHT, con una mineralización del 45,5%, completando su degradación y mineralización en el sistema biológico. Evidenciado que el acople fotocatalítico-biológico en este tipo de cultivos, es una gran alternativa para tratamiento y posterior reúso de estos efluentes, a bajos costos de operación.
- El acople de un tratamiento heliofotocatalítico homogéneo con un sistema biológico es eficiente en la degradación de compuestos tóxicos y remoción de carga orgánica presente en aguas residuales agroindustriales provenientes de cultivos de tomate en donde se aplica de forma excesiva los pesticidas Mancozeb y λ -cihalotrina. Con una contribución en la remoción de carbono orgánico del

fototratamiento del 58,3%, y de los sistemas biológicos en un rango de 11,0 a 12,5%.

8. PERSPECTIVAS

Los objetivos marcados al inicio de esta tesis se han completado satisfactoriamente, consiguiéndose que la combinación de procesos de oxidación avanzada, en este caso un proceso heliofotocatalítico homogéneo y un sistema biológico aerobio, permita el tratamiento de diferentes aguas residuales complejas, que contengan sustancias tóxicas y/o no biodegradables provenientes de la actividad agrícola (Mancozeb y λ -Cihalotrina); se debe evaluar la eficiencia en la degradación y remoción de carga orgánica de las aguas residuales fototratadas en el biofiltro sin ser diluidas con agua residual sintética.

La aplicación de los procedimientos desarrollados durante este trabajo, en el tratamiento de una mezcla de plaguicidas comúnmente empleados en la agricultura intensiva, puede concebirse para el tratamiento de un agua residual con presencia de sustancias recalcitrantes; además junto con los resultados, es posible su aplicación a escala industrial, donde para llevar a cabo esto debe aumentarse las dimensiones de los reactores, con el fin de cumplir con la demanda de los efluentes; además de considerar el acople de los reactores en modo continuo, especialmente para encontrar la dosificación óptima de los reactivos y en la posterior etapa de neutralización. Estos resultados serían útiles para concretar los costes del proceso y evaluar la viabilidad de reúso de los efluentes tratados.

9. REFERENCIAS

1. **Arroyave, J.A., Garcés, L.F., Cruz, A.F.** Fotodegradación de aguas residuales con pesticidas Mertec en la industria bananera empleando fotocátalisis con dióxido de titanio y lampara de luz ultravioleta. *Revista lasallista de investigación*. 2007. Vol. 4, 001, pp. 7-13.
2. **Forero, J.E., Ortiz, O.P., Rios, F.** Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro*. 2005. Vol. 3, 001, pp. 97-109.
3. **Paez, G.I.** Experiencia en la determinación de la vulnerabilidad y riesgo de la contaminación de las aguas subterráneas en el valle geográfico del río Cauca-Colombia. *Corporación Autónoma Regional del Valle del Cauca CVC*. Santiago de Cali : s.n., 2012. pp. 1-9.
4. **ICA.** Registros Nacionales de Plaguicidas Químicos de uso Agrícolas. Agosto 26, 2011.
5. **Kozdrój, J., Cyco, M., Piotrowska, Z.** Responses of indigenous microorganisms to a fungicidal mixture of mancozeb and dimethomorph added to sandy soils. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2010. Vol. 64, pp. 316-323.
6. **Oudou, H.C., Bruun, H.C., Alonso, R.M.** Voltammetric behavior of the synthetic pyrethroid lambda-cyhalothrin and its determination in soil and well water. *Analytica Chimica Acta*. 2004. Vol. 523, pp. 69-74.
7. **Arenas, A. R.** Impacto ambiental de los plaguicidas. *Semana de la salud ocupacional en Antioquia. Primer congreso nacional de plaguicidas, Memorias*. Medellín : s.n., 1997. p. 64.
8. **Dominguez, M.C., Peñuela, G., Flórez, M.T.** Método analítico para la determinación de etilentiourea (etu) subproducto del Mancozeb en Andisol del Oriente Antioqueño. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*. Septiembre 2009. Vol. 49, pp. 42-49.
9. **Malato, S., Gálvez, J.B., Estrada, C.A., Bandala, E.R.** Degradación de Plaguicidas. 2009. pp. 270-276. [Consultado 05 de Nov. 2012]. Disponible en <<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/19cap12.pdf>>.
10. **Torres, P., Cruz, C.H., Patiño, P.J.** Índices de calidad de agua en fuentes superficiales utilizadas en la producción de agua para consumo Humano. Una revisión crítica. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*. 2009. Vol. 8, 15, pp. 79-94.
11. **Torres, D., Capote, T.** Agroquímicos un problema ambiental global: uso de análisis químico como herramienta para el monitoreo ambiental. *Ecosistemas: Revista científica y técnica de ecología y medio ambiente*. 2004 : s.n. Vol. 13, 3, pp. 2-6.

