

**TRATAMIENTO DE PESTICIDAS MEDIANTE UN SISTEMA ACOPLADO DE
FOTOCATÁLISIS SOLAR Y HUMEDAL SUBSUPERFICIAL**

TEDDY ARRIAGA BARRIOS

Ing. Ambiental

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE INGENIERÍAS

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL

Santiago de Cali

2012

**TRATAMIENTO DE PESTICIDAS MEDIANTE UN SISTEMA ACOPLADO DE
FOTOCATÁLISIS SOLAR Y HUMEDAL SUBSUPERFICIAL**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de Maestría en
Ingeniería Sanitaria y Ambiental**

Autor:

Teddy Arriaga Barrios

Ing. Ambiental

DIRECTOR:

Fiderman Machuca Martínez, PhD. Universidad del Valle

CODIRECTORES:

José Ángel Colina Márquez, PhD. Universidad de Cartagena

Carlos Arturo Madera ParraMSc. Universidad del Valle

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE INGENIERÍAS

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL

Santiago de Cali

2012

DEDICATORIA

Esta tesis de grado va dedicada a **Dios**, a mis padres, **Transito María Barrios Maturana** y **Ascanio Arriaga Murillo** (Q.E.P.D) quienes me han apoyado incondicionalmente y permanentemente en todas las etapas de mi vida, a mis abuelas **Bertilda Maturana de Barrios**(Q.E.P.D) y **Josefina** (Q.E.P.D), a mi hermano, **Ascanio Arriaga Torrens**, a mis familiares, en especial, a mis tías maternas (**Aurora, Aurelia, Gladys, Norma, Blanca**) por su colaboración y formación en mi como persona de bien.

A mi grupo de amigos que siempre han tenido a bien tenderme su mano en los momentos difíciles, de alegría y triunfos en la vida académica como particular, en especial, a **Christian Eduardo** y demás **Talibanes**. Así como, a mis primos hermano(a)s, en especial, a **Diana Mileidy, Jesús Alberto, Leidy Carolina, Jesús Alonzo y Gorgonia** quienes han aportados momentos significativos a todos mis procesos. También, a **Neicy Palacios** quien me inspira cosas buenas y a lograr mis metas y aspiraciones.

A todos el colectivos de Afrodecendiente de la Univalle.

Y a todas aquellas personas que de manera directa o indirectamente han puesto su grano de arena para alcanzar una meta más en mi vida.

Con cariño....

“Cuanto más difícil es alcanzar un sueño, más satisfactoria es darse cuenta que lo lograste”.

AGRADECIMIENTOS

A **Dios**, por darme la chispa para culminar parte de mi vida académica que hoy se ve reflejada en esta tesis de grado, a mis **Padres** por brindarme todo su apoyo incondicional, al MSc. **William Murillo López** y la **Universidad Tecnológica del Chocó** (UTCH) por darme la oportunidad de hacer la pasantía en la Univalle, Joven investigador y Coordinador de proyecto. A los Drs. **Fiderman Machuca**, **José Colina** y **Janeth Sanabria**, por sus grandes calidades humanas, colaboración y apoyo en mi formación investigativa y personal. Al MSc. **Carlos Madera**, por sus aportes y sugerencias en este trabajo de investigación. A la coordinadora del laboratorio de la Escuela de Ing. Química **Gloria Lasso** y la Ing. **Nhora Suaterna**, por sus apoyos en la instrumentación analítica y prestamos de material de laboratorio. A asistente administrativa **Diana Hidalgo**, por sus múltiples colaboraciones. A los Grupos de Investigación GAOX (Univalle) y Psolar (UTCH), a los laboratorios de Microbiología Ambiental de la EIDENAR, y al de Investigación y Docencia de Ingeniería Química de la Universidad del Valle. A mis compañeros de trabajo de grupo GAOX por su colaboración en todo el proceso de investigación. A mis tesista de Ing. Química **Ángela León** y **Jaime Jaramillo** por su alto compromiso en el proyecto. Al señor **Don Pedro** por su colaboración de logística y técnica. A la Universidad del Valle, a los profesores del programa de posgrado en Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Todas aquellas personas y en especial a los compañeros del postgrado, que de una u otra forma, contribuyeron para que pudiéramos cumplir con éste objetivo.

RESUMEN

Este trabajo de tesis se realizó con el objetivo de evaluar el desempeño del sistema de fotocátalisis solar y humedales a escala banco de flujo subsuperficial como alternativa para el tratamiento de una mezcla comercial de pesticidas desusada en los cultivos de caña de azúcar. La investigación fue realizada en el Laboratorio de Fotocatálisis Solar de la Universidad del Valle. En este estudio se usó una metodología donde la matriz de contaminantes sometida al tratamiento fue una mezcla de tres pesticidas comerciales (diurón, 2,4-D y ametrina) usados en el cultivo de la caña de azúcar y cuya composición simula la encontrada en el agua residual del lavado de envases y contenedores usados en la aspersión. La mezcla de pesticidas fue tratada en un sistema fotocatalítico solar de tres módulos de colectores parabólicos compuestos (CPC), y posteriormente se alimentó de forma paralela dos tratamientos biológicos considerados en este estudio: un humedal de flujo sub-superficial (HFSS) plantado con *Heliconia psittacorum* y el otro un filtro. Para el diseño experimental se consideraron la concentración inicial de la mezcla contaminante y el tipo de tratamiento biológico con el fin de analizar la incidencia de estos factores en la disminución de carbono orgánico total (COT), demanda química de oxígeno (DQO) y demanda bioquímica de oxígeno (DBO) de la mezcla de pesticidas. Se determinó la incidencia significativa del tipo de tratamiento biológico pero no de la concentración inicial de carbono orgánico total. El HFSS mostró las mejores remociones con respecto al contenido de COT, DQO y DBO. La relación de biodegradabilidad (DBO_5/DQO) en el afluente de la fotocátalisis solar entro con 0,2 y se mantuvo por encima de 0,5 en efluentes

HFSS. De acuerdo con el diagrama de Pareto, el análisis de varianza, la prueba de Tukey y las eficiencias del sistema, se confirma que la presencia de *Heliconia psittacorum* tiene un efecto positivo en el porcentaje remoción.

PALABRAS CLAVES: 2,4-D, Ametrina, CPC, diurón, *heliconia Psittacorum*, humedales artificiales.

ABSTRACT

This work was carried out in order to evaluate the performance of a solar photocatalysis system and bench-scale, sub-surface constructed wetlands (SSCW) as an alternative to treat a mixture of commercial pesticides used in sugar cane crops. The research was conducted at the Solar Photocatalysis Laboratory of the Universidad del Valle. In this study, the pollutant matrix was prepared from three commercial pesticides (Diuron, 2,4-D and ametryne) to simulate the wastewaters produced after washing the used containers on the field. The mixture of pesticides was treated by a solar photocatalytic system based on three compound parabolic collectors (CPC) reactor modules. Reactor modules. Later, the phototreated effluent was fed in parallel to the two biological treatments in this study: a wetland flow subsurface (SSCW) planted with *Heliconia psittacorum* and the other one a filter. For the experimental design, the main effects considered were the initial concentration of the pollutant mixture and the wetland type, whose incidence on the total organic carbon (TOC), chemical oxygen demand (COD), and biochemical oxygen demand (BOD) removal was analyzed. There was a significant incidence of the biological treatment type but not of the initial TOC. The SSCW showed higher quality results in regard to the TOC, COD and BOD. The relationship of biodegradability (BOD_5/COD) in the influent of solar photocatalysis with 0.2 entered and remained above 0.5 in effluent SSCW. According to a Pareto diagram, an ANOVA and the Tukey test and system efficiencies, confirmed that the *Heliconia psittacorum* had a positive effect on the pollutant removal from the treated wastewater.

KEYWORDS: 2,4-D, ametryne, constructed wetlands, CPC, diuron, *Heliconia psittacorum*,

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	3
2. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	5
3. OBJETIVOS	6
3.1 OBJETIVO GENERAL	6
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
4. ANTECEDENTES.	7
5. MARCO TEÓRICO	9
5.1 PESTICIDA.....	9
5.1.1 Plaguicidas.....	9
5.1.2 Herbicidas.	10
5.2 PESTICIDAS Y SU INCIDENCIA EN EL MEDIO AMBIENTE.	11
5.2.1 Interacciones en el ambiente del Acido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D).	13
5.2.2 Interacciones en el ambiente de la Ametrina.....	14
5.2.3 Interacciones en el ambiente del Diurón.....	15
5.3 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAO'S).....	16
5.4 HUMEDALES ARTIFICIALES	17
5.4.1 Tipos de Humedales Artificiales.	18
5.4.2 Medio de Soporte.	22
5.4.3 Mecanismo de remoción en humedales HFSS.	23
5.5 CONTAMINANTES PRESENTES EN LAS AGUAS RESIDUALES.	29
5.6 DETERMINACIÓN DE LA CALIDAD DE AGUA.....	31
5.6.1 Demanda bioquímica de oxígeno (DBO).....	31

5.6.2 Demanda química de oxígeno (DQO).....	31
5.6.3 DBO ₅	32
5.6.4 Carbono orgánico total (COT).	32
6. METODOLOGÍA	33
6.1 DISEÑO Y MONTAJE DEL HUMEDAL ARTIFICIAL DE FLUJO SUBSUPERFICIAL.	33
6.1.1 Adecuación del humedal.	36
6.1.2 Estabilización biológica.	38
6.1.3 Pruebas preliminares	39
6.2 PREPARACIÓN DEL AGUA RESIDUAL SINTÉTICA (ARS).....	42
6.3 PREPARACIÓN DEL AGUA RESIDUAL AGROINDUSTRIAL (ARA).	42
6.4 ANÁLISIS FÍSICO Y QUÍMICO DE LAS MUESTRAS.	44
6.4 ANÁLISIS DE LA BIODEGRADABILIDAD DE LA MEZCLA AGROINDUSTRIAL SINTÉTICA EN ACOPLE FOTOCATÁLISIS SOLAR Y HUMEDALES DE FLUJO SUBSUPERFICIAL. (OBJETIVO ESPECÍFICO 1).....	45
6.5 COMPARACIÓN EN LA EFICIENCIA DE UN HUMEDAL DE FLUJOS SUBSUPERFICIAL VARIANDO LA CARGA DE CONTAMINANTE (OBJETIVO ESPECÍFICO 2).	46
6.5 TRATAMIENTO FOTOCATÁLITICO SOLAR.....	46
6.6 TRATAMIENTO BIOLÓGICO	48
6.6.1 Diseño Experimental	48
6.7.2 Desempeño del humedal.	50
7. ANÁLISIS Y RESULTADOS.....	51
7.1 ANÁLISIS Y RESULTADOS DE LAS PRUEBAS PRELIMINARES.....	51
7.2 ANÁLISIS Y RESULTADOS DE LAS PRUEBAS FINALES.	60
7.2.1 Reactor CPC fotocatalítico solar	60
7.3 CARACTERIZACIÓN DE LA MEZCLA PRETRATADA FOTOCATALÍTICAMENTE APF	63
7.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS EFLUENTES DE LOS TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS	64
7.5 EVALUACIÓN DE PARÁMETROS DE SEGUIMIENTO.	66

7.5.1 Biodegradabilidad (DBO_5/DQO).....	67
7.5.5 Carbono Orgánico Total (COT).....	76
7.5.6 Remoción fotocatalítica de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	80
En los resultados de la eficiencia del sistema acoplado	86
7 CONCLUSIONES	88
9. RECOMENDACIONES.....	90
10. BIBLIOGRAFÍA.....	91

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Comparación entre diferentes sistemas de flujo humedal.	22
Tabla 2. Procesos naturales de remoción en un humedal artificial.	25
Tabla 3. Importancia de los contaminantes presentes en aguas residuales.	30
Tabla 4. Parámetros operacionales y de diseño del humedal de flujo subsuperficial.	34
Tabla 5. Experimentos preliminares.	41
Tabla 6. Composición del coctel lodo.	41
Tabla 7. Composición y concentración del agua residual sintética (ARS).....	42
Tabla 8. Formulación para la preparación de solución madre de pesticidas.....	43
Tabla 9. Formulación para preparación de solución madre de pesticidas	44
Tabla 10. Técnicas para la caracterización de las muestras.....	45
Tabla 11. Experimentos en la fotocatálisis solar	47
Tabla 12. Ensayos experimentales en el de los tratamientos biológicos.	49
Tabla 13. Resultados de la remoción por % pret pest TB en las pruebas preliminares.	51
Tabla 14. Codificación de variables de estudio	52
Tabla 15. Resultados de la remoción de TOC con el sistema acoplado	54
Tabla 16. Tabla ANOVA para el diseño factorial.....	55
Tabla 17. Anova para los niveles de APF con el HFSS	57
Tabla 18. Anova para los niveles de APF con el filtro.....	57
Tabla 19. Contraste Múltiple de Rango para la remocion (%V/V APF y HFSS)	58
Tabla 20. Contraste Múltiple de Rango para la degradacion (%V/V APF y Filtro).....	58
Tabla 21. Parámetros de caracterización del afluente a los TB (ARA 40mL).	63
Tabla 22. Parámetros de caracterización del afluente a los TB (ARA 80mL).	64
Tabla 23. Parámetros de caracterización del efluente del TB-HFSS (APF Cii =13ppm).	65
Tabla 24. Parámetros de caracterización del efluente del TB-Filtro (APF Cii =28ppm).....	65

Tabla 25. Parámetros de caracterización del efluente del TB-HFSS (APF $C_{ii}=13\text{ppm}$).....	65
Tabla 26. Parámetros de caracterización del efluente del TB-Filtro (APF $C_{ii}=28\text{ppm}$).	66
Tabla 27. Codificación de variables de estudio TB	66
Tabla 28. Resultados de la relación de DBO ₅ /DQO con el TB	67
Tabla 29. Tabla ANOVA para el diseño factorial.....	68
Tabla 30. Porcentaje de aumento de la biodegradabilidad en cada sistema.....	72
Tabla 31. Resultados de los % remoción COT, DQO y DBO ₅	76
Tabla 32. Porcentaje remoción de COT en cada sistema	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Procesos que afectan los plaguicidas.	11
Figura 2. Persistencia de los pesticidas dentro de los ecosistemas.	13
Figura 3. Clasificación humedales de flujo subsuperficial.	20
Figura 4. Esquema del humedal diseñado.	35
Figura 5. Esquema del humedal construido.	36
Figura 6. Sistema de tratamiento de los tratamientos biológicos (HFSS y Filtro).	37
Figura 7. Detalles de la construcción de los Tratamientos Biológico (HFSS y Filtro)	38
Figura 8. Diagrama de barras para el porcentaje de remoción en el tratamientos biológicos	53
Figura 9. Diagrama de Pareto estandarizado para porcentaje de remoción TB.	56
Figura 10. Remoción de COT, DQO y DBO ₅ mediante fotocátalisis solar.	61
Figura 11. Relación DBO ₅ /DQO para la etapa fotocatalítica	62
Figura 12. Diagrama de Pareto de factores para la biodegradabilidad.	69
Figura 13. Diagrama comparativo de biodegradabilidad promedio vs Concentración inicial de COT en el afluente de los TB.	70
Figura 14. Relación DBO ₅ /DQO para el proceso acoplado.	73
Figura 15. Aumento de la biodegradabilidad para el acople fotocátalisis-HFSS	74
Figura 16. Remoción de COT para acople fotocátalisis-TB.	79
Figura 17. Remoción fotocatalítica de DQO.	80
Figura 18. Remoción de DQO para acople fotocátalisis-TB.	82
Figura 19. Resultados de la Remoción de DBO ₅ con el TB	83
Figura 20. Remoción de DBO ₅ para acople fotocátalisis-TB.	85
Figura 21. Remoción de COT, DBO ₅ y DQO con sistema fotocatalítico acoplado a los TB.	86

TABLA DE ANEXOS

Anexo 1. Tabla Anova para el Diseño Factorial del COT	104
Anexo 2. Diagrama de Pareto del COT.	105
Anexo 3. Tabla Anova Cii 13ppm por Tipo TB del COT.....	106
Anexo 4. Tabla Anova Cii 28 ppm por Tipo TB del COT.....	107
Anexo 5. Tabla de Pruebas de Múltiple Rangos para Cii 13ppm por Tipo TB del COT.....	108
Anexo 6. Tabla Anova para el diseño factorial DQO.....	109
Anexo 7. Diagrama de Pareto DQO	110
Anexo 8. Tabla Anova Cii 13ppm por Tipo TB DQO.....	111
Anexo 9. Tabla Anova Cii 28 ppm por Tipo TB DQO.....	112
Anexo 10. Pruebas de Múltiple Rangos para Cii 28 ppm por Tipo TB DQO.	113
Anexo 11. Tabla Anova para el diseño factorial (DBO ₅).....	114
Anexo 12. Diagrama de Pareto (DBO ₅).....	115
Anexo 13. Tabla Anova DBO ₅ Cii 13ppm por Tipo TB.....	116
Anexo 14. Tabla Anova DBO ₅ Cii 28ppm por Tipo TB.	117
Anexo 15. Pruebas de Múltiple Rangos para Cii 28 ppm por Tipo TB (DBO ₅).	118
Anexo 16. Eficiencia del Sistema Acoplado.....	119
Anexo 17. Espectrometría Ultravioleta-Visible (ESPECTRO UV)	123

INTRODUCCIÓN

El agua es un principio de base insustituible para la vida, así como un elemento fundamental para el bienestar social de los seres humanos. Lamentablemente, este recurso natural se ve ahora amenazado principalmente por los compuestos no biodegradables y tóxicos de carácter sintético como los pesticidas, los cuales son generados como resultado del progreso material de la sociedad moderna (Farré et al., 2008). En el Valle del Cauca, según el informe de la Asociación de Cultivadores de Caña de Azúcar - Asocaña (Asocaña, 2010) existen más de 218.000 hectáreas sembradas con caña, que produjeron en el año 2010 aproximadamente 27 millones de toneladas de caña, 2,1 millones de toneladas métricas de azúcar.

Estas cifras dan una idea del amplio uso de pesticidas que tiene esta industria para el control de plagas, malezas y ocasionalmente como madurantes, siendo el agua de lavado de los envases y contenedores usados en la aspersión de cultivos una fuente de contaminación difusa del recurso hídrico. Por esa razón esta investigación es prioritaria debido al riesgo que estas sustancias representan para el medio ambiente y la salud pública.

Las alternativas actuales al uso de pesticidas son los cultivos resistentes o el control biológico de plagas, pero en los países en desarrollo estos instrumentos son muy poco empleados, debido quizás a la cultura, a las políticas agrícolas de estos, o como es muy usual, a la escasez de recursos económicos (Malato Rodriguez et al., 2001).

Se ha reportado que los Procesos de Oxidación Avanzados de (POA) son altamente competitivos en el tratamiento de aguas para la eliminación de los contaminantes orgánicos no tratables mediante técnicas convencionales debido a su baja biodegradabilidad. Sin embargo, la oxidación química para la mineralización completa resulta costosa, siendo la combinación con un tratamiento biológico una opción ampliamente estudiada para reducir los costos de operación(Colina Márquez, 2010).

Como beneficio de este proceso acople se espera obtener un efluente con una mayor biodegradabilidad.

El sistema acople propuesto es un sistema fotocátalisis solar y un humedal artificial de flujo subsuperficial donde se estudiará la remoción de la mezcla de pesticidas en todo el sistema.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los pesticidas usados en las actividades agrícolas representan un grave riesgo de contaminación de los cuerpos de agua superficiales y subterráneos. El uso inadecuado de este tipo de sustancias, así como la disposición de aguas de lavado de contenedores usados sin ningún tipo de tratamiento, son las fuentes de contaminación de recursos hídricos frescos en la actividad agroindustrial. La presencia de estos compuestos en el agua supone también un peligro para la salud pública debido su potencial tóxico y carcinogénico(Wolff et al., 1993, Oliver Bravo and Rodríguez-Ithurralde, 2002).

Los tratamientos de los efluentes residuales contaminados con pesticidas son, por lo usual, ineficientes o en el peor de los casos, inexistentes. La naturaleza recalcitrante de la mayoría de los pesticidas hace que los tratamientos biológicos convencionales sean insuficientes para garantizar una completa eliminación de estos compuestos de las aguas residuales por lo que la fotocátalisis ha emergido como una alternativa viable para este tipo de contaminantes (Malato et al., 1999, Malato et al., 2002). No obstante, la fotocátalisis es una tecnología que puede requerir grandes superficies de operación para garantizar la eliminación o mineralización completa de contaminantes emergentes como los pesticidas. Es así como los acoples entre fotocátalisis y sistemas de tratamiento biológicos han aparecido como una solución a este inconveniente. La factibilidad de combinar la fotocátalisis con humedales artificiales se ha investigado con resultados prometedores, pero a escala de laboratorio (Araña et al., 2008). No se han encontrado reportes de humedales

acoplados con fotocátalisis solar a escala piloto, y mucho menos se ha estudiado la influencia de las plantas sembradas en los humedales pueden tener en el desempeño de la descontaminación de aguas residuales de los sistemas acoplados ya mencionados.

2. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Informes de Naciones Unidas estiman que de todos los plaguicidas utilizados en la agricultura, menos del 1% llega a los cultivos el resto termina contaminando el suelo, aire y agua. En el Valle del Cauca, los efluentes provenientes de la preparación de pesticidas para los cultivos de caña de azúcar representan una fuente de contaminación para los afluentes receptores debido a la carga de sustancias recalcitrantes y con niveles de toxicidad de moderado a alto que llevan. Por ello se hace necesario un tratamiento que permita cumplir los parámetros exigidos por la legislación para el vertimiento de estas aguas residuales sin impactar negativamente en los ecosistemas como en la salud pública de las comunidades que usan el agua de los afluentes para consumo o riego.

Los sistemas biológicos constituyen una alternativa de tratamiento para descontaminar efluentes, sin embargo su eficiencia es baja cuando se tienen sustancias recalcitrantes como el ácido 2,4-diclorofenoxiacético, la ametrina y el diurón(Fernández Rodríguez, 2007), pesticidas usados comúnmente en la industria azucarera(Becerra et al., 2008, Colina Márquez, 2010). Es por esto que se han planteado sistemas acoplados de procesos de oxidación avanzados (PAOs) con sistemas biológicos, logrando con el primero la oxidación parcial de los contaminantes y su transformación en intermediarios biocompatibles los cuales presentan eficiencias mayores en sistemas biológicos.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el desempeño del sistema de fotocátalisis solar y humedal a escala banco de flujo subsuperficial como alternativa para el tratamiento de una mezcla comercial de pesticidas desusados en los cultivos de caña de azúcar.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analizar la biodegradabilidad de la mezcla agroindustrial sintética en un acople de fotocátalisis solar y humedales de flujo subsuperficial.
- Comparar la eficiencia en remoción de contaminante de un humedal de flujo subsuperficial variando la carga de agua residual agroindustrial contaminante.

4. ANTECEDENTES.

Varios investigadores han reportado el uso de humedales construidos como alternativa útil de bajo costo para el tratamiento secundario y terciario de aguas residuales de diferentes categorías, incluyendo las agrícolas (Kouki et al., 2009). Estos diseños involucran vegetación, suelos, agua y microorganismos (Vymazal and Kröpfelová, 2008). Tales sistemas pueden considerarse como opciones apropiadas para la depuración de aguas residuales en pequeñas comunidades de zonas rurales de países en desarrollo (Ayaz, 2008), donde las aguas residuales agrícolas son comunes y los recursos económicos escasos.

Ya con un sistema acople con sistemas fotocátalisis ha sido la base de muchas investigaciones por parte de Pulgarín, Sarria, Malato, Fernández, Colina y colaboradores. Las investigaciones más relevantes en este tema son:

Araña et al, 2008 degradaron dos pesticidas (Folimat y Ronstar) y dos fungicidas (Pirimetanil y Triadimenol), y compararon tres sistemas de tratamiento a escala laboratorio: el primero con el sistema de fotocátalisis, el segundo con un humedal, y el tercero el acople de los dos primeros, obteniendo como resultado una mayor eficiencia en este ultimo sistema de tratamiento y las variables de respuestas fueron las reducción Carbono Orgánico Total (COT) y la toxicidad fue inferior al 1%.

En otro estudio Ballesteros degradaron cuatro plaguicidas comerciales Laition, Metasystox, Sevnol y Ultracid en un sistema acoplado de foto-Fenton y lodos activados donde la concentración del pesticida original fue de 200 mg/L. Al final se obtuvo una eficiencia de reducción del 100% de COD (Carbono Orgánico Disuelto).

En otro documento Sarria et al 200, se hizo una comparación de la degradación de 5-amino-6-metil-2-benzimidazolone (AMBI) con varios PAOs. Los sistemas evaluados fueron $\text{H}_2\text{O}_2/\text{hv}$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{hv}$, $\text{Fe}^{3+} + / \text{hv}$, $\text{Fe}^{3+} + / \text{H}_2\text{O}_2 +$ y $\text{Fe}^{3+}/ \text{H}_2\text{O}_2/$. El sistema de foto-Fenton fue el más eficiente y las condiciones óptimas (AMBI, Fe^{3+} , de H_2O_2) para la degradación de AMBI. El acople de foto-Fenton y un reactor de flujos biológicos fue operado con éxito en modo continuo a escala de laboratorio con un 100% de la concentración inicial de AMBI y 80,3% del carbono orgánico disuelto (COD) se eliminaron en 3,5 horas de tiempo de residencia total.

En la investigación de Lapertot et al 2001 se emplearon cinco plaguicidas en un sistema que acopló foto-Fenton con un tratamiento biológico (Alachlor, Atrazine, Chlorfenvinphos, Diurón, Isoproturón) obteniéndose una reducción de COD del 80% y 50% respectivamente.

En la investigación de Colina Márquez, 2010 se evaluó el acople entre un proceso fotocatalítico (usando TiO_2 como catalizador) y un sistema de humedales subsuperficiales a escala piloto. Se demostró que todos los efluentes al final del proceso fotocatalítico son biodegradables y la relación DBO_5/DQO fue mayor a 0.6 a la salida del sistema acoplado. Por otro lado, la reducción de COT para el sistema acoplado estuvo entre el 50 y 80 %, aunque la contribución del sistema fotocatalítico a la mineralización de la mezcla contaminante fue mayor al 80% de la mineralización alcanzada en cada prueba. La presencia de las plantas no fue relevante para la degradación de COT, pero influye positivamente cuando se tratan efluentes con biodegradabilidad más baja.

5. MARCO TEÓRICO

5.1 PESTICIDA

Pesticida es una denominación genérica utilizada para designar una amplia variedad de sustancias. Es un producto utilizado para combatir los parásitos y enfermedades de las plantas, proteger a los cultivos de los agentes dañinos y mejorar cualitativa y cuantitativamente la producción (Milne, 1995). En sentido genérico, los pesticidas pueden ser “plaguicidas” o “herbicidas”, dependiendo si su acción está dirigida hacia el control de plagas o hacia el control de malezas (Cárdenas León, 2005, Marroquín et al., n.d).

5.1.1 Plaguicidas.

Se define como plaguicida como “cualquier sustancia o mezcla de sustancias usada para controlar las plagas que atacan los cultivos o los insectos que son vectores de enfermedades” (Karam et al., 2004), que causan perjuicio o que interfiere de cualquier otra forma en la “producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y productos de madera” (Andy and Minambiente, 2003).

5.1.2 Herbicidas.

(Díez García and Jordá Pardo, 1998) define herbicidas como toda “sustancias químicas capaces de parar bruscamente o inhibir el desarrollo o la actividad vital de los vegetales, mediante el ataque a una o más funciones vitales, obteniendo como resultado la muerte de los mismos” (Díez García and Jordá Pardo, 1998) habitualmente estos productos:

Se presentan en formulaciones compuestas por una o más materias activas en proporciones establecidas, acompañadas de elementos de soporte. Estos se clasifican según su forma de actuación sobre el vegetal (de contacto y de translocación), su permanencia en el terreno (residuales), la acción total o parcial sobre la vegetación (totales o selectivos) y su composición química (orgánicos e inorgánicos)(García and Jordá Pardo, 1998).

En la investigación Uribe et al., 2006 plantea una problemática por el aumento del volumen de uso:

Los herbicidas constituyen un grupo muy importante de plaguicidas de uso agrícola que año tras año han aumentado su volumen de uso y a la vez han sustituido el laboreo mecánico y manual en el campo. Si bien estas sustancias químicas sintéticas son muy variadas y algunas de ellas con toxicidad muy elevada, en su gran mayoría son menos tóxicas que los insecticidas en general(Burger and Fernández, 2004).

5.2 PESTICIDAS Y SU INCIDENCIA EN EL MEDIO AMBIENTE.

La revolución verde trajo consigo muchos progresos en la producción agrícola logrando convertirse en un freno de las hambrunas en muchas partes del mundo; no obstante también provocó impactos negativos, en especial a la salud humana y al equilibrio de los ecosistemas (Rivera Méndez, 2002).

Los pesticidas fueron una gran solución en la lucha contra el hambre y las enfermedades de la humanidad y salvaron millones de vidas. Pero su toxicidad está en continuo contacto con nosotros, con nuestros alimentos y nuestros recursos no renovables (Marroquín et al., n.d).

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se muestran los procesos que afectan los pesticidas en el medio ambiente.

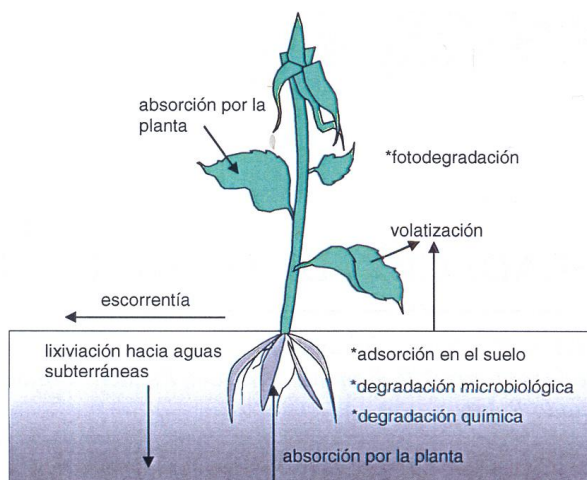


Figura 1. Procesos que afectan los plaguicidas.

(Rodríguez et al., 2004)

Los efectos ecológicos de los plaguicidas (y otros contaminantes orgánicos) son muy variados y están con frecuencia interrelacionados. Los distintos plaguicidas provocan efectos muy diferentes en la vida acuática, por lo que es difícil formular afirmaciones de alcance general. Los efectos ecológicos de los plaguicidas van más allá de los organismos individuales y pueden afectar a los ecosistemas (Rodríguez et al., 2004).

Jonsson y colaboradores citado por (Olivera Bravo and Rodriguez, 2000) informan que el continuado descenso de la población de perdices suecas está vinculada a los cambios en el aprovechamiento de la tierra y a la utilización de medios químicos de lucha contra las malas hierbas. Estos últimos tienen el efecto de reducir el hábitat, disminuir el número de especies de malas hierbas y desplazar el equilibrio de especies en la comunidad vegetal. Estudios realizados en Suecia revelan también la influencia de los plaguicidas en la fertilidad de los suelos, incluyendo la inhibición de la nitrificación por consiguiente disminución de la fijación de oxígeno por las plantas (Rivera Méndez, 2002). En esos estudios se indica también que los plaguicidas influyen negativamente en los microorganismos del suelo que son causantes de la degradación microbiana de la materia vegetal (también de algunos plaguicidas) y de la estructura del suelo.

El uso de plaguicidas y su introducción dentro de los ecosistemas a través de las cadenas tróficas logra completar un ciclo que pone en riesgo el delicado equilibrio del máximo ecosistema: la biosfera entera.

Estas alteraciones y su ciclo dentro de los ecosistemas es evidenciada en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. .**

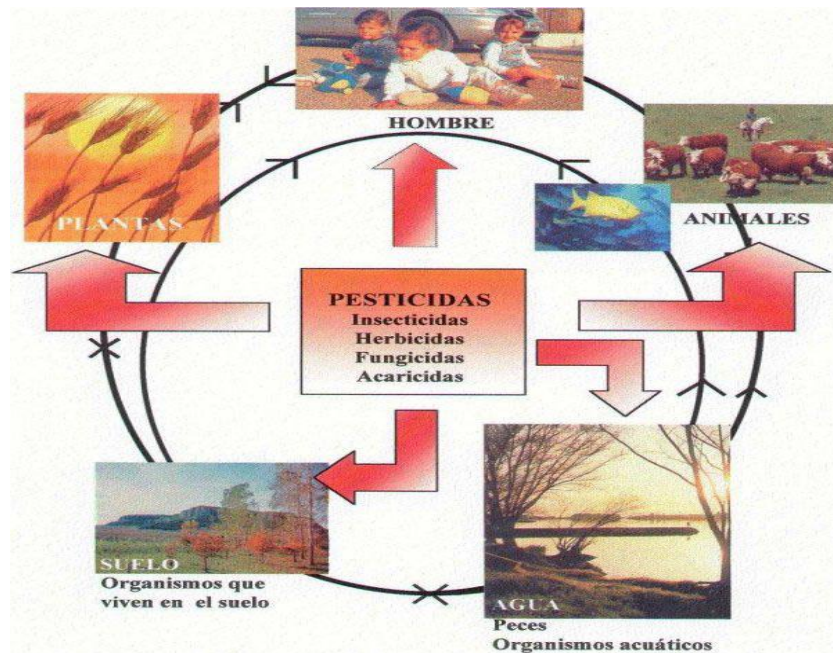


Figura 2. Persistencia de los pesticidas dentro de los ecosistemas.

(Olivera Bravo and Rodriguez, 2000).

A continuación se mencionan las interacciones de cada pesticida con el medio ambiente:

5.2.1 Interacciones en el ambiente del Acido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D).

Como lo indica la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (Cicloplast) en la ficha técnica del 2,4-D:

Es un herbicida poco persistente. El suelo y los cuerpos de agua son sus medios receptores directos, pero se dispersa en todos los compartimentos del ambiente. En el aire persiste por horas y puede ser eliminado por precipitación junto con la lluvia. Su movilidad en suelo varía de baja a moderada, por ello puede lixiviarse hasta las aguas subterráneas. La biodegradación de este compuesto generalmente dura varios meses dependiendo de las condiciones físicas, químicas y de la aplicación previa de plaguicidas. Su bioconcentración en los organismos es baja. Puede ser absorbido por las plantas a través de hojas, tallos y raíces y posteriormente es transformado por distintas rutas metabólicas (Cicloplast 2004).

5.2.2 Interacciones en el ambiente de la Ametrina.

Como lo indica la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas en la ficha técnica del Ametrina:

En la atmósfera puede estar presente en la fase de vapor y en la fase de partículas. La primera es eliminada por reacciones con radicales hidroxilo (vida media de la reacción de 13 horas) y la segunda por precipitación con la lluvia y el polvo. Este compuesto puede absorber radiación ultravioleta y por ello es susceptible de sufrir fotólisis directa. Este plaguicida persiste en los suelos de 70 a 250 días dependiendo de las condiciones climáticas. En este medio, muestra una movilidad que varía de baja a alta, tanto en sentido vertical como horizontal, por lo cual puede lixiviarse y contaminar las aguas superficiales y subterráneas. En los cuerpos de agua se espera que la Ametrina se adsorba en cierto grado a los sólidos suspendidos y sedimentos. Su volatilización desde los suelos húmedos y los cuerpos de agua no es importante. Presenta un elevado potencial de

bioacumulación en organismos acuáticos. Las plantas degradan este herbicida, sobre todo las resistentes a sus efectos (Cicloplast 2004).

5.2.3 Interacciones en el ambiente del Diurón.

Como lo indica la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas en la ficha técnica del Diuron:

Su persistencia es alta (hasta 1 año). En el aire está presente en la fase de partículas, las cuales son eliminadas de la atmósfera por precipitación húmeda y seca. Este compuesto es susceptible a la fotólisis directa en la atmósfera. Su persistencia varía de moderada a alta en el suelo, con una vida media de 1 mes a un año. No se espera que se evapore de la superficie de los suelos húmedos.

Este plaguicida es relativamente estable en aguas neutras y tiende a adsorberse a sólidos suspendidos y a sedimento, por ello no se espera que su volatilización desde la superficie del agua sea importante. Los microorganismos son los principales agentes en la degradación de Diurón en los ambientes acuáticos. Tiene un potencial bajo a moderado de bioconcentración en organismos acuáticos. En las plantas se absorbe fácilmente a través de las raíces y más difícilmente por las hojas y tallos (Cicloplast 2004).

5.3 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAO'S).

Se basan en la combinación de la luz ultravioleta, ya sea artificial (lámparas UV) o solar y un catalizador de la reacción (dióxido de titanio, hierro, entre otros) que, en las condiciones adecuadas (pH, temperatura, concentración de aire, entre otros) dan lugar a la formación de radicales altamente oxidantes capaces de degradar las moléculas orgánicas disueltas en el agua y consecuentemente producir la eliminación del contaminante (Fernández Rodríguez, 2007).

Los PAOs (o tratamientos de oxidación avanzada, TAOs) son procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias fuertemente oxidantes, como el radical hidroxilo ($\text{OH}^\bullet$). Estas especies pueden ser generadas por medios fotoquímicos o por otras formas de energía y poseen alta efectividad para la oxidación de materia orgánica (Domènech, 2001).

Los PAOs fotoquímicos no son adecuados para procesar mezclas de sustancias con elevada absortividad o altos contenidos de sólidos en suspensión, pues la eficiencia disminuye por la dispersión y/o absorción competitiva de fotones necesarios para la generación de especies oxidantes.

La mayoría de los PAOs puede aplicarse tanto a la descontaminación de aguas, como a contaminantes de aire y suelos, generalmente en pequeña o mediana escala (Domènech, 2001). La aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar.

Los PAOs son ventajosos frente a otros procesos de tratamiento convencionales por una serie de razones: no son selectivos y pueden emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes, son procesos destructivos que no transfirieren contaminantes de una fase a otra, pueden oxidar contaminantes en un breve período de tiempo y pueden llevarse a cabo en condiciones de temperatura ambiente. Los principales catalizadores (por ejemplo, el hierro y el dióxido de titanio) empleados en estos PAOs no son tóxicos, son fácilmente asequibles y relativamente de bajo costo (Al Momani, 2007).

5.4 HUMEDALES ARTIFICIALES

Los humedales artificiales se pueden definir como sistemas biológicos confinados mediante algún tipo de impermeabilización, que surgen a partir de la simulación de los mecanismos propios de los humedales naturales para la depuración de las aguas, donde se combinan procesos físicos, químicos y biológicos que ocurren al interactuar las aguas con el suelo, las plantas, los microorganismos y la atmósfera, dando lugar a la aparición de procesos de sedimentación, filtración, adsorción, degradación biológica, fotosíntesis, fotooxidación y toma de nutrientes por parte de la vegetación (WSP, 2006, Fernández González, 2001, García Serrano and Corzo Hernández, 2008).