12. **Mejía, G.A., Gómez, J.S.** Desechos generados por la Industria bananera Colombiana. *Seminario Internacional Gestión ambiental de residuos sólidos y peligrosos, Siglo XXI; Asociación de bananeros de Colombia, AUGURA-CENIBANANO.* 2008. pp. 8-9.
13. **Londoño, R.D., Parra, Y.** Manejo de vertimientos y desechos en Colombia. s.l. : Revista Épsilon , Julio - diciembre 2007. 9, pp. 89-104.
14. **Oller, I., Gernjak, W., Maldonado, M.I., Pérez, L.A., Sánchez, J.A., Malato, S.** Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale. *Journal of Hazardous Materials.* 2006. Vol. B138, pp. 507-517.
15. **Sarria, V., Kenfack, S., Guilod, O., Pulgarin, C.** An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 2003. Vol. 159, pp. 89-99.
16. **Malato, S., Fernández, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W.** Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today.* 2009. Vol. 147, pp. 1-59.
17. **Ballesteros, M.** Eliminación de plaguicidas no biodegradables en agua mediante acoplamiento de fotocatalisis solar y oxidación biológica. Almería : s.n., 2008. pp. 22-94.
18. **Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Rischer, C.** Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. 1-15 *Applied Catalysis B: Environmental.* 2002. Vol. 37.
19. **Fallman, H., Krutzler, T., Bauer, R., Malato, S., Blanco, J.** Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. *Catalysis Today.* 1999. Vol. 54, pp. 309-319.
20. **Malato, S., Zapata, A., Oller, L., Sirtori, C., Rodríguez, A., Sánchez, J.A., López, A., Mezcua, M.** Decontamination of industrial wastewater containing pesticides by combining large-scale homogeneous solar photocatalysis and biological treatment. *Chemical Engineering Journal.* 2010. Vol. 160, pp. 447-456.
21. **Garrigues, S., Armenta, S., Moros, J., Guardia, M.** Comparison of two vibrational procedures for the direct determination of mancozeb in agrochemicals. *Rev. Science Direct. Talanta.* 2007. Vol. 72, pp. 72-79.
22. **Garrigues, S., Armenta, S., Moros, J., Guardia, M.** Direct determination of Mancozeb by photoacoustic spectrometry. *Analytica Chimica Acta.* 2006. Vol. 567, pp. 255-261.
23. **Cecconi, S., Paro, R., Tiboni, G.M., Buccione, R., Rossi, G., Cellini, V., Canipari, R.** The fungicide mancozeb induces toxic effects on mammalian granulosa cells. *Toxicology and Applied Pharmacology.* 2012. pp. 1-7.

24. **Hofman, J., Jarkovzky, J., Cernohlavkova, J.** Effects of fungicides mancozeb and dinocap on carbon and nitrogen mineralization in soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2009. Vol. 72, pp. 80-85.
25. **Dorge, S., Giroud, N., Trouve, G.** Mechanism of thermal decomposition of a pesticide for safety concerns: Case of Mancozeb. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. Vol. 184, pp. 6-15.
26. **Hwang, E. S., Cash, J., Zab, M.** Determination of Degradation Products and Pathways of Mancozeb and Ethylenethiourea (ETU) in Solutions Due to Ozone and Chlorine Dioxide Treatments. *J. Agric. Food Chem.* 2003. Vol. 51, pp. 1341-1346.
27. **Sue, X.** Environmental Monitoring & Pest. Management. *Department of Pesticide. Regulation. Sacramento, CA 95814-3510*. 2000.
28. **Sahu, S., Sahó, R.P., Patel, S., Mishra, B.K.** Oxidation of thiourea and substituted thioureas: a review. *Journal of sulfure Chemistry*. 2011. Vol. 32, pp. 179-181.
29. **Lores, M., Fernández, M., Alvarez, L., Sanchez, P., García, C., Cela, R.** Alternative sample preparation method for photochemical studies based on solid phase microextraction: Synthetic pyrethroidphotochemistry. *Journal of Chromatography*. 2007. Vol. 1156, pp. 156-167.
30. **He, L., Troiano, J., Wang, A., Goh, K.** Environmental Chemistry, Ecotoxicity, and fate of Lambda-Cyhalothrin. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 2008. pp. 71-88.
31. **Parilla, P., Mughari, A., Martínez, G.** Application of solid-phase microextraction for determination of pyrethroids in groundwater using liquid chromatography with post-column photochemically induced fluorimetryderivatization and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*. 2008. Vol. 1188, pp. 61-68.
32. **Qodah, Z., Walid, K., Lafi, Z.** Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2006. Vol. B137, pp. 489-497.
33. **Blanco, J., Malato, S., Peral, J., Sánchez, B., Cardona , A.I.** Diseño de reactores para fotocátalisis: Evaluación comparativa de las distintas opciones. *Capítulo 11*. 2012 : s.n. pp. 244-265.
34. **Blanco, J.** El reactor solar fotocatalítico: estado del arte. *Plataforma Solar de Almería. Centro de Investigaciones. Solar Safe Water*. Tabernas (Almería). pp. 278-285.
35. **Metcalf, Eddy.** Tratamiento y Depuración de las aguas residuales. s.l. : McGraw-Hill, 1977. pp. 429-565.