Los humedales tienen tres funciones básicas que los hacen tener un atractivo potencial para el tratamiento de aguas residuales. Fijan físicamente los contaminantes en la superficie del suelo y la materia orgánica, utilizan y transforman los elementos por intermedio de los

microorganismos y logran niveles de tratamiento consistentes con un bajo consumo de energía y bajo mantenimiento. En cuanto al rendimiento de los humedales, se puede decir que pueden tratar con eficiencia niveles altos de DBO, sólidos suspendidos y nitrógeno (rendimientos superiores al 80%), así como niveles significativos de metales, trazas orgánicas y patógenas (González Márquez et al., 2007)

Los humedales construidos se han utilizado para tratar una amplia gama de aguas residuales:

- Aguas domésticas y urbanas.
- Aguas industriales incluyendo, incluyendo fabricación de papel, productos químicos y farmacéuticos, cosméticos, alimentación, refinerías y mataderos entre otros.
- Aguas de drenaje de extracción minera.
- Aguas de escorrentía superficial agrícola y urbana.
- Tratamiento de lodos de depuradoras convencionales, mediante deposición superficial en humedales de flujo subsuperficial donde se deshidratan y mineralizan (García Serrano and Corzo Hernández, 2008).

5.4.1 Tipos de Humedales Artificiales.

Los humedales artificiales pueden ser clasificados según el tipo de macrófitas que empleen en su funcionamiento: macrófitas fijas al sustrato (enraizadas) o macrófitas flotantes libres.

Considerando la forma de vida de estas macrófitas, los humedales artificiales pueden ser clasificados en:

- Sistema de tratamiento basado en macrófitas de hojas flotantes: principalmente angiospermas sobre suelos anegados. Los órganos reproductores son flotantes o aéreos.
- Sistemas de tratamiento basados en macrófitas sumergidas: comprenden algunos helechos, numerosos musgos y muchas angiospermas. Se encuentran en toda la zona fótica. Los órganos reproductores son aéreos, flotantes o sumergidos.
- Sistemas de tratamiento basados en macrófitas emergentes enraizadas: en suelos anegados permanente o temporalmente: en general son plantas perennes, con órganos reproductores aéreos (Fernández González, 2001).

Los humedales basados en macrófitas enraizadas emergentes pueden ser de dos tipos, de acuerdo a la circulación del agua que se emplee: 1.) humedales de flujo superficial (FS), si el agua circula en forma superficial por entre los tallos de las macrófitas y 2.) Humedales de flujos subsuperficial (FSS), si el agua circula por debajo de la superficie del estrato del humedal. Estos pueden ser de flujo horizontal (FSSH) y vertical (FSSV). Además, pueden existir combinaciones entre estos para formar sistemas híbridos (Fernández González, 2001) como se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

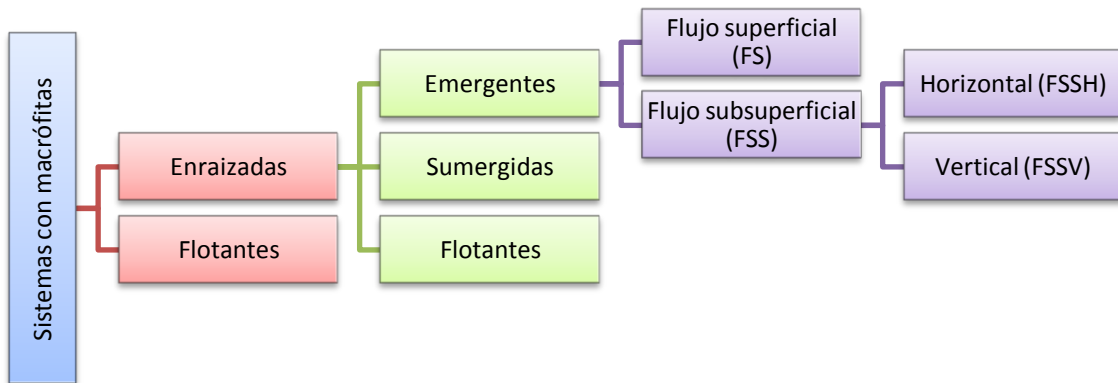


Figura 3. Clasificación humedales de flujo subsuperficial.

Los sistemas de flujo subsuperficial, se caracterizan porque la circulación del agua en los mismos se realiza a través de un medio granular (subterráneo), con una profundidad de agua cercana a los 0.6 m. La vegetación se planta en este medio granular y está en contacto con los rizomas y raíces de las plantas. Los humedales de flujo subsuperficial suelen ser de dos tipos, en función de la forma de aplicación de agua al sistema: humedales de flujos subsuperficial horizontal y humedales de flujo subsuperficial vertical (Delgadillo et al., 2010)

Humedales de flujo subsuperficial horizontales:

El diseño de estos sistemas por lo general consiste en una cama, ya sea de tierra arena y grava, plantada con macrófitas acuáticas. Toda la cama es recubierta por una membrana impermeable para evitar filtraciones en el suelo (Delgadillo et al., 2010).

El agua ingresa en forma permanente y es aplicada en la parte superior de un extremo y recogida por un tubo de drenaje en la parte opuesta inferior. El agua residual se trata a medida que fluye lateralmente a través de un medio poroso (flujo pistón). La profundidad del lecho varía entre 0.45 m – 1 m y tiene una pendiente de entre 0.5% y 1% (Delgadillo et al., 2010, Fernández González, 2001).

Tabla 1. Comparación entre diferentes sistemas de flujo humedal.

(Delgadillo et al., 2010)

	FLUJO SUPERFICIAL	FLUJO SUBSUPERFICIAL
Tratamiento	Tratamiento de flujos secundarios de aguas ya tratadas por otros medios.	Para tratar flujos primarios de aguas pretratadas
Operación	Opera con baja carga orgánica	Altas tasas de carga orgánica
Olor	Puede ser controlado	No existe
Insectos	Control costoso	No existe
Protección térmica	Mala, las bajas temperaturas afectan el proceso de remoción.	Buena, por acumulación de restos vegetales y flujo subterráneo de agua, logrando una temperatura constante
Área	Requiere superficies de mayor tamaño	Requiere superficies de menor tamaño
Costo	Menor costo	Mayor costo, debido al material granular que puede llegar a incrementar el costo hasta un 70%.
Valor ecosistema	Mayor valor como ecosistema para vida salvaje, el agua es accesible a la fauna.	Menor valor como ecosistema para la vida, el agua es difícilmente accesible a la fauna.
Usos generales	Restauración y recreación de nuevos ecosistemas	Tratamiento de aguas residuales

5.4.2 Medio de Soporte.

El material de soporte en los humedales construidos incluye suelo, arena, grava, roca.

Sedimentos y restos de vegetación se acumulan en el humedal debido a la baja velocidad

del agua y a la alta productividad típica de estos sistemas. El sustrato, sedimentos, y los restos de vegetación son importantes por varias razones:

- Soportan a muchos de los organismos vivientes en el humedal.
- La permeabilidad del sustrato afecta el movimiento del agua a través del humedal.
- Muchas transformaciones químicas y biológicas (sobre todo microbianas) tienen lugar dentro del sustrato.
- El sustrato proporciona almacenamiento para muchos contaminantes.
- La acumulación de restos de vegetación aumenta la cantidad de materia orgánica en el humedal. La materia orgánica da lugar al intercambio de materia, fijación de microorganismos, y es una fuente de carbono, que es la fuente de energía para algunas de las más importantes reacciones biológicas en el humedal.

Las características físicas y químicas del suelo y otros sustratos se alteran cuando se inundan. En un sustrato saturado, el agua reemplaza los gases atmosféricos en los poros y el metabolismo microbiano consume el oxígeno disponible y aunque se presenta dilución de oxígeno de la atmósfera, puede darse lugar a la formación de un sustrato anóxico, lo cual será importante para la remoción de contaminantes como el nitrógeno y metales (WSP, 2006, Fernández González, 2001, García Serrano and Corzo Hernández, 2008).

5.4.3 Mecanismo de remoción en humedales HFSS.

Los procesos de transformación que ocurren en los sistemas de HFSS están ampliamente regulados por los microorganismos (bacterias, levaduras, hongos y protozoarios) y su

metabolismo, siendo las bacterias el grupo fundamental en el tratamiento de las aguas residuales (Kaseva, 2004);(Lee et al., 2004). Durante la actividad microbiana las sustancias orgánicas e inorgánicas son transformadas en sustancias inocuas o insolubles.

Estos procesos también alteran las condiciones del potencial redox del sustrato y consecuentemente la producción y consumo de Gases de Efecto Invernadero (GEI) en el suelo (Dusek et al., 2008).

El funcionamiento de los humedales artificiales se fundamenta en tres principios básicos: la actividad bioquímica de microorganismos, el aporte de oxígeno a través de los vegetales durante el día y el apoyo físico de un lecho inerte que sirve como soporte para el enraizamiento de los vegetales, además de servir como material filtrante.

En conjunto estos elementos eliminan materiales disueltos y suspendidos en el agua residual y biodegradan materia orgánica hasta mineralizarla y formar nuevos organismos (Delgadillo et al., 2010). A continuación se explican los mecanismos de remoción de contaminantes que ocurren en los humedales construidos, cuyo contenido está basado principalmente en el texto de Kolb, (1998).

Procesos naturales.

En la siguiente tabla se expresan los procesos naturales de remoción que se presentan en los humedales artificiales.

Tabla 2. Procesos naturales de remoción en un humedal artificial.

(Mariano, 2004)

FASE	PROCESO
ACCIÓN BACTERIANA	Conversión y transformación de contaminantes. En la transformación aerobia de los residuos orgánicos se consume oxígeno. Se realizan también transformaciones de productos orgánicos tóxicos. Siempre se reduce la DBO.
ABSORCIÓN DE OXÍGENO	Si la lámina líquida del humedal no está en saturación de oxígeno disuelto, lo toma de la atmósfera, en una aireación natural.
DESORCIÓN DE OXÍGENO	Situación contraria a la absorción.
DEGRADACIÓN NATURAL	La supervivencia de muchos organismos tiene un plazo limitado, por ello gran parte de ellos muere pasado un periodo de tiempo en el humedal. Por otra parte, la acción fotoquímica provoca la oxidación de muchos componentes orgánicos.
VOLATILIZACIÓN	Los contaminantes volátiles presentes en el líquido se transfieren a la atmósfera.

Tabla 2. (Continuación) Procesos naturales de remoción en un humedal artificial.

FASE	PROCESO
SEDIMENTACIÓN	Se debe al movimiento lento del líquido, que hace que los sólidos en suspensión se depositen en el fondo. En ciertos casos se produce una floculación, en otros se producen turbulencias (en la entrada) que hacen que estos sólidos se distribuyan uniformemente por todo el humedal.
VOLATILIZACIÓN	Los contaminantes volátiles presentes en el líquido se transfieren a la atmósfera.
ADSORCIÓN	Muchos contaminantes químicos tienden a unirse por adsorción con diversos sólidos, lo que dependerá, en gran parte, de la cantidad y composición de estos presente en la fase líquida en forma de suspensión. Esta adsorción se complementa después casi siempre con la posterior sedimentación.
REACCIONES	Además de las reacciones fotoquímicas que ya hemos indicado en la degradación natural, en el humedal existen fenómenos de hidrólisis, oxidaciones diversas, reducciones, etc.
EVAPORACIÓN	Además de la volatilización y de la desorción de oxígeno, muchos gases presentes en el afluente se pueden evaporar, y lo mismo ocurre con parte de la masa del humedal, que puede ver reducido así su volumen.

Remoción de materia orgánica.

La remoción de materia orgánica tiene lugar principalmente mediante biodegradación aeróbica o anaeróbica. Una pequeña porción también es removida por procesos físicos como la sedimentación y filtración, cuando la materia orgánica es fijada a los sólidos suspendidos. La biodegradación es realizada por los microorganismos, los cuales están adheridos a la planta, en particular a las raíces y a la superficie de los sedimentos (Delgadillo et al., 2010).

Todos los microorganismos involucrados en este proceso de tratamiento requieren una fuente de energía y carbono para la síntesis de nuevas células, como también otros nutrientes y elementos traza. De acuerdo a su fuente de nutrientes, están clasificados como heterótrofos o autótrofos. Los heterótrofos requieren material orgánico como fuente de carbono para la síntesis de nuevos microorganismos, en cambio, los autótrofos no utilizan materia orgánica sino dióxido de carbono como fuente de carbono (Delgadillo et al., 2010).

Ambos grupos usa luz o una reacción química de oxidación-reducción como fuente de energía para todas las síntesis y son llamados fotótrofos y quimiótrofos, respectivamente (Delgadillo et al, 2010). Dos clases diferentes de biodegradación microbial, la aeróbica o anaeróbica, tienen lugar en los humedales construidos, dependiendo de la presencia de oxígeno disuelto.

Funciones de las macrófitas en los mecanismos de remoción.

Las macrófitas están adaptadas a crecer bajo condiciones de suelos saturados por agua, porque tienen desarrollado un sistema de grandes espacios aéreos internos. Estos sistemas internos les permiten la provisión de aire bajo condiciones de suelo saturado con agua desde la atmósfera hacia las raíces y los rizomas. En algunas especies este sistema ocupa más de 60% del volumen total del líquido (Delgadillo et al., 2010). Las macrófitas poseen varias propiedades que hacen de ellas un importante componente de los humedales construidos. Entre estas propiedades, los efectos físicos como la estabilización de la superficie de los humedales construidos y la prevención de taponamientos de la matriz son muy importantes. Además proveen buenas condiciones para la filtración física y una superficie grande para el crecimiento microbiano adjunto. Otras de sus propiedades es la transferencia de oxígeno a la rizósfera, aunque las estimaciones sobre la cantidad de esta transferencia de oxígeno varían en un amplio rango.

El consumo de nutrientes por planta no juega un rol importante y solamente tiene que ser considerado en el caso de cosecha del tejido de la planta. Otro hecho importante, especialmente en climas templados, es la capacidad de aislamiento térmico de las macrófitas. En invierno, la capa de tejido muerto cubre la superficie que protege del frío y por lo tanto de las disminuciones de temperatura del agua residual.

Por último, las macrófitas pueden proveer hábitat para la vida salvaje y dar una apariencia agradable a los sistemas de tratamiento de aguas residuales, según la especie escogida.

Eficacia como sistemas de tratamiento de efluentes residuales

El interés por este tipo de tratamiento se intensificó durante el periodo de 1980 a 1990, y diversas instalaciones aparecieron en Europa (Dinamarca, Inglaterra, Alemania y Francia), Australia y Norteamérica (Estados Unidos y Canadá), principalmente para el tratamiento secundario en pequeñas poblaciones, operando con flujo bajo la superficie y utilizando caña común. Los humedales artificiales han resultado muy eficientes en los lugares mencionados anteriormente; por ejemplo, en Europa se han logrado eficiencias de remoción altas en cuanto a materia orgánica entre 80 y 95% para DBO5 y DQO (Verhoeven and Meuleman, 1999). No sólo se han empleado los humedales en el tratamiento de aguas de residuales domesticas, García Botero and Rodríguez Susa, 2005trataron aguas residuales sintética contaminadas con metales pesados con humedales de flujo subsuperficial obteniendo reducciones de níquel del 89.6%, como tratamientos secundarios para eliminación de gran cantidad de pesticidas y poder emplear esta tecnología en una combinación con tratamientos fotocatalíticos (Araña et al., 2008)

5.5 CONTAMINANTES PRESENTES EN LAS AGUAS RESIDUALES.

Según trabajos de Cifuentes et al., 2005 los contaminantes importantes de interés en el tratamiento de las aguas residuales se presentan en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

Tabla 3. Importancia de los contaminantes presentes en aguas residuales.

(Cifuentes et al., 2005).

CONTAMINANTES	MOTIVO DE IMPORTANCIA
Sólidos suspendidos	Los sólidos suspendidos pueden llevar al desarrollo de depósitos de barro y condiciones anaerobias, cuando los residuos no tratados son volcados en el ambiente acuático
Materia orgánica biodegradable	Compuesta principalmente de proteínas, carbohidratos y grasas, por lo general, se mide en términos de DBO y DQO. Si es descargada sin tratamiento al medio ambiente, su estabilización biológica puede llevar al consumo del Oxígeno natural y al desarrollo de condiciones sépticas.
Microorganismos patógenos	Los organismos patógenos existentes en las aguas residuales pueden transmitir enfermedades.
Nutrientes	Tanto el Nitrógeno como el Fósforo, junto con el Carbono, son nutrientes esenciales para el crecimiento. Cuando son lanzados en el ambiente acuático, pueden llevar al crecimiento de la vida acuática indeseable. Cuando son lanzados en cantidades excesiva en el suelo, pueden contaminar también el agua subterránea.
Contaminantes importantes	Compuestos orgánicos e inorgánicos seleccionados en función de su conocimiento o sospecha de carcinogenicidad, mutagenicidad, teratogenicidad o elevada toxicidad. Muchos de estos compuestos se encuentran en las aguas residuales
Materia orgánica refractaria	Esta materia orgánica tiende a resistir los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales. Ejemplos típicos incluyen detergentes, pesticidas agrícolas, etc.
Metales pesados	Los metales pesados son normalmente adicionados a los residuos de actividades comerciales e industriales, debiendo ser removidos si se va a usar nuevamente el agua residual.
Sólidos inorgánicos disueltos	Componentes inorgánicos como el calcio, sodio y sulfato son adicionados a los sistemas domésticos de abastecimiento de agua, debiendo ser removidos si se va a reutilizar el agua residual.

5.6 DETERMINACIÓN DE LA CALIDAD DE AGUA.

La calidad del agua se puede establecer mediante medidas como DBO, DBO5, DQO Y COT.

5.6.1 Demanda bioquímica de oxígeno (DBO).

La demanda bioquímica de oxígeno es una medida de la cantidad de oxígeno consumido en la degradación bioquímica de la materia orgánica mediante procesos biológicos aerobios. Representa, por tanto, una medida indirecta de la concentración de materia orgánica e inorgánica degradable o transformable biológicamente. Se utiliza para determinar la contaminación de las aguas. Cuando los niveles de la DBO son altos, los niveles de oxígeno disuelto serán bajos, ya que las bacterias están consumiendo ese oxígeno en gran cantidad. Al haber menos oxígeno disponible en el agua, los peces y otros organismos acuáticos tienen menor posibilidad de sobrevivir (Ballesteros Martín et al., 2009).

5.6.2 Demanda química de oxígeno (DQO).

Es la cantidad de oxígeno necesaria para descomponer químicamente la materia orgánica e inorgánica. Se utiliza para medir la cantidad total de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales. Los valores de DQO, pueden interpretarse en base con la información de la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**(Ballesteros Martín et al., 2009).

5.6.3 DBO₅.

Es la prueba en el laboratorio en el cual una muestra de agua se alimenta con bacterias y nutrientes, y se hace una incubación a una temperatura de 20°C durante 5 días en la oscuridad. El valor de DBO se determina comparando el valor de oxígeno disuelto (OD) de una muestra de agua tomada inmediatamente con el valor de la muestra incubada descrita anteriormente. La diferencia entre los valores de OD representa la cantidad de oxígeno requerido para la descomposición de material orgánico en la muestra y es la mejor aproximación del nivel de la DBO. La DBO se mide en ppm o mg/L. Los valores de DBO₅, pueden interpretarse con base en la información de la Tabla 4. (Ballesteros Martín et al., 2009).

5.6.4 Carbono orgánico total (COT).

Se denomina Carbono Orgánico Total (COT) al carbón que forma parte de las sustancias orgánicas de las aguas. Actualmente existen muchas sustancias naturales y artificiales que contribuyen a incrementar los niveles de COT en el ambiente, no obstante, esta sustancia puede ser descompuesta por microorganismos, durante el proceso de consumo de oxígeno (Ballesteros Martín et al., 2009).

6. METODOLOGÍA

6.1 DISEÑO Y MONTAJE DEL HUMEDAL ARTIFICIAL DE FLUJO SUBSUPERFICIAL.

El área superficial se calculó de acuerdo a la Ecuación 1

$$A_s = \frac{Q(\ln(C_o) - \ln(C_e))}{KT(y)(n)} (1)$$

Donde: Q = Caudal (m³/día), A_s = Área superficial del humedal de flujo subsuperficial m² y K_T = K₂₀ (1,06)^{T-20} (Crites and Tchobanoglous, 2000).

Para nuestro caso, el caudal (Q) proporcionado por la bomba peristáltica usada en los ensayos (Master Flex 77240-10) fue de 0,015 m³/día tomado de Colina Márquez, 2010. La DBO₅ del afluente fue de 40 mg/L (Hecha en el laboratorio de Microbiología Ambiental de EIDENAR en un Oxitop marca WTW). Se tomó como un valor final de DBO₅ de 8,0 mg/L para lograr una reducción del 80% (Agricultura, 1984). La porosidad *n* medida fue de 0,44 correspondiente a grava media, *y* = 0,5 m y K₂₀ = 1,31 día⁻¹. Al sustituir estos valores en la Ec. 1:

A_s = 0,064 m²; Volumen = A_s (y) = 0,032 m³; TRH = Volumen/Q = 2,792 días

De esta forma, se construyeron dos humedales de flujo subsuperficial de 0,45m (largo) x 0,15 m (ancho) x 0,5 m. (Delgadillo et al., 2010).

La determinación de los parámetros de diseño de ambos tratamientos biológico (humedales y filtros) se basaron en las metodologías propuestas por Crites and Tchobanoglous (2000) y Delgadillo et al. (2010) Se establecieron los parámetros operacionales y de diseño de los HFSS (Ver **Tabla 4**).

Tabla 4. Parámetros operacionales y de diseño del humedal de flujo subsuperficial.

PARÁMETRO	UNIDAD	VALOR
<i>Porosidad</i>		0,57
<i>Altura</i>	m	0,5
<i>Caudal, Q</i>	m ³ /día	0,015
<i>Tiempo de retención hidráulico, TRH*</i>	Día	2,150
<i>Área</i>	m ²	0,065
<i>Ancho</i>	m	0,15
<i>Largo</i>	M	0,45
<i>Volumen</i>	m ³	0,032

Se emplearon dos tratamientos biológicos (TB), uno sin plantar (Filtro) y otro fue plantado con macrófitas del tipo *Heliconia psittacorum* (HFSS). Las dimensiones de los TB fueron

0,5 m de alto 0,45 m de largo y 0,15 m de ancho. La vista superior se muestra en la Figura 4.

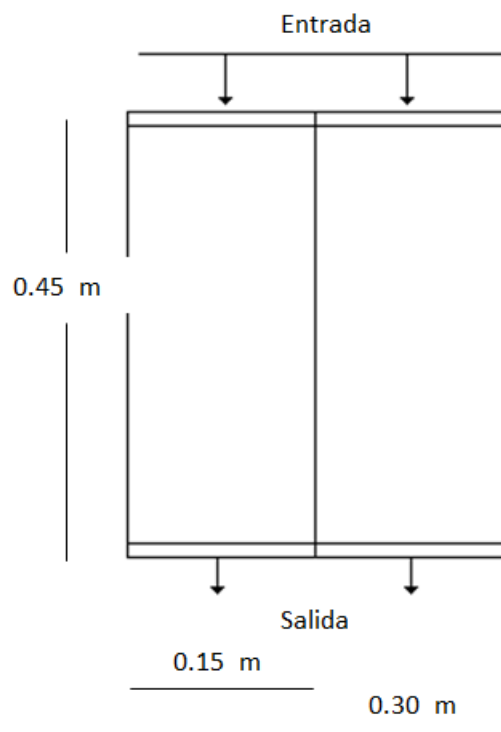


Figura 4.Esquema del humedal diseñado

El material del cual está hecho el contenedor es polipropileno de color negro con el fin de evitar la presencia de algas como se muestra en la Figura 5. Se llenó cada humedal con un medio de soporte inerte de grava ($1/2 - 1\frac{1}{2}$ pulgadas de diámetro) y una capa superficial de carbonilla (0,02- 0.04 pulgadas de diámetro) que hizo las veces de filtro. Se plantó la especie *Heliconia Psittacorum* con una densidad de 6 plantas en área del humedal de 650 cm^2 . Los rizomas de la planta se enterraron en la grava hasta 10 cm de profundidad como lo expresa Arango Gartner,(2007). TB sin plantar (filtro) fue usado como unidad control para

estudiar la influencia de dicha planta. Esta especie fue seleccionada basados en estudios previos realizados en la Universidad del Valle (Salas et al., 2009)

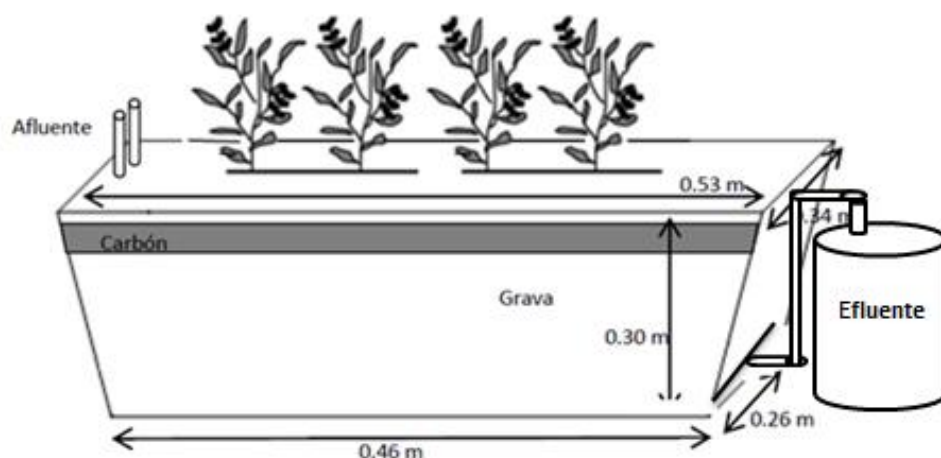


Figura 5.Esquema del humedal construido.

6.1.1 Adecuación del humedal.

Se realizaron las siguientes adecuaciones alrededor del TB para garantizar la homogeneidad de los tratamientos y minimizar las perturbaciones a los experimentos:

Se colocó una cubierta de plástico traslúcida sobre el TB para evitar la incidencia directa de la luz solar y precipitación, y además se usó una malla como cubierta lateral para proteger los tratamientos biológicos de los vientos y las lluvias como se muestran en la Figura 6.



a.



b.

Figura 6. Sistema de tratamiento de los tratamientos biológicos (HFSS y Filtro).

Se instalaron 2 bombas peristálticas, y con ello se garantizó un caudal constante de alimentación al TB de 15 L/día. Para garantizar el flujo subsuperficial se utilizó un sistemas de recolección con tuberías de $\frac{1}{2}$ pulgada perforadas que se extienden a lo ancho del humedal, tanto para la entrada como para la salida.

La tubería de alimentación de la entrada estaba en el borde del TB, encima de la grava. Esta tubería está conectada a la bomba peristáltica. El sistema de drenaje esta al final de los reactores en la parte del fondo como se muestra en la Figura 7, la cual está conectada un sistema de tubería en forma de sifón con el fin de garantizar un flujo subsuperficial y que el agua cumpla el tiempo estipulado por TRH.



Figura 7. Detalles de la construcción de los Tratamientos Biológico (HFSS y Filtro)

6.1.2 Estabilización biológica.

Se alimentó inicialmente el TB con agua residual provenientes de la salida de PTAR El Caney para introducir los microorganismos y estabilizar el sistema. Esto se hizo durante dos meses para promover su fijación y la formación de una biopelícula en el lecho filtrante del humedal. Una vez realizado este acondicionamiento, se realizaron las pruebas preliminares.

6.1.3 Pruebas preliminares.

En esta fase se hicieron combinaciones con aguas residuales agroindustrial sintética (sin pesticida) adaptada de (Carrillo et al., 1998) y el efluente Fotocatalíticos, disminuyendo su proporción gradualmente desde el 100% v/v respecto al caudal del efluente Fotocatalíticos. En la Tabla 5 se presentan los 3 ensayos variando la mezcla de 0, 20 y 60% de agua pretratada; con el fin de mejorar el crecimiento de las plantas y de la flora microbiana e intentar garantizar que los microorganismos se climaticen y se adapten al cambio del sustrato paulatinamente. Tomado de (Papanastasiou and Maier, 1982, Salas et al., 2009) mediante el siguiente diseño experimental

Diseño experimental

Se empleó un diseño factorial multinivel con tres factores con réplicas, tal como se ve a continuación:

- Factor 1: Tipo de Tratamiento biológico
- Factor 2: Proporción de agua pretratada con fotocátalisis (APF), %V/V
- Factor Bloque: Agua residual agroindustrial
- Niveles Factor 1: HFSS y Filtro
- Niveles Factor 2: 0, 20, 60% V/V

Los experimentos preliminares se realizaron para adecuar los reactores biológicos al pesticida y evaluar la remoción del mismo. Con este procedimiento se aseguró que las condiciones eran óptimas para la realización de las pruebas definitivas donde se evaluó el desempeño del humedal.

Se midieron concentraciones de COT en las entradas y salidas para ver el porcentaje de remoción del agua residual en los dos tipos de TB.

Se realizaron diferentes experimentos o ensayos que consistieron en tres mezclas de diferente composición de agua residual sintética (ARS) y agua pretratada con fotocátalisis (APF) con TiO_2 en un reactor solar tipo CPC con Radiación Acumulada de 80Wh/m^2 . Cada experimento se realizó por triplicado.

Para ello se prepararon mezclas de ARS (sin pesticida, adaptada de (Carrillo et al., 1998) con APF en diferentes proporciones. Se alimentaron las mezclas gradualmente desde el 0% hasta el 60% v/v de APF respecto a ARS, garantizando con este orden de agregación un mejor proceso de adaptación gradual de los microorganismos a un nuevo sustrato sin impedir crecimiento de las plantas y de la flora microbiana. En la Tabla 5 se presentan las 3 mezclas, su composición y su tiempo de agregación (Papanastasiou and Maier, 1982, Salas et al., 2009).

Con el fin de garantizar que los microorganismos se aclimaticen y se adapten al cambio del sustrato paulatinamente los dos TB.

Nota: Que no hayan diferencias significativas en los dos tratamientos biológicos en los porcentajes de remoción de 0 y 60% respectivamente.

Tabla 5.Experimentos preliminares.

Experimentos preliminares				
	% _{pret}	% _{AR}	Vol _{pret} (L)	Vol _{AR} (L)
1	0	100	0	30
2	20	80	6	24
3	60	40	18	12

Como fuente de inóculo (microorganismos) se agregaron 275 ml de coctel de lodo por cada 30 L de sustrato a tratar. Esta mezcla de lodo fue extraída de dos plantas de tratamiento de aguas residuales del Valle del Cauca: Ginebra y barrio El Caney (Cali). La composición del coctel de lodo se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6.Composición del coctel lodo.

Componente	%v/v
Lodo Ginebra	76,2%
AR Ginebra	19,0%
Lodo Industrial (Tomado del HFSS Salas et al., 2009)	4,8%

6.2 PREPARACIÓN DEL AGUA RESIDUAL SINTÉTICA (ARS).

El ARS preparada para este estudio tiene la siguiente composición que se muestran en la

Tabla 7. (Carrillo et al., 1998).

Tabla 7. Composición y concentración del agua residual sintética (ARS)

COMPONENTE	CONCENTRACIÓN (mg/L)
Peptona universal	160
Extracto de carne	110
Sulfato de magnesio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	2
Hidrogeno fosfato de disodio (Na_2HPO_4)	33,4
Cloruro de Calcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	4,0
Úrea	30,0
Sal común (NaCl)	7,0
Cloruro de amonio (NH_4Cl)	1,7
Dihidrogeno fosfato de potasio (KH_2PO_4)	8,5
Hidrogeno fosfato de dipotasio (K_2HPO_4)	21,7

6.3 PREPARACIÓN DEL AGUA RESIDUAL AGROINDUSTRIAL (ARA).

El agua residual agroindustrial sintética se preparó para simular una mezcla de pesticidas típica presente en los efluentes generados en el lavado de equipos de fumigación de cultivos de caña de azúcar (Becerra *et al.*, 2008). La solución madre de pesticida se preparó según la formulación comercial que se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8.Formulación para la preparación de solución madre de pesticidas

Componente (Ingrediente Activo)	Nombre comercial	Cantidad	Unidad
3-(3,4-Diclorofenil)-1,1-dimetilurea	Karmex® (Diurón)	2	g
Ácido (2,4-diclorofenoxi)acético	Profiamina 720SL® (2,4-D)	10	mL
N2-etil-N4-isopropil-6-metiltio-1,3,5-triazina-2,4-diamina	Agrogen 500SC® (Ametrina)	20	mL
Aquilpolierte alcohol etoxialado, Aquilpoliglicol y Arilpolitoxietanol	Inex –A	1	mL
Citratos reguladores de pH y Edetatosquelantes	Cosmoaguas	0,7	g

Estas cantidades se depositaron en un balón aforado y se diluyeron en un (1) litro de agua destilada, luego se agitó vigorosamente la mezcla con un agitador magnético para garantizar su homogeneidad (Becerra et al., 2008). Posteriormente, la solución se almacenó bajo refrigeración y de ella se tomaron alícuotas para la preparación de dos mezclas diferentes de agua residual agroindustrial (una con COT=16ppm y la otra con COT=31ppm) como se muestra en la Tabla 9. Estas mezclas fueron tratadas en un reactor de fotocátalisis de tipo Colector Parabólico Compuesto.

Tabla 9.Formulación para preparación de solución madre de pesticidas

Mezcla	Vol _{SMP} (mL)	Vol _{Agua} (L)	COT
1	40	20	16ppm
2	80	20	31ppm

6.4 ANÁLISIS FÍSICO Y QUÍMICO DE LAS MUESTRAS.

Para caracterizar las muestras se midieron los parámetros de conductividad eléctrica, pH y temperatura (usando un multímetro Thermo Scientific Orion 5 Star) tan pronto como se tomaron las muestras. Estos parámetros se consideraron como parámetros de control para monitorear el comportamiento del humedal.

También se realizaron análisis de DBO5 y DQO acorde a los protocolos del Standard Methods. El análisis de COT se llevó a cabo en un analizador Shimadzu TOC 5050.

Previamente a la realización de estas pruebas, fue necesario centrifugar cada muestra durante 10 minutos a 4500 rpm para remover el sobrenadante, y posteriormente se prepararon las muestras para medir DQO (usando un espectrofotómetro) y COT. Esta última medición permitió determinar el porcentaje de remoción del agua residual agroindustrial en los dos tipos de TB y evaluar su desempeño. Los instrumentos usados para medir estas variables, así como la técnica que emplean se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Técnicas para la caracterización de las muestras.

PARÁMETRO	FRECUENCIA DE MEDICIÓN	EQUIPO
pH	48 horas	Multiparámetro Thermo Scientific Orion 5 Star
Conductividad eléctrica	48 horas	Multiparámetro Thermo Scientific Orion 5 Star
Temperatura	48 horas	Multiparámetro Thermo Scientific Orion 5 Star
Carbono Orgánico Total	48 horas	TOC-VCPH Shimadzu 5050
DQO	48 horas	Espectrofotómetro (Marca)
DBO ₅	48 horas	Oxitop Box (WTW)

6.4 ANÁLISIS DE LA BIODEGRADABILIDAD DE LA MEZCLA AGROINDUSTRIAL SINTÉTICA EN ACOPLE FOTOCATÁLISIS SOLAR Y HUMEDALES DE FLUJO SUBSUPERFICIAL. (OBJETIVO ESPECÍFICO 1)

Los procesos biológicos constituyen una de las técnicas de tratamiento más sencillas y económicas, por lo tanto puede tener pleno sentido su acoplamiento con taos debido a que la degradación de contaminantes no biodegradables normalmente trae aparejada la reducción de la toxicidad como al aumento de la biodegradabilidad.

Existen diferentes parámetros para estimar o medir la biodegradabilidad de un agua determinada. Uno de estos parámetros es la relación existente entre la Demanda Bioquímica de Oxígeno y la Demanda Química de Oxígeno (DBO/DQO), que nos indica qué parte del contenido químico oxidable de un agua es susceptible de ser eliminada por

acción de microorganismos. Un valor superior a 0,5 es considerado como indicador de biodegradabilidad aceptable (Malato Rodriguez, 2001 , Amat et al., 2008)

6.5 COMPARACIÓN EN LA EFICIENCIA DE UN HUMEDAL DE FLUJOS SUBSUPERFICIAL VARIANDO LA CARGA DE CONTAMINANTE (OBJETIVO ESPECÍFICO 2).

En este objetivo se busco evaluar los porcentajes y tazas de remoción de la carga contaminante de cada tratamientos biológico de flujo subsuperficial horizontal, donde el TB-HFSS presenta la variable plata (HP) y el TB-Filtro 2 no contiene esta variables; e intentar comparar cual de los dos tiene una mayor eficiencia en la remoción de contaminante de Agua Residual Agroindustrial para de establecer si la vegetación (*Heliconia psittacorum*) influye en dicha actividad.

6.5 TRATAMIENTO FOTOCATÁLITICO SOLAR

Se realizaron 6 experimentos, en el CPC, manejando 2 concentraciones distintas de agua residual agroindustrial (ARA) El resumen de los experimentos se puede observar en la Tabla 11.

Tabla 11. Experimentos en la fotocátalisis solar

Número del experimento	Volumen de ARA (mL)
1	40
2	40
3	40
4	80
5	80
4	80

El tratamiento fotocatalítico se realizó con alícuotas de 40 y 80 ml de ARA los cuales se diluyeron en 20 L de agua cruda para simular los efluentes a tratar con fotocátalisis heterogénea solar. Este tratamiento fotocatalítico se realizó en un reactor solar CPC a escala piloto de 22 L de volumen iluminado y 2.5 m^2 de superficie expuesta a la radiación solar. Este reactor tubular consistía en una serie consecutiva de 20 tubos de vidrio Duran® (tipo borosilicato) de 1.2 m de longitud, 32 mm de diámetro externo y 1.4 mm de espesor. A través de los tubos y con ayuda de una bomba centrífuga March® de 0.5 HP con impulsor magnético se recircularon los 20 L de agua residual agroindustrial sintética con 12 g de catalizador sólido (TiO_2 Degussa P25) en suspensión.

La radiación UV solar (tanto flujo de radiación en W/m^2 , como la energía acumulada en $\text{W}\cdot\text{h}/\text{m}^2$) se midió con un sensor UV Acadus S50 y se registraron las lecturas con un monitor FMC-3000 de Design Instruments. Para todos los ensayos se alcanzaron valores de

energía UV acumulada de $20 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{m}^2$ pero pruebas preliminares se llegó a $80 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{m}^2$ con el fin de observar el efecto al variar los otros parámetros experimentales.

Al efluente de fotocátalisis se le designó como APF (agua residual agroindustrial pretratada fotocatalíticamente) y se realizaron los análisis fisicoquímicos que se describen en la sección 5.9, para caracterizar estas muestras que constituyeron el sistema estudiado en los humedales. Antes de introducir el APF al sistema de tratamiento biológico, fue necesario dar un tiempo de 24 horas para precipitar el dióxido de titanio.

6.6 TRATAMIENTO BIOLÓGICO

6.6.1 Diseño Experimental

A efectos de realizar la evaluación de los factores en estudio se adoptó un diseño experimental multinivel factorial con el fin de determinar los efectos de dos factores sobre el acople entre un sistema fotocatalítico y un sistema biológico, que permita obtener una degradación eficiente de la mezcla de herbicidas tratados y la interacción entre las variables.