36. **Chávez, G.C.** FILTROS PERCOLADORES. *Tratamiento de desechos industriales*. 2009. pp. 1-24.
37. **Reyes, S., Reyes, R.** Efecto de las cargas hidráulica y orgánica sobre la remoción masica de un empaque estructurado en un filtro percolador. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 2009. Vol. 8, 1, pp. 101-109.
38. **Maldonado, M.I, Passarinho, P.C., Oller, I., Gernjak, W., Fernández, P., Blanco, J., Malato, S.** Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO₂ and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2007. Vol. 185, pp. 354-363.
39. **Ballesteros, M.M., Sánchez, J.A., Casas, J.I., Oller, I.** Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation. *water research*. 2009. Vol. 43, pp. 653-660.
40. **Lapertot, M., Ebrahimi, S., Dazio, S., Ruinelli, A., Pulgarin, C.** Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2007. Vol. 186, pp. 34-40.
41. **Malato, S., Zapata, A., Sánchez, J.A., Oller, I., Maldonado, M.I.** Scale-up strategy for a combined solar photo-Fenton/biological system for remediation of pesticide-contaminated water. *Catalysis Today*. 2010. Vol. 151, pp. 100-106.
42. **Torijano, J.L.** Uso de un filtro percolador como complemento a un proceso fotocatalítico para el tratamiento de aguas contaminadas con Diuron y 2,4-D a escala piloto. *Universidad del Valle. Departamento de Química*. Santiago de Cali : s.n., 2009. pp. 33-35.
43. **Osorio, P.A.** Evaluación de un sistema fotocatalítico homogéneo combinado con un sistema biológico para el tratamiento de aguas residuales agroindustriales contaminadas con los Herbicidas Diurón y 2,4-D. *Universidad del Valle. Departamento de Química*. Santiago de Cali : s.n., 2009. pp. 34-50.
44. **Miller, J. N., Miller, J. C.** Stactics and chemometrics for analytical chemistry: Data analysis for the laboratory and chemical plant. 5, 2003. pp. 16-117.
45. **COLOMBIA. MINISTERIO DE DESARROLLO ECONÓMICO.** Reglamento técnico del sector de agua potable y saneamiento básico RAS - 2000. [En línea]. Sección II, 2000. [Consultado 10 de abril 2013]. Disponible <http://cra.gov.co/apc-aa-files/37383832666265633962316339623934/7._Tratamiento_de_aguas_residuales.pdf>.
46. **Standard Methods (5210 A).** For the examination de water and wastewater. 21, 2005. pp. 5-2 a 5-7.
47. **Standard Methods (5220 D).** For the examination of water and wastewater. 21, 2005. pp. 5-18 a 5-19.

48. **Standards A.S.T.M Norma.** D 1252. 2006.
49. **OCDE 301D.** Inherent Biodegradability: close bottle test. Julio 7, 1992.
50. **OCDE 302B.** Inherent Biodegradability: Zahn-Wellens/ EMPA Test. Julio 17, 1992.
51. **Standard Methods (5310 B).** *For the examination of water and wastewater.* 21. 2005. pp. 5-19 a 5-21.
52. **Standard Methods (2540E y 2540D).** *For the examination of water and wastewater.* 21 2005. pp. 2-55 A(2)-51.
53. **Bududa, C.** Muestreo de suelos. Criterios básicos. *Laboratorio de suelos -CIEFAP-UNPSJB.* Abril 2004. 1, pp. 9-12.
54. **Fernández, L.C., Rojas, N.G., Roldan, T.G., Ramírez, M.E., Zegarra, H.G., Uribe, R., Reyes, R.J., Flores, D., Arce, J.M.** Manual de técnicas de análisis de suelos aplicados a la remediación de sitios contaminados Instituto Mexicano del Petróleo, Secretaría de medio ambiente y recursos naturales, Instituto de Ecología . 2006. pp. 19-21 y 59-61.
55. **EPFL - IATE Pédologie.** Methode Analytique. Granulométrie. versión 25.10.90.
56. **Carriazo, J.G., Bossa, L.F., Castillo, E.** Actividad catalítica de metales de transición en la descomposición de peróxido de hidrógeno. *Quim. Nova.* 2012. Vol. 35, 6, pp. 1101-1106.
57. **Okamura, K., Gamo, T., Obita, H.** Selective and sensitive determination of trace manganese in sea water by flow through technique using luminol-hydrogen peroxide chemiluminescence detection. *Analytica Chimica Acta* 377. 1998. pp. 125-131.
58. **Liu, J., Sun, C., Li. P.** Inhibited degradation of lambda-cyhalothrin and cypermethrin in high copper soils. *Advanced Materials Research.* 2011. Vols. 183-185, pp. 480-483.
59. **Standard Methods.** *For the examination of water and wastewater.* 21. 2005. pp. 2-55 A(2)-51.