Se empleó un diseño factorial multinivel con dos factores y 3 réplicas. Los factores seleccionados para este estudio son: tipo de Tratamiento biológico con sus respectivos niveles de HFSS y un Filtro. Y concentración inicial de COT (C_{ii}) con respectivo niveles

13 y 28 ppm del sistema acoplado. Las variables de respuesta seleccionadas fue relación de relación de DBO_5/DQO del Efluente y remoción de COT, DQO y COT. A partir de estos resultados, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) para determinar que variable fue la que tuvo mayor incidencia en la variable de respuesta.

Se realizaron 12 experimentos. Seis (6) en cada humedal cada uno con 2 concentraciones distintas de agua residual agroindustrial (ARA) que se pretrataron fotocatalíticamente antes de entrar a los reactores biológicos. El resumen de las corridas se puede observar en la

Tabla 12.

Tabla 12. Ensayos experimentales en el de los tratamientos biológicos.

Número de corrida	Volumen de ARA (mL)	Tipo de Tratamiento Biológico
1	40	HFSS
2	40	Filtro
3	40	HFSS
4	40	Filtro
5	40	HFSS
6	40	Filtro
7	80	HFSS
8	80	Filtro
9	80	HFSS
10	80	Filtro
11	80	HFSS
12	80	Filtro

Antes y después de cada experimento, se hizo el lavado de los reactores biológicos con agua sin cloro (agua expuesta al aire libre por 12 horas) a la cual se le agregaba 275 ml de

coctel de lodo, con el fin de eliminar los residuos de los experimentos anteriores y garantizar consistencia entre las muestras tomadas para cada ensayo y su respectiva réplica.

El tiempo de residencia de la corriente tratada en el humedal fue de 48 h. Se recolectaron muestras del afluente al humedal al inicio y dos muestras (una de cada tratamiento biológico) de los efluentes una vez cumplido el tiempo de residencia, para evaluar la efectividad del tratamiento.

6.7.2 Desempeño del humedal.

Se seleccionaron como medidas de desempeño del humedal el porcentaje de remoción de COT, DQO, DBO₅ y la biodegradabilidad, calculada como la relación DBO₅/DQO.

7. ANÁLISIS Y RESULTADOS

7.1 ANÁLISIS Y RESULTADOS DE LAS PRUEBAS PRELIMINARES.

La variable de respuesta fue el porcentaje de remoción de Carbono Orgánico Total (COT) eliminado por los dos sistemas en conjunto determinado por la Ecuación 2.

$$\%COT = \frac{COT_{inicial} - COT_{final}}{COT_{inicial}} \times 100\% \quad (2)$$

Tabla 13.Resultados de la remoción por % pret pest TB en las pruebas preliminares.

% reptes HFSS	TOC A	TOC E	% de RTOC
0	120	5,505	95,413
0	121,5	5,962	95,093
0	120	5,355	95,538
20	30,16	5,578	81,505
20	29,68	5,041	83,015
20	29,3	5,285	81,962
60	46,21	2,731	94,090
60	52,65	2,541	95,174
60	46,43	2,393	94,846
% prepest Filtro	TOC A	TOC E	% TOC
0	120	5,358	95,535
0	121,5	4,005	96,704
0	120	4,253	96,456
20	30,16	4,761	84,214
20	29,68	4,798	83,834
20	29,3	5,283	81,969
60	46,21	2,799	93,943
60	52,65	2,65	94,967
60	46,43	2,572	94,460

En la Tabla 14 se muestran las variables y los niveles a considerar en el diseño además de su respectiva codificación.

Tabla 14.Codificación de variables de estudio

	NIVELES		
Codificación	-1	0	1
Tipo de Tratamiento Biológico TB	HFSS		Filtro
Composición efluente (% V/V de APF)	0	20	60

En la Figura 8 se observan el promedio del porcentaje remoción del efluente tratado con los dos sistemas acoplados (fotocatálisis solar y humedal). También se puede observar en que esta clase de sistema puede terminar de degradar este tipo de aguas residuales agroindustriales.

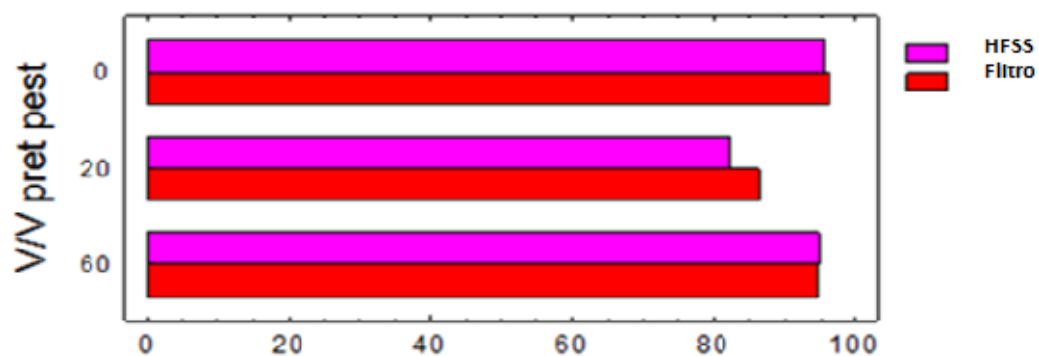


Figura 8.Diagrama de barras para el porcentaje de remoción en el tratamientos biológicos

De acuerdo al diseño experimental propuesto, los resultados obtenidos para los porcentajes de remoción del sustrato a tratar se observan en Tabla 15.

Tabla 15.Resultados de la remoción de TOC con el sistema acoplado

Experimento	BLOQUE	Variable/Factor (Valor Codificado)		% Remoción Experimental
		Tipo TB	Relación APF/ARS	
1	1	-1	-1	95,54
2	1	1	-1	95,41
3	1	-1	0	84,21
4	1	1	0	81,51
5	1	-1	1	93,94
6	1	1	1	94,09
7	2	-1	-1	96,70
8	2	1	-1	95,09
9	2	-1	0	83,83
10	2	1	0	83,02
11	2	-1	1	94,97
12	2	1	1	95,17
13	3	-1	-1	96,46
14	3	1	-1	95,54
15	3	-1	0	81,97
16	3	1	0	81,96
17	3	-1	1	94,46
18	3	1	1	94,85

Con los resultados obtenidos, se realizó el análisis estadístico (análisis de varianza, ANOVA) con el software STATGRAPHICS Plus 5.1 en español Licencia: De *prueba* del libro de López, (2002). La Tabla 16 muestra estos resultados.

Tabla 16. Tabla ANOVA para el diseño factorial.

FUENTE	SUMA DE CUADRADOS	GL	CUADRADO MEDIO	F	P
A: TB	1,64772	1	1,64772	3,49	0,0884
B: Conc. APF	4,39109	1	4,39109	9,31	0,011
AB	0,95824	1	0,95824	2,03	0,1817
BB	618,525	1	618,525	1311,84	0
bloques	1,64615	2	0,823074	1,75	0,2196
Error Total	5,18645	11			
Total (corr.)	632,355	17	0,471495		

Allí puede comprobarse que los efectos más significativos dentro del diseño experimental, valor p menor a 0.05, tienen un efecto significativo sobre la variable dependiente, con una confiabilidad del 95.0% (Montgomery et al., 1996, López, 2002). Se prueba la hipótesis nula: como el valor p es igual a 0.2196. Se puede observar que el efecto tipo A (TB) no tiene un efecto significativo sobre el porcentaje de remoción. Sin embargo, para el efecto B (Concentración de APF) y la interacción entre los niveles de este efecto, sí existe una diferencia significativa. Esto se puede confirmar con el diagrama de Pareto para el porcentaje de remoción (Figura 9).

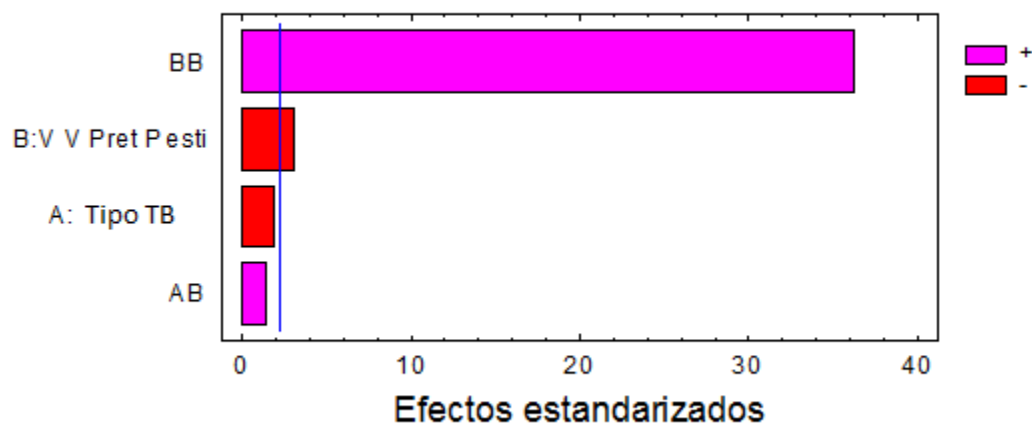


Figura 9. Diagrama de Pareto estandarizado para porcentaje de remoción TB.

A partir del diagrama de Pareto se puede decir con un nivel de significancia del 95% que al menos uno de los niveles de la concentración de APF en la alimentación a los TB (0%, 20% y 60%) presenta una diferencia significativa.

Se observó que había una gran diferencia entre la concentración del 20% con respecto a las de 0 y 60%. Sin embargo, para los niveles entre 0 y 60% no hay una diferencia muy significativa ya que las medias están muy cercanas entre sí. Debido a que sólo se presentó una diferencia significativa entre las concentraciones de APF, se realizó nuevamente un análisis de varianza simple donde sólo se tomó en cuenta esta variable, tanto para el tratamiento HFSS y Filtro. De estos análisis de varianza se concluyó que efectivamente sí existe diferencia estadísticamente significativa entre las medias de un nivel de concentración de APF a otro nivel con un alfa del 0.05% (Tablas 16 y 17).

Tabla 17. Anova para los niveles de APF con el HFSS

Fuente	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado Medio	F	Valor p
Entre Grupos	331.64	2	165.82	517.47	0.0000
Intra Grupos	1.92266	6	0.320444		
Total (corr.)	333.563	8			

Tabla 18. Anova para los niveles de APF con el filtro

Fuente	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado Medio	F	Valor p
Entre Grupos	292.974	2	146.487	210.74	0.0000
Intra Grupos	4.17062	6	0.695104		
Total (corr.)	297.145	8			

Para determinar entre cual o cuales de las concentraciones de APF presenta diferencia significativa se hizo una prueba post-anova para ambos casos. La prueba de Tukey permite la comparación entre diferentes variables. De esta manera, se concluyó que para las concentraciones de APF existe una diferencia significativa entre 0 y 60% con respecto al 20% es decir que al utilizarse concentraciones de APF 0% y de 60% V/V no hubo diferencia, como se muestra en las Tabla 19 y Tabla 20.

Tabla 19.Contraste Múltiple de Rango para la remocion (%V/V APF y HFSS)

APF (% V/V)	Frecuencia	Media	Grupos Homogéneos
0	3	95.348	X
20	3	82.1607	X
60	3	94.7033	X
Contraste	Diferencias		+/- Límites
0-20	*13.1873		1.41817
0-60	0.644667		1.41817
20-60	*-12.5427		1.41817

Tabla 20.Contraste Múltiple de Rango para la degradacion (%V/V APF y Filtro)

APF (% V/V)	Frecuencia	Media	Grupos Homogéneos
0	3	96.2317	X
20	3	83.339	X
60	3	94.4567	X
Contraste	Diferencias		+/- Límites
0-20	*12.8927		2.0887
0-60	1.775		2.0887
20-60	*-11.1177		2.0887

Dichas remociones de 0 y 60% es muy probablemente que se debieron a la acción conjunta de varios procesos: 1) descomposición por microorganismos (Wickramanayake and Hinchee, 1998) desarrollados tanto en la grava como en el agua, lo que condujo a la mineralización parcial de la mezcla de pesticidas 2) degradación química del pesticidas por hidrólisis (Mathur *et al.*, 2008). 3) adsorción del agroquímico al medio granular y a las raíces de las macrófitas. 4) absorción a las raíces y rizomas de las plantas (Wolff *et al.*, 1993, Simone 2005). 5) descomposición del COT generando por la mezcla (Agudelo *et al.*, 2010).

A pesar de que los diferentes pesticidas usados en esta mezcla son tóxicos y de amplia acción contra muchos microorganismos, las comunidades microbianas presentes en los HFSS parecen haberse adaptado este pretratado de pesticida y creado resistencia en la misma medida en que se aumentó su concentración (Salas *et al.*, 2009) esto también se atribuye debido que el pretratamiento de pesticidas fueron empleados como fuentes de carbono y energía tal como enuncia en (Papanastasiou and Maier, 1982) porque no se muestran diferencias significativas en entre los tratamientos de 0 y 60%.

La influencia del tratamientos de 20% sugiere que a mayor cantidad de materia orgánica disuelta pudo incrementar la dinámica de las comunidades microbianas, favoreciendo el consumo del material orgánico (ARS), o también facilitando que mayor cantidad del plaguicida se adhiriera a coloides orgánico y a diferentes componentes de los humedales (Agudelo *et al.*, 2010, Becerra *et al.*, 2008, Papanastasiou and Maier, 1982).

En el experimento posterior con 60% v/v de APF se obtuvo una eficiencia mayor alrededor del 95% de remoción, lo que evidencia una adaptación de los microorganismos a este tipo de sustrato y poder pasar hacer las pruebas finales.

7.2 ANÁLISIS Y RESULTADOS DE LAS PRUEBAS FINALES.

7.2.1 Reactor CPC fotocatalítico solar

Remoción de COT, DQO y DBO5 mediante fotocatálisis solar.

En la Figura 10 se observan el promedio del porcentaje remoción del efluente tratado fotocatalíticamente. También se muestra la eficiencia del sistema Fotocatalítico como pre-tratamiento a la mezcla contaminante, medida como porcentaje de remoción de COT, DQO y DBO₅.

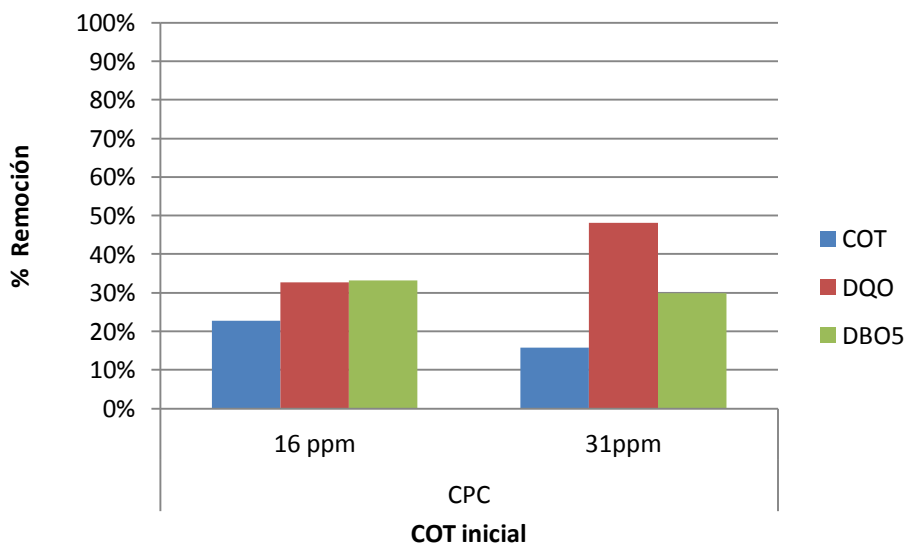


Figura 10. Remoción de COT, DQO y DBO₅ mediante fotocátalisis solar.

Tal como está reportado en la literatura (Grela et al., 2001) la remoción fotocatalítica se ve afectada negativamente por el aumento en la concentración inicial de sustrato. Esto se debe a la competencia por sitios activos del catalizador, así como por especies oxidantes generadas a partir del intercambio electrónico del par electrón-hueco.

Para efectos de denominación, de aquí en adelante se nombrará cada afluente de acuerdo a la concentración inicial promedio de COT

CPC = Concentración inicial de COT (C_i) de 16 y 31 ppm de C_i

Aumento de la biodegradabilidad en CPC

Los valores para todos los C_i para la etapa fotocatalítica muestran un incremento en el promedio de la biodegradabilidad de la mezcla tratada, tal como se ve en la Figura 11.

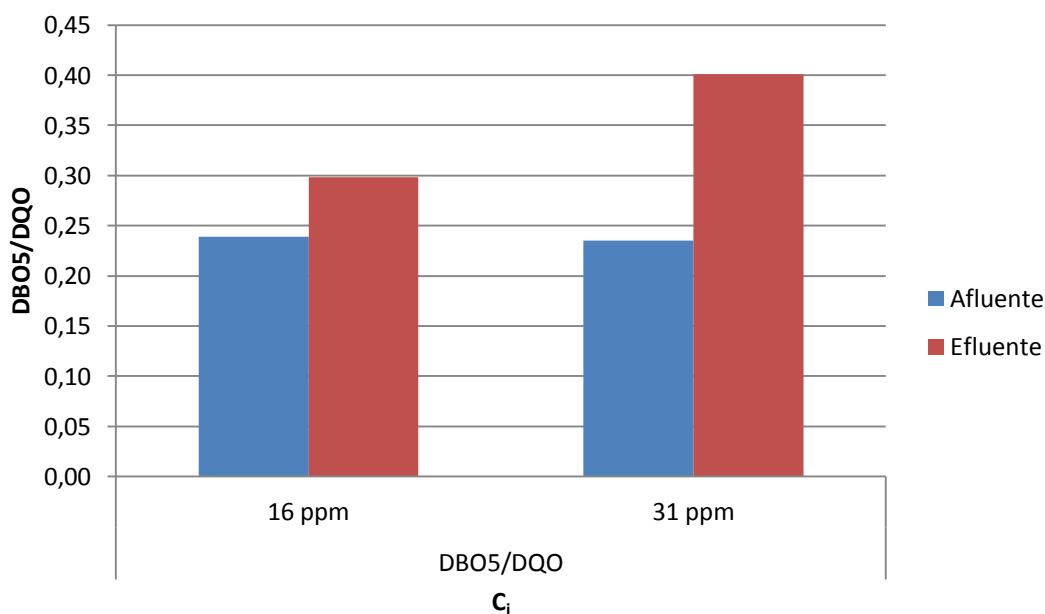


Figura 11. Relación DBO_5/DQO para la etapa fotocatalítica

Estos resultados permitieron establecer que el acople era factible para la remoción de la mezcla contaminante, ya que los valores finales de la relación DBO_5/DQO estuvieron dentro del rango de 0.3 a 0.4, lo que se puede considerar como biodegradable (Pulgarin et al., 1999) aumentando la biodegradabilidad C_i de 16ppm en un 5,9% y la de la 31ppm en un 16,63%. Los cual nos indica que se puede pasar al sistema de Tratamientos Biológicos (TB).

La DBO₅/DQO aumenta debido a que la DQO disminuye un 40,391%.

7.3 CARACTERIZACIÓN DE LA MEZCLA PRETRATADA FOTOCATALÍTICAMENTE APF

Como se describió en la metodología, se midieron los parámetros de pH, temperatura (T), conductividad eléctrica (CE), COT, DBO₅ y DQO en cada mezcla pretratada fotocatalíticamente y con ello se logró caracterizar el afluente a los TB. Se hicieron 3 mediciones para cada experimento, y se tomó el valor promedio. Los resultados promedio de estas mediciones para las dos mezclas pretratada fotocatalíticamente APF (una con 40mL ARA y otra con 80mL ARA previo a fotocatálisis) y sus respectivas réplicas (R) se muestran en las Tabla 21 y Tabla 22.

Tabla 21. Parámetros de caracterización del afluente a los TB (ARA 40mL).

Muestra	pH	T (°C)	CE (uS)	COT (ppm)	DQO (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	DBO ₅ /DQO
APF	7,8	27,2	340,4	13,24	100	35	0,35
R1	7,96	25,4	365,5	12,18	98,564	30	0,3
R2	8,12	27,2	314,5	12,34	99,282	35	0,35
Promedio	7,96	26,6	340,13	12,59	98,282	33	0,34
Desviación estándar	0,16	1,04	25,5	0,57	0,72	2,89	0,03

Tabla 22.Parámetros de caracterización del afluente a los TB (ARA 80mL).

Muestra	pH	T (°C)	CE (uS)	COT (ppm)	DQO (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	DBO ₅ /DQO
APF	5,8	26,7	332,8	28,08	85,714	40	0,47
R1	6,85	26,9	373,05	27,18	84,685	45	0,53
R2	6,45	25,8	413,3	27,63	90,886	50	0,55
Promedio	6,37	26,5	373,05	27,63	87,09	45	0,52
Desviación estándar	0,53	0,59	40,25	0,45	3,32	5,00	0,04

Para efectos de denominación, de aquí en adelante se nombrará cada afluente de acuerdo a la concentración inicial promedio de COT (C_{ii}) mostrada en las Tabla 21 y Tabla 22, es decir, que el afluente ARA 40mL será ahora denominado como APF $C_{ii} = 13\text{ppm}$ y el afluente ARA 80mL será APF $C_{ii} = 28\text{ppm}$.

7.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS EFLUENTES DE LOS TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS

Los parámetros de pH, temperatura (T), conductividad eléctrica (CE), COT, DBO₅ y DQO medidos a la salida de cada TB para caracterizar los efluentes una vez completado el tratamiento (48h), se muestran en las Tabla 23 y Tabla 24. Para el HFSS y en las Tabla 25 y Tabla 26 para el Filtro. En las Tablas también se muestra el resultado del cálculo de la biodegradabilidad expresada como la razón DBO₅/DQO.

Tabla 23. Parámetros de caracterización del efluente del TB-HFSS (APF C_{ii} =13ppm).

Muestra	pH	T (°C)	CE (uS)	COT (ppm)	DQO (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	DBO ₅ /DQO
APF	7,86	25,2	484,6	5,228	50,221	25	0,5
R1	6,65	25,7	423,2	4,679	34,072	20	0,59
R2	7,05	29,1	382,8	5,074	35,714	25	0,7
Promedio	7,19	26,7	430,2	4,994	40,002	23,33	0,58
Desviación estándar	0,62	2,12	51,26	0,28	8,89	2,89	0,10

Tabla 24. Parámetros de caracterización del efluente del TB-Filtro (APF C_{ii} =28ppm).

Muestra	pH	T (°C)	CE (uS)	COT (ppm)	DQO (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	DBO ₅ /DQO
APF	7,6	26,1	441,5	9,199	50	25	0,5
R1	6,87	33,6	430,3	10,87	51,107	30	0,59
R2	6,91	29,3	459,8	10,035	42,857	30	0,7
Promedio	7,13	30	443,87	10,035	47,988	28,33	0,58
Desviación estándar	0,41	3,76	14,89	0,84	4,48	2,89	0,10

Tabla 25. Parámetros de caracterización del efluente del TB-HFSS (APF C_{ii} =13ppm).

Muestra	pH	T (°C)	CE (uS)	COT (ppm)	DQO (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	DBO ₅ /DQO
APF	7,74	27,6	450,8	5,754	52,863	20	0,38
R1	6,85	25,7	367,6	5,044	52,432	25	0,48
R2	7,13	29,4	370,5	5,518	50,723	30	0,59
Promedio	7,24	27,6	396,3	5,439	52,006	25	0,48
Desviación estándar	0,46	1,85	47,22	0,36	1,13	5,00	0,11

Tabla 26. Parámetros de caracterización del efluente del TB-Filtro (APF $C_{ii} = 28\text{ppm}$).

Muestra	pH	T (°C)	CE (uS)	COT (ppm)	DQO (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	DBO ₅ /DQO
APF	7,39	26,5	442,6	12,49	56,767	35	0,62
R1	6,9	32,7	425,6	10,63	59,648	40	0,67
R2	6,96	28,9	468,8	11,56	60,646	40	0,66
Promedio	7,08	29,4	445,67	11,56	59,02	38,33	0,65
Desviación estándar	0,27	3,13	21,76	0,93	2,01	2,89	0,03

7.5 EVALUACIÓN DE PARÁMETROS DE SEGUIMIENTO.

En la Tabla 27 se muestran las variables y los niveles a considerar en el diseño biológico además de su respectiva codificación.

Tabla 27. Codificación de variables de estudio TB

Codificación	Niveles	
	-1	1
Tipo de TB	HFSS	Filtro
APF	13ppm	28ppm

7.5.1 Biodegradabilidad (DBO₅/DQO)

De acuerdo al diseño experimental propuesto en la metodología tratamiento biológico, los resultados de la relación de DBO₅/DQO obtenidos en cada experimento al final del tratamiento se observan en la Tabla 28. Con los resultados obtenidos, se realizó el análisis estadístico (Anova).

Tabla 28.Resultados de la relación de DBO5/DQO con el TB

BLOQUE	Tipo TB	C _{ii} (ppm)	DB05/DQO
1	-1	-1	0,378
1	1	-1	0,498
1	-1	1	0,617
1	1	1	0,473
2	-1	-1	0,477
2	1	-1	0,587
2	-1	1	0,671
2	1	1	0,587
3	-1	-1	0,591
3	1	-1	0,7
3	-1	1	0,66
3	1	1	0,7

Con los resultados obtenidos (Tabla 28), se realizó el análisis estadístico (ANOVA). La Tabla 29 muestra estos resultados. Allí puede comprobarse que los efectos más significativos dentro del diseño experimental son los que tienen un valor *p* menor a 0,05. (Montgomery et al., 1996, López, 2002).

Tabla 29.Tabla ANOVA para el diseño factorial.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tipo TB	0,00190008	1	0,00190008	0,96	0,366
B:C _{ii}	0,0189608	1	0,0189608	9,54	0,0214
AB	0,0231441	1	0,0231441	11,64	0,0143
Bloques	0,0586835	2	0,0293418	14,76	0,0048
Error total	0,0119298	6	0,00198831		
Total (corr.)	0,114618	11			

Se puede observar que el efecto tipo A (Tipo TB) no tiene efecto significativo sobre la relación de DBO₅/DQO; mientras que los efectos B (C_{ii}) con p=0.0214 e interacción entre AB (Tipo TB y C_{ii}) con p=0.0143 tienen un efecto significativo sobre la biodegradabilidad obtenida al final del tratamiento, sin embargo, estos dos últimos efectos no presentan entre sí una diferencia significativa, esto se puede apreciar en el diagrama de Pareto de la Figura 12 que muestra el efecto estandarizado de cada uno de los efectos.

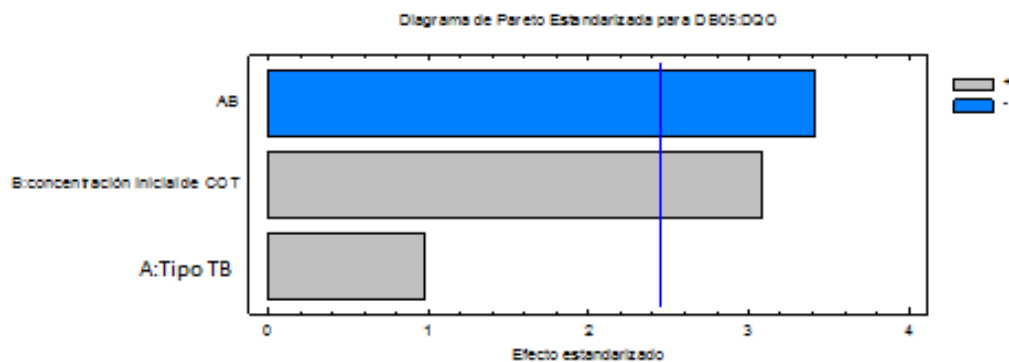


Figura 12. Diagrama de Pareto de factores para la biodegradabilidad.

Del diagrama se puede inferir que la concentración inicial del afluente a tratar afecta de manera distinta a cada tipo de tratamiento biológico e incide en el desempeño del mismo para alcanzar valores más altos de biodegradabilidad.

Para efectos comparativos, los resultados promedio de biodegradabilidad de la Tabla 23, Tabla 24, Tabla 25 y Tabla 26 se consolidaron en el diagrama de barras de la Figura 13.

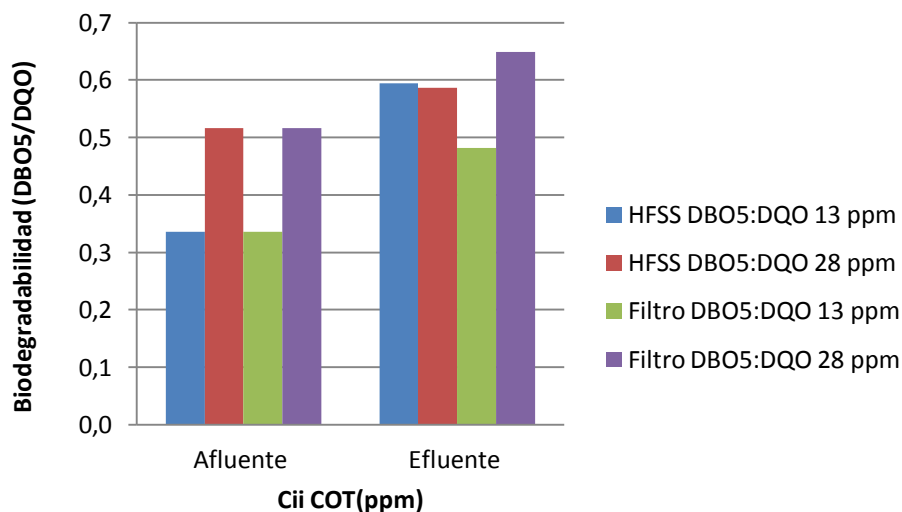


Figura 13. Diagrama comparativo de biodegradabilidad promedio vs Concentración inicial de COT en el afluente de los TB.

El tipo de tratamiento biológico no incidió significativamente en la variación de la biodegradabilidad, y en la Figura 17 se puede apreciar que para todos los valores de C_{ii} , ambos TB logran aumentar la biodegradabilidad del agua residual; además se aprecia que los efluentes (sin hacer distinción entre tratamientos biológico) tienen una razón $DBO_5/DQO > 0.48$ y la media es $DBO_5/DQO \approx 0.58$, lo que indica que con el tratamiento biológico se garantiza la obtención de aguas completamente biodegradables, pues su relación DBO_5/DQO se encuentra por encima de 0.4.

Al observar el comportamiento promedio de cada tratamiento biológico en la figura 15, se puede inferir que el HFFS resulta más eficiente que el Filtro cuando se tratan afluentes con concentraciones bajas ($C_{ii}=13\text{ppm}$); esto se atribuye a la presencia de plantas (heliconias) ya

que la presencia de oxígeno en la rizósfera favorece que los microorganismos de metabolismo aerobio presentes en las regiones aledañas a las raíces de las plantas realicen la descomposición de la materia orgánica remanente, generando un efecto positivo en la degradación de aguas contaminadas con pretratado fotocatalítico (Wolff et al., 1993) y mejorando de forma global la eficiencia del sistema de tratamiento.

Cuando se tratan aguas con mayor C_{ii} ($C_{ii}=28\text{ppm}$) el incremento en la concentración afecta el desempeño HFSS en la remoción de carga orgánica negativamente (aunque sigue presentando resultados aceptables $\text{DBO}_5/\text{DQO}=0.590$) debido a que el aumento de la concentración inicial de solución madre de pesticida tratada por fotocátalisis genera intermediarios más difíciles de asimilar por determinadas especies microbianas. Los compuestos intermedios producidos cuando $C_{ii}=13\text{ppm}$ se degradan más fácilmente por la acción metabólica de los microorganismos propios de la rizósfera de las heliconias o por microorganismos propios de la biopelícula del lecho filtrante del HFSS.

Para una mejor comprensión, se estimó el porcentaje de aumento de la biodegradabilidad (%Bio) logrado en cada tipo TB para los afluentes tratados ($C_{ii}=13\text{ppm}$ y $C_{ii}=28\text{ppm}$), calculado como se muestra en la Ecuación 3.

$$\% Bio = \frac{\left(\frac{DBO_5}{DQO} \right)_{efluente} - \left(\frac{DBO_5}{DQO} \right)_{afluente}}{\left(\frac{DBO_5}{DQO} \right)_{afluente}} * 100 \quad (3)$$

Los resultados de los cálculos del %Bio para los valores promedio de DBO₅/DQO de la Tabla 30, se muestran a continuación:

Tabla 30. Porcentaje de aumento de la biodegradabilidad en cada sistema.

APF C _{ii} (ppm)	% Bio (TB-HFSS)	% Bio (TB-Filtro)
13	73.5	43.2
28	14.1	25.5

Según la información de la Tabla 30, el HFSS presenta el mayor porcentaje de aumento de la biodegradabilidad (74%) con un afluente pretratada fotocatalíticamente con carga orgánica moderada, haciendo muy atractivo este tipo de tratamiento para aguas residuales agroindustriales con bajas concentraciones de COT. Sin embargo, para cargas más altas de materia orgánica el porcentaje de aumento de la biodegradabilidad logrado en cualquiera de los TB no es mayor al 30%, a pesar de esto, los valores alcanzados de biodegradabilidad son superiores a 0.58, lo que hace atractivo este tipo de tratamiento pese a su baja eficiencia.

Aumento de la biodegradabilidad en TB

Los valores para todos los C_{ii} para la etapa TB muestran un incremento en el promedio de la biodegradabilidad de la mezcla tratada, tal como se ve en la Figura 14.

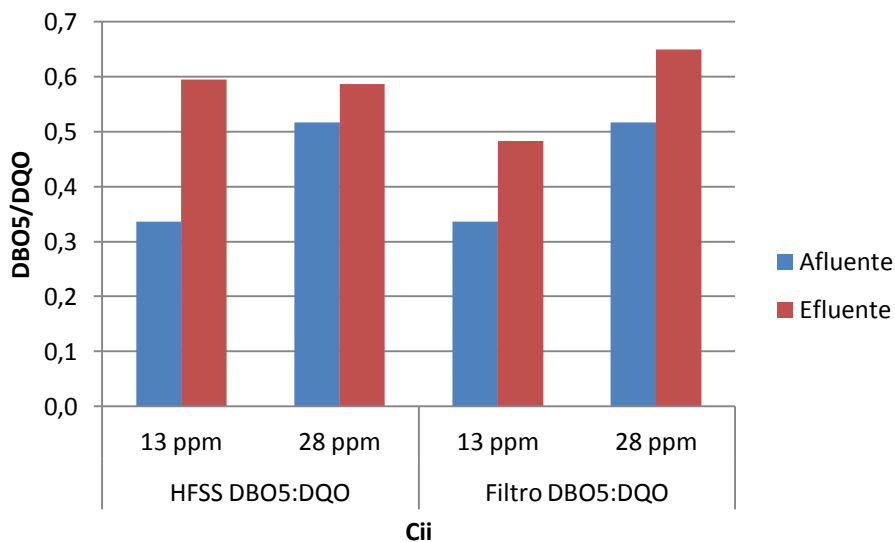


Figura 14. Relación DBO5/DQO para el proceso acoplado

Aumento de la biodegradabilidad del sistema completo

La relación de DBO_5/DQO de la mezcla, se mejoró ligeramente con el sistema acoplado respecto a lo alcanzado con el proceso Fotocatalítico (Figura 15)

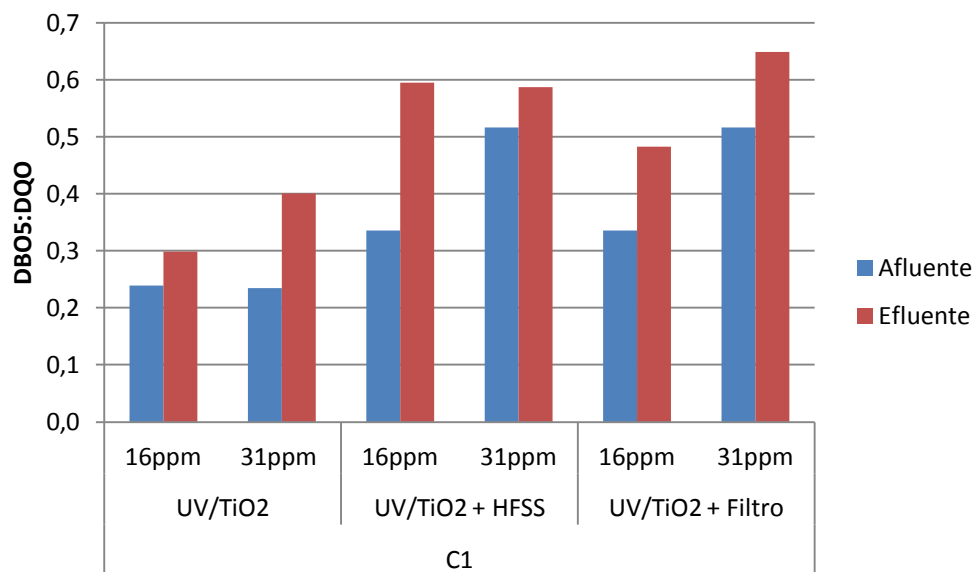


Figura 15. Aumento de la biodegradabilidad para el acople fotocatalisis-HFSS

Los valores la relación de DBO_5/DQO a medida que se pasa de del sistema fotocatalisis solar a TB, aumentado en:

- C_i del HFSS 16ppm en 35,6%, 31ppm en 35,17%.
- C_i del Filtro 16ppm en 24,30%; 31ppm en 41,40%.

Esta aumento se puede explicar por qué la presencia de microorganismos desarrollados tanto en la grava como en el agua contribuyó a la remoción más eficaz de la mezcla contaminante (Wickramanayake and Hinchee, 1998). La biodegradabilidad de sustrato no se vio afectada Tipo TB. Pero si C_{ii} . La presencia de oxígeno en la Rizósfera (para los HFSS) favoreció la remoción del efluente pretratado (Wolff et al., 1993). Los microorganismos de metabolismo aerobio presentes en las regiones aledañas a las raíces de

las plantas pudieron favorecer la descomposición de la materia orgánica remanente, mejorando de forma global la eficacia del sistema de tratamiento.

A continuación se dan los resultados de los porcentajes de remoción de las variables respuestas (COT, DQO y DBO₅) (Ver Tabla 31). Este porcentaje de remoción se calculo de acuerdo a la siguiente Ecuación 4.

$$\%Remoción = \frac{X_0 - X}{X_0} \times 100\% \quad (4)$$

Donde:

X_0 = Afluente del TB

X = Efluente de TB

Tabla 31.Resultados de los % remoción COT, DQO y DBO₅

Experimento	BLOQUE	Variable/Factor (Valor Codificado)		% Remoción Experimental COT	% Remoción Experimental DQO	% Remoción Experimental DBO ₅
		Tipo TB	C _{ii}			
1	1	-1	-1	56,541	47,137	42,857
2	1	1	-1	60,514	49,779	28,571
3	1	-1	1	55,52	33,772	12,5
4	1	1	1	67,24	41,667	37,5
5	2	-1	-1	58,588	46,804	16,667
6	2	1	-1	61,585	65,432	33,333
7	2	-1	1	60,89	29,557	11,111
8	2	1	1	60,007	39,643	33,333
9	3	-1	-1	55,284	48,910	14,286
10	3	1	-1	58,882	64,027	28,571
11	3	-1	1	58,161	33,265	20
12	3	1	1	63,683	52,840	40

7.5.5 Carbono Orgánico Total (COT)

Otra variable importante para evaluar el desempeño del TB es el porcentaje de remoción de COT (% COT), el cual indica qué porcentaje de la carga inicial del afluente se está retirando con el tratamiento biológico. Para el cálculo de este porcentaje se empleó la Ecuación 4. Análogo al diseño experimental de biodegradabilidad, se tuvieron los mismos 2 factores con dos niveles cada uno. A partir de estos resultados de la Tabla 31, se realizó un análisis de varianza Anova para determinar qué variable fue la que tuvo mayor incidencia en la variable de respuesta. (Ver Anexo 1)

De la Anexo 1 (*Tabla Anova para el diseño factorial*) se puede observar que el efecto tipo B (C_{ii}) no tienen un efecto significativo sobre el porcentaje de remoción. Sin embargo, para el efecto A (Tipo TB) sí existe una diferencia significativa porque el Valor-P es inferior a 0,05 y en este caso dio 0,0313. Esto se puede confirmar con el Anexo 2 (*Diagrama de Pareto*) para el porcentaje de remoción la interpretación hecha del *Diagrama de Pareto*.

Par confirmar que Tipo de TB presentó diferencias significativa entre las los Tipo de C_{ii} , se realizó nuevamente un análisis de varianza simple donde sólo se tomó en cuenta esta variable, tanto para el tratamiento C_{ii} de 13ppm y 28ppm. De estos análisis de varianza se observó que efectivamente sí existe diferencia estadísticamente significativa entre las medias de un nivel de Tipo de TB a otro nivel con un alfa del 0.05% Ver la Anexo 3 y Anexo 4 (*Tabla ANOVA C_{ii} 13ppm por Tipo HFSS y Tabla ANOVA C_{ii} 28 ppm por Tipo HFSS*respectivamente).

Para determinar entre cual o cuales Tipos TB presenta diferencia significativa se hizo una prueba post-Anova para ambos casos. La prueba de Tukey permite la comparación entre diferentes variables. De esta manera, se observo que para las Tipo TB existe una diferencia significativa HFSS- Filtro en el nivel C_{ii} 13 ppm; es decir que el humedal plantado con *Heliconia psittacorum* sí incide en la remoción de COT, como se muestra en la Anexo 5 (*Tabla de Pruebas de Múltiple Rangos para C_{ii} 13ppm por Tipo HFSS*).

Los resultados de los cálculos del porcentaje de remoción de COT para los valores promedio de COT de las Tabla 23, Tabla 24, Tabla 25 y Tabla 26, se muestran en la siguiente Tabla. **Tabla 32**

Tabla 32. Porcentaje remoción de COT en cada sistema

Sistema APF $C_{ii}(\text{ppm})$	% COT (HFSS)	% COT (Filtro)
13	60.327	56.804
28	63.643	58.191

Esto nos permite apreciar que el HFSS plantado con *Heliconia psittacorum* tiene un desempeño ligeramente mejor que el Filtro en la remoción de materia orgánica. Esto, como ya se había mencionado, se justifica por la presencia de oxígeno en la rizósfera de las heliconias que favorece la remoción del efluente pretratado por parte de los microorganismos de metabolismo aerobio (Wolff et al., 1993), resultando en una mayor eficacia del sistema de tratamiento frente al que TB Filtro que carece de planta.

Sin embargo, el buen desempeño de ambos TB (sin desconocer la leve superioridad que se tiene con el HFSS gracias a las *Heliconia psittacorum*) se debe principalmente a la presencia de microorganismos desarrollados tanto en la grava como en el agua que contribuyeron a la remoción eficaz de COT (superior al 55%) en la mezcla contaminante (Wickramanayake and Hinclee, 1998).

Remoción de TOC obtenida con el acople del Reactor CPCsolar – TB

En la Figura 16 se observa que se mejoró ligeramente con el sistema acoplado respecto a lo alcanzado con el proceso Fotocatalítico. Los valores de remoción aumentaron a medida que se pasa de del sistema fotocátalisis solar a HFSS, aumentado en 38% en HFSS y 34% Filtro, como era de esperarse

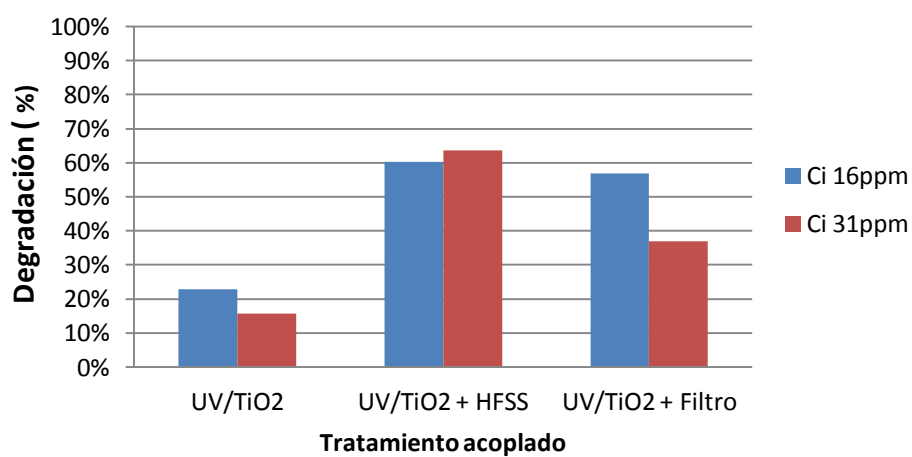


Figura 16. Remoción de COT para acople fotocátalisis-TB

7.5.6 Remoción fotocatalítica de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

En la Figura 17 se observa el promedio del porcentaje de remoción en el efluente tratado con los dos sistemas fotocátalisis solar calculado con la Ecuación 4.

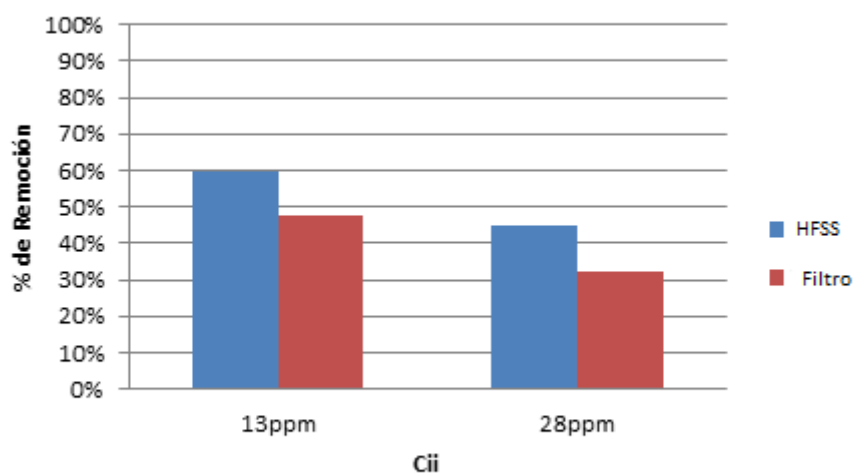


Figura 17. Remoción fotocatalítica de DQO.

De acuerdo al diseño experimental propuesto, y los resultados obtenidos para los porcentajes de Remoción de DQO en las mezclas tratadas se observan en Tabla 31.

Con estos resultados, se realizó el análisis estadístico (Anova). En el Anexo 6 (*Tabla Anova para el diseño factorial*) del se muestra los resultados obtenidos.

Del Anexo 6 se puede observar tienen un efecto A (Tipo TB) tiene una efecto significativa para un Valor-P dio 0,0072 y efecto B (C_{ii}) 0,0026 entonces tienen efectos en la variable de respuesta porque el Valor-P es inferior a 0,05. Esto se puede confirmar con Anexo 7 (*Diagrama de Pareto*) para el porcentaje de remoción.

Con la interpretación hecha del Anexo 7 se puede decir que con un nivel de significancia del 95% se observo que en al menos uno Tipos de TB (HFSS y Filtro) presenta una diferencia significativa con los niveles de C_{ii} .

Par confirmar que tipo de TB presentó diferencias significativa entre las los Tipo de C_{ii} , se realizó nuevamente un análisis de varianza simple donde sólo se tomó en cuenta esta variable, tanto para el tratamiento C_{ii} de 13ppm y 28ppm. De estos análisis de varianza se observo que efectivamente sí existe diferencia estadísticamente significativa entre las medias de un nivel de Tipo de TB a otro nivel con un alfa del 0.05%. Ver Anexo 8 y 9 (*Tabla Anova C_{ii} 13ppm por Tipo TB y Tabla Anova C_{ii} 28 ppm por Tipo TB* respectivamente).

Para determinar entre cual o cuales Tipos HFSS presenta diferencia significativa se volvió hacer la prueba de Tukey y de esta manera, se observo que para las Tipo TB existe una diferencia significativa HFSS- Filtro en el nivel C_{ii} 28 ppm con respecto de C_{ii} de 13 ppm, es decir que al HFSS plantado con *Heliconia psittacorum* si incide en la remoción de DQO. Ver Anexo 10

Remoción de DQO con el acople Reactor CPC fotocatalítico solar – HFSS

El porcentaje de degradación DQO, se mejoró ligeramente con el sistema acoplado respecto a lo alcanzado con el proceso Fotocatalítico (Figura 18).

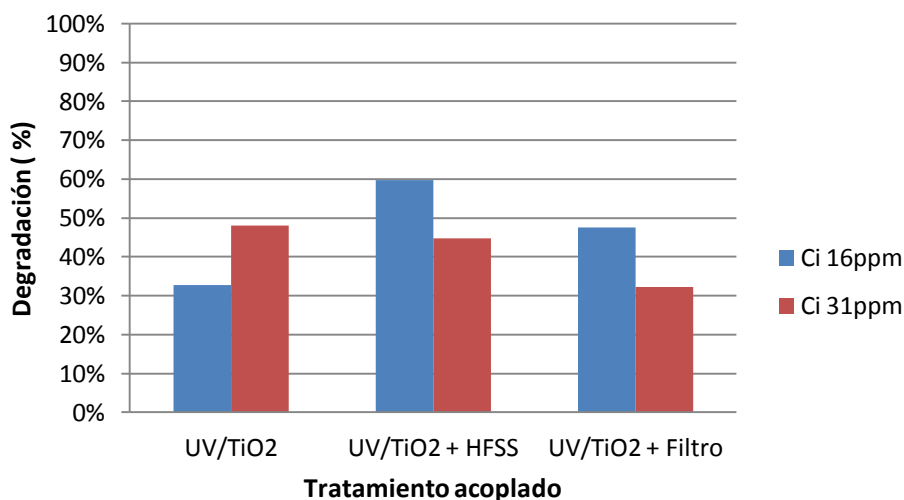


Figura 18. Remoción de DQO para acople fotocátalisis-TB

Con el Anexo 10 prueba de Tukey (*Pruebas de Múltiple Rangos para Cii 28 ppm por Tipo TB*) y Figura 18 se puede expresar que el HFSS tiene una mayor capacidad de remoción, probablemente se debe al metabolismo de los macro y microorganismos heterótrofos aerobios y anaerobios, utilizando los compuestos orgánicos del agua para la producción de biomasa, aunque en el sistema también se generan reacciones químicas, principalmente de óxido-reducción (Kadlec et al., 2000). Otro parámetro importante que afecta la remoción de DQO es el posible aporte de oxígeno por las raíces de las plantas a la rizósfera. La

absorción de materia orgánica por las plantas es insignificante comparada con la remoción biológica.

7.3.5.3 Remoción de la Demanda Biológica de Oxígeno DBO₅ obtenida con los tratamientos biológicos

En la Figura 19 se observa el promedio de porcentaje remoción del efluente tratado con los dos tratamientos biológicos. De acuerdo al diseño experimental propuesto, los resultados obtenidos para los porcentajes de degradación del sustrato a tratar se observan en Tabla 31.

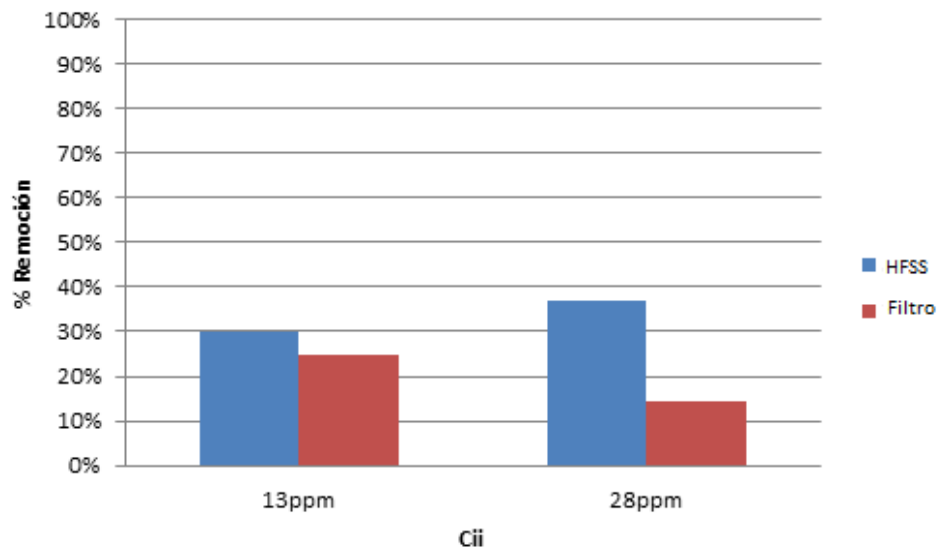


Figura 19.Resultados de la Remoción de DBO5 con el TB

Con los resultados obtenidos (Tabla 31), se realizó el análisis estadístico (Anova). Ver Anexo 11 (*Tabla Anova para el diseño factorial*) semuestra estos resultados.

Del Anexos 11 se puede observar que el C_{ii} , para el efecto A el Valor-P arrojó 0,0367 de (Tipo TB) tienen efectos en la variable de respuesta porque el Valor-P es menor que 0,05. Esto se puede confirmar con el *Diagrama de Pareto* para el porcentaje de remoción. Ver Anexo 12 (*Diagrama de Pareto*).

Con la interpretación hecha del *diagrama de Pareto* se puede decir que con un nivel de significancia del 95% se concluyó que en al menos uno Tipos de TB (HFSS y Filtro) presenta una diferencia significativa con los niveles de C_{ii} .

Par confirmar que Tipo de TB presentó diferencias significativa entre las los Tipo de C_{ii} , se realizó nuevamente un análisis de varianza simple donde sólo se tomó en cuenta esta variable, tanto para el tratamiento C_{ii} de 13ppm y 28ppm. De estos análisis de varianza se observó que efectivamente sí existe diferencia estadísticamente significativa entre las medias de un nivel de Tipo de TB a otro nivel con un alfa del 0,05%. Ver Anexos 13 y 14 (*Tabla Anova DBO₅ C_{ii} 13ppm por Tipo TB* y *Tabla ANOVA DBO₅ C_{ii} 28ppm por Tipo TB respetivamete*).

Para determinar entre cual o cuales Tipos TB presenta diferencia significativa se volvió hacer la prueba de Tukey y de esta manera, se observó que para las Tipo TB existe una diferencia significativa HFSS- Filtro en el nivel C_{ii} 28 ppm con respecto de C_{ii} de 13 ppm,

es decir que al humedales plantado con *Heliconia psittacorum* si incide en la remoción de DBO₅. Ver Anexo 15.

Remoción de DBO₅ obtenida con el acople Reactor CPC fotocatalítico solar – TB.

En la Figura 20 se confirma que TB-HFSS tiene mayores eficiencias que el TB-Filtro.

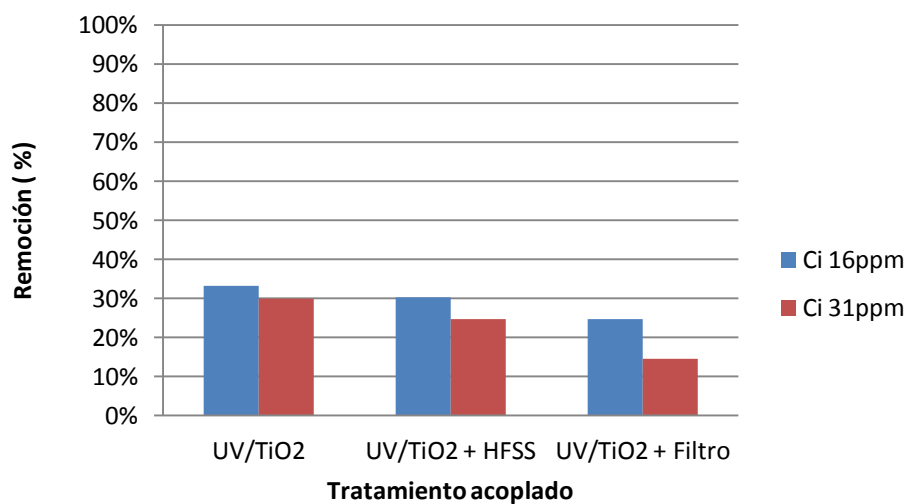


Figura 20. Remoción de DBO₅ para acople fotocátalisis-TB

En la Figura 21 se ratifica que el tratamiento biológico HFSS (plantado con *Heliconia psittacorum*) tiene mayores eficiencias que el tratamiento biológico Filtro que carece de heliconia porque en todas las variables de respuesta tiene mayores eficiencias y también se confirma en el Anexo 16.

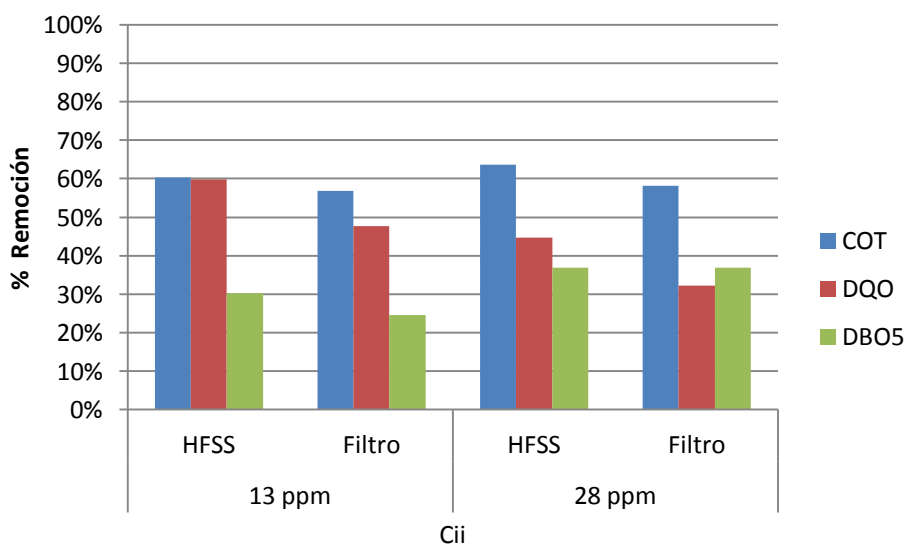


Figura 21. Remoción de COT, DBO5 y DQO con sistema fotocatalítico acoplado a los TB.

En los resultados de la eficiencia del sistema acoplado (Anexo 16) se puede ver la alta eficiencia del acople entre fotocátalisis solar y TB; esta eficiencia se mantuvo por encima en 50% a excepción de la DBO₅. No debemos olvidar que estas clases de aguas son recalcitrantes y tóxicas, también se puede explicar en los intermediarios que se pueden formar en la parte de fotocátalisis que pueden ser tóxicos para los microorganismos, pero en todos hubo mayor eficiencia en el HFSS con respecto al Filtro. De esta forma, los humedales de flujo

subsuperficial son sistemas de tratamiento que pueden acoplarse exitosamente a reactores Fotocatalítico solares. Y se reafirman estos resultados con la información de la *Espectrometría ultravioleta-visible (Espectro UV)* del Anexo 17.

7 CONCLUSIONES

- El sistema acoplado de un reactor fotocatalítico solar heterogéneo, con TiO_2 como catalizador tipo CPC y un sistema de HFSS pudo tratar satisfactoriamente una mezcla de tres pesticidas comerciales (diurón, 2,4-D y ametrina) usados en la agroindustria, teniendo como beneficio más significativo el aumento de la del efluente
- El aumento de la relación de biodegradabilidad DBO_5/DQO estuvo mayormente influenciado por la cantidad de radiación UV que recibió el sistema en su etapa Fotocatalítica. Esto se debe a que la transformación química de los compuestos presentes en la mezcla contaminante debido a la oxidación Fotocatalítica no es selectiva, además de romper enlaces con mayor facilidad y generar compuestos de estructuras más simples.
- La concentración del afluente pre-tratado fotocatalíticamente (APF) en la corriente alimentada a los tratamientos biológicos ni el tipo de tipo de tratamiento biológico tuvieron una incidencia significativa en la reducción de COT. Este resultado obtenido en los ensayos preliminares evidencian la alta aclimatación e los microorganismo y la alta robustez de los humedales artificiales como sistemas de tratamiento. Por otro lado, proporcionaron claros indicios de que el APF poseía un cierto grado de biodegradabilidad producto de la transformación química de los pesticidas debido a la oxidación no selectiva de la fotocatálisis.

- La concentración inicial de la mezcla de pesticidas incidió negativamente en la remoción de COT, DQO y DBO₅. Esto debido a que la fotocatálisis se desempeña mejor a concentraciones más bajas, y la consecuencia esperada es que se reduzca la eficacia del sistema acoplado también.
- La presencia de plantas tuvo una incidencia positiva en la reducción de la DBO₅ debido a que, probablemente, los microorganismos de la rizósfera ayudaron a degradar biológicamente la materia orgánica presente en el efluente. Esto es una evidencia que refuerza el hecho de que la fotocatálisis aumentó la biodegradabilidad del efluente tratado, tal como se observó en los ensayos preliminares.

9. RECOMENDACIONES

- Realizar un seguimiento más selectivo como HPLC para cuantificar cada uno de los pesticidas y otros parámetros que sirvan para cualificar con el fin de determinar los intermediarios que se forman.
- Evaluar diferentes formas de biodegradabilidad del ARA como el test denominado de Zahn-Wellens (Z-W).
- Evaluar la toxicidad de los efluentes del sistema fotocatalítico.

10. BIBLIOGRAFÍA

Agricultura, Ministerio de, 1984. Decreto 1594 de 1984. Artículo 72.

Agudelo, R. M., Peñuela, G., Aguirre, N. J., Morató, J. & Jaramillo, M. L., 2010. Simultaneous removal of chlorpyrifos and dissolved organic carbon using horizontal sub-surface flow pilot wetlands. *Ecological Engineering*, 36, pp. 1401-1408.

AL Momani, F., 2007. Degradation of cyanobacteria anatoxin-a by advanced oxidation processes. *Separation and Purification Technology*, 57, pp. 85-93.

Amat, A. M., García-Ripoll, A., Vicente, R. & Soler, J. 2008. Detoxificación de aguas residuales que contienen plaguicidas mediante fotocátalisis solar. En: *Memoria de resumen del I Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos*. Ed. Castellón.

ANDI & Ministerio del Medio Ambiente, 2003. *Cámara de la Industria para la Protección de Cultivo y Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial*. Guía Ambientales para el Subsector de Plaguicidas. Bogotá. Ed. Produmedios, pp.103.

Arango-Gartiner AM., 2007. Biosistema integral de tratamiento de aguas residuales domésticas. Diseño, construcción y evaluación. Tesis de Maestría en Desarrollo Sostenible y Medio Ambiente. Universidad de Manizales, pp. 118.

Araña, J., Garriga I. Cabo, C., Fernández Rodríguez, C., Herrera Melián, J. A., Ortega Méndez, J. A., Doña Rodríguez, J. M. & Pérez Peña, J., 2008. Combining TiO₂-photocatalysis and wetland reactors for the efficient treatment of pesticides. *Chemosphere*, 71, pp. 788-794.

ASOCAÑA. 2010. *Informes técnicos de reporte anual*. Cali: Asociación de Cultivadores de Caña de Azúcar de Colombia, pp. 102.

Ayaz, S. C., 2008. Post-treatment and reuse of tertiary treated wastewater by constructed wetlands. *Desalination*, 226, pp. 249-255.

Ballesteros Martín, M. M., Sánchez Pérez, J. A., Casas López, J. L., Oller, I. & Malato Rodríguez, S., 2009. Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation. *WaterResearch*, 43, pp. 653-660.

Becerra D., Barba L.E. & Gutiérrez H.M., 2008. Alternativas de tratamiento biológico de plaguicidas usados en caña de azúcar para el acople con sistemas fotocatalíticos. *Revista EIDENAR*. 8, pp.4-12.

Brix, H., 1997. Do macrophytes play a role in constructed treatment wetlands? *WaterScience and Technology*, 35, pp. 11-18.

Burger, M. & Fernández, S., 2004. Exposición al herbicida glifosato: aspectos clínicos toxicológicos. *RevMed Uruguay*, 20, pp. 202-207.

Cárdenas León, J. A., 2005. Capítulo 14. Agroquímicos. En: *Proyecto Fluoreciencia - Química Ambiental. Facultad de Medio Ambiente y Recursos Naturales*. Ed. Universidad Distrital, Bogotá – Colombia. pp. 15.

Carrillo A, Puente E, Castellano T. & Bashan Y., 1998. Curso taller Aplicaciones biotecnológicas de ecología microbiana. En: *Manual de Laboratorio. Énfasis en aplicaciones ambientales*. Ed. Pontificia Universidad Javeriana y Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste, México., pp. 51.

CICLOPLAST, 2004. *Fichas técnicas CICOPLAFAST*, pp.5

Cifuentes, O., Campaña, H. & Kotik, D., 2005. *Aguas Residuales y Tratamiento de Efluentes Cloacales Anexo IX*.

Colina-Márquez, J., 2010. Aplicabilidad de la fotocatálisis como alternativa complementaria para un sistema de desinfección natural y para la remoción de pesticidas en efluentes residuales. Tesis de Doctorado en Ingeniería. Universidad del Valle, pp. 114

Crites R., Tchobanoglous G., 2000. *Sistemas de manejo de aguas residuales para núcleos pequeños y descentralizados*. Volumen 1. Ed. Mc Graw Hill, pp. 1108

Delgadillo O., Camacho A., Pérez L. F. & Andrade M., 2010. *Depuración de aguas residuales por medio de humedales artificiales*. Ed. Centro Andino para la Gestión y el Uso del Agua (Centro AGUA), pp. 99.

Domènech, X., Jardim, W. F. & Litter, M. I., 2001. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En: *Eliminación de contaminantes por catálisis heterogénea*, CYTED, pp. 56-68.

Dusek J., Picek T. & Cozkovo H., 2008.Redox potential dynamics in a horizontal subsurface flow constructed wetland for wastewater treatment: Diel, seasonal and spatial fluctuations. *Ecological Engineering*, 34, pp. 223-232.

Farré M. J., Maldonado M. I., Gernjak W., Oller I., Malato S., Domènech, X. & Peral J., 2008.Coupled solar photo-Fenton and biological treatment for the degradation of diuron and linuron herbicides at pilot scale.*Chemosphere*, 72, pp. 622-629.

Fernández-González J., 2001. Manual sobre Fitodepuración. Filtros de Macrófitas en Flotación. Capítulo 6. En: *Humedales artificiales para depuración*, pp. 45-78

Fernández-Rodríguez C., 2007. Tratamientos de depuración de aguas residuales contaminadas con pesticidas. *Vector plus*, 29, pp. 78-87.

García A. D. & Jordá-Pardo J. F., 1998. El control integral de la vegetación en las infraestructuras ferroviarias. *STOL*, pp. 129-138.

García-Botero T. & Rodríguez-Susa M., 2005. Diseño, construcción y evaluación preliminar de un humedal de flujo subsuperficial. *ICYA Universidad de los Andes*, 2005-039, pp. 11.

García-Serrano J. & Corzo Hernández A. 2008. Depuración con Humedales Construidos. En: *Guía Práctica de Diseño, Construcción y Explotación de Sistemas de Humedales de Flujo Subsuperficial*, pp. 98.

González-Márquez R., García F. E., Becerril-Herrera M., Ramos J. & Vidal-Taboada M., 2007. Humedales artificiales una alternativa en la fitodepuración de aguas residuales. VI Congreso Internacional y XII Nacional de Ciencias Ambientales, pp. 345 – 257.

Grela, M. A., Loeb, B., Restrepo, G. M., Lagorio, M. G. & San Román, E. 2001. Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos. *Eliminación de Contaminantes por Catálisis Heterogénea, CYTED*, pp. 34-45.

Kadlec R. H., Knight R. L., Vymazal J., Brix H., Cooper P. & Haberl, R., 2000. Constructed wetlands for pollution control. *International Water Association*, pp. 77-90

Kaseva M. E., 2004. Performance of a sub-surface flow constructed wetland in polishing pre-treated wastewater—a tropical case study. *Water Research*, 38, pp. 681-687.

Karam M., Ramírez G., Montes L. & Galván J., 2004. Plaguicidas y salud de la población. *Ciencia ergo sum*, pp. 246-254.

Keifer M. & Mahurin R., 1997. Chronic neurologic effects of pesticide overexposure. *Occupational medicine*, 12, pp. 291.

Kouki S., M'hiri F., Saidi N., Belaïd S. & Hassen A., 2009. Performances of a constructed wetland treating domestic wastewaters during a macrophytes life cycle. *Desalination*, 248, pp. 131-146.

Lapertot M., Ebrahimi S., Dazio S., Rubinelli A. & Pulgarin C., 2007. Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186, pp. 34-40.

Lee C. Y., Lee C. C., Lee F. Y., Tseng S. K. & Liao C. J., 2004. Performance of subsurface flow constructed wetland taking pretreated swine effluent under heavy loads. *Bioresource Technology*, 92, 173-179.

López-Mancisidor P., 2008. Ecological impact of repeated applications of chlorpyrifos on zooplankton community in mesocosms under Mediterranean conditions. *Ecotoxicology*, 17, pp. 811-825.

López C.P., 2002. Estadística práctica con STATGRAPHICS®. Ed. Pearson Educación. pp. 712.

Malato-Rodriguez S., 2001. Procedimientos para la evaluación de la degradación de contaminantes en agua mediante TAOs. *Solar SafeWater*, pp. 51-62.

Malato-Rodriguez S., Blanco-Gálvez J., Estrada-Gasca C. & Bandala E., 2001. Degradación de plaguicidas. En: *Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, CYTED, pp. 269-281.

Malato-Rodriguez S., Blanco J., Cáceres J., Fernández-Alba A., Agüera A. & Rodríguez A., 2002. Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy. *Catalysis Today*, 76, pp. 209-220.

Malato-Rodriguez S., Blanco J., Richter C., Milow B. & Maldonado M., 1999. Pre-industrial experience in solar photocatalytic mineralization of real wastewaters. Application to pesticide container recycling. *Water Science and Technology*, 40, 123-130.

Mariano S. C., 2004. Depuración de las aguas residuales por tecnologías ecológicas de bajo costo. Ed. Mundi-Prensa Libros, S.A., pp. 464.

Marroquín C., Cantero G., Martínez L. & Vicario N., 2008. Control sanitario de establecimientos y servicios plaguicidas. En: *Cartera de Actividades Farmacéuticas. Salud Pública. Extremadura*, pp. 77-89

Mathur V., John P. J., Soni I. & Bhatnagar P., 2008. Blood Levels of Organochlorine Pesticide Residues and Risk of Reproductive Tract Cancer Among Women from Jaipur, India. In: *Hormonal Carcinogenesis V*. Ed. Springer, pp. 434-543.

Milne, G. 1995. *CRC Handbook of Pesticides*, CRC. 402 p.

Montgomery D., Runger G., 2003. *Applied statistics and probability for engineers*. 3^a ed. John Wiley & Sons, Inc., pp. 976.

Olivera-Bravo S. & Rodríguez-Ithurralde D., 2002. Pesticidas, Salud y Ambiente. . Publicación especial. Laboratorio de Neurociencia Molecular (PEDECIBA). Departamento de Neuromiología, Instituto Clemente estable Uruguay. Sitio URL: <http://iibce.edu.uy>

Olivera-Bravo S. & Rodríguez D., 2000. Pesticidas, salud y ambiente, Laboratorio de Neurociencia Molecular (PEDECIBA). Departamento de Neuromiología: Instituto Clemente Estable. Sitio URL: <http://iibce.edu.uy>

Papanastasiou A. & Maier W., 1982. Kinetics of biodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetate in the presence of glucose. *Biotechnology and Bioengineering*, 24, pp. 2001-2011.

Pulgarin C., Invernizzi M., Parra S., Sarria V., Polania R. & Péringer P., 1999. Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants. *Catalysis Today*, 54, pp. 341-352.

Simone S., Jakomin L., Murias M. & Pertusi L. 2005. Desarrollo de niveles guía nacional de calidad de agua ambiente correspondientes a clorpirifos. República Argentina, *Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación*. 19 pp. Sitio URL: <http://www.pnuma.org/agua-miaac/CODIA%20CALIDAD%20DE%20LAS%20AGUAS/MATERIAL%20ADICIONAL/PONENCIAS/PONENTES/Tema%205%20Niveles%20Guias%20Calidad%20de%20Aguas/NIVELES%20GUIA/4%20-%20Desarrollos/clorpirifos.pdf>

Rivera-Méndez W., 2002. Control de calidad en el proceso de producción de hongos entomopatógenos y antagonistas mediante fermentación en sustrato sólido. Trabajo de grado Instituto Tecnológico de Costa Rica. Escuela de Ingeniería Electrónica.

Rodríguez S., Gálvez J., Gasca C. & Bandala E., 2004. Degradación de Plaguicidas. Editorial Ciemat pp. 269-284.

Salas W., Chicaiza L., Colina-Márquez J., Machuca F., 2009. Evaluación de un sistema fotocatalítico solar heterogéneo acoplado a un sistema biológico para el tratamiento de aguas contaminadas con una mezcla de pesticidas comerciales. En: *Agua 2009. La gestión integrada del recurso hídrico frente al cambio climático*, pp. 76-84

Sarria V., Parra S., Invernizzi M., Peringer P., & Pulgarin C., 2001. Photochemical-biological treatment of a real industrial biorecalcitrant wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone, London, ROYAUME-UNI, IWA Publishing.

Sever L. E., Arbuckle T. E. & Sweeney A., 1997. Reproductive and developmental effects of occupational pesticide exposure: The epidemiologic evidence. *Occupational medicine (Philadelphia, Pa.)*, 12, pp. 305.

Stottmeister U., Wießner A., Kusch P., Kappelmeyer U., Kästner M., Bedersk, O., Müller R. A. & Moormann H., 2003. Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment. *Biotechnology Advances*, 22, pp. 93-117.

Uribe M., Restrepo H., Torres C. & Patiño, R., 2006. Determinación de la exposición a glifosato y otros plaguicidas y evaluación del daño en el ADN en trabajadores que laboran en cultivos de caña de azúcar en el Valle del Cauca. *Revista MEDICINA*, 28, pp.72.

Verhoeven, J. &Meuleman, A. 1999. Wetlands for wastewater treatment: Opportunities and limitations. *Ecological Engineering*, 12, pp. 5-12.

Vidya-Lakshmi C., Kumar M. &Khanna S., 2009.Biodegradation of Chlorpyrifos in Soil by Enriched Cultures.*Current Microbiology*, 58, pp. 35-38.

Vymazal J. &Kröpfelová L., 2008.Types of constructed wetlands for wastewater treatment. In: *Wastewater treatment in constructed wetlands with horizontal sub-surface flow*,14.

Wickramanayake G. &Hinchee R., 1998.Designing and applying treatment technologies: Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds. *Battelle Press*, pp.366.

Wolff M., Toniolo P., Lee E., Rivera M, &Dubin N., 1993. Blood levels of organochlorine residues and risk of breast cancer. *Journal of the National Cancer Institute*, 85 (8) pp. 648-52.

Water and Sanitation Program - WSP; Banco Mundial, 2006. Agencia Suiza para la Cooperación y el Desarrollo - COSUDE; .Cooperación Austriaca para el Desarrollo..*Biofiltro: una opción sostenible para el tratamiento de aguas residuales en pequeñas localidades*. Tegucigalpa; WSP, pp. 32.

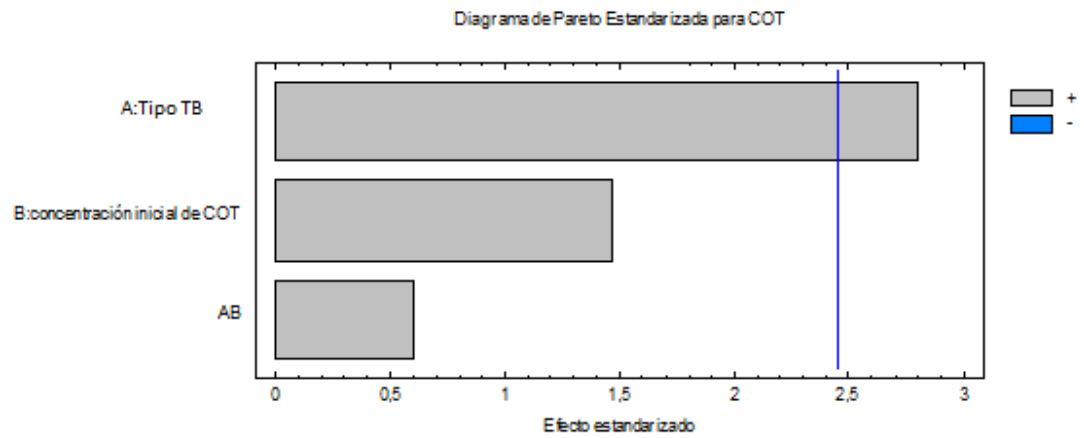
Zahm S. H., Ward M. H. & Blair A., 1997. Pesticides and cancer. *Occupational medicine (Philadelphia, Pa.)*, 12, pp. 269.

ANEXOS

Anexo 1. Tabla Anova para el Diseño Factorial del COT

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tipo TB	60,4219	1	60,4219	7,82	0,0313
B:C _{ii}	16,584	1	16,584	2,15	0,1933
AB	2,79464	1	2,79464	0,36	0,5696
bloques	3,47139	2	1,73569	0,22	0,8053
Error total	46,3766	6	7,72944		

Anexo 2. Diagrama de Pareto del COT.



Anexo 3.Tabla Anova Cii 13ppm por Tipo TB del COT.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	18,6138	1	18,6138	8,03	0,0471
Intra grupos	9,26778	4	2,31695		
Total (Corr.)	27,8816	5			

Anexo 4.Tabla Anova Cii 28 ppm por Tipo TB del COT.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	44,6028	1	44,6028	4,4	0,104
Intra grupos	40,5802	4	10,1451		
Total (Corr.)	85,1831	5			

Anexo 5. Tabla de Pruebas de Múltiple Rangos para Cii 13ppm por Tipo TB del COT

Método: 95,0 porcentaje Tukey HSD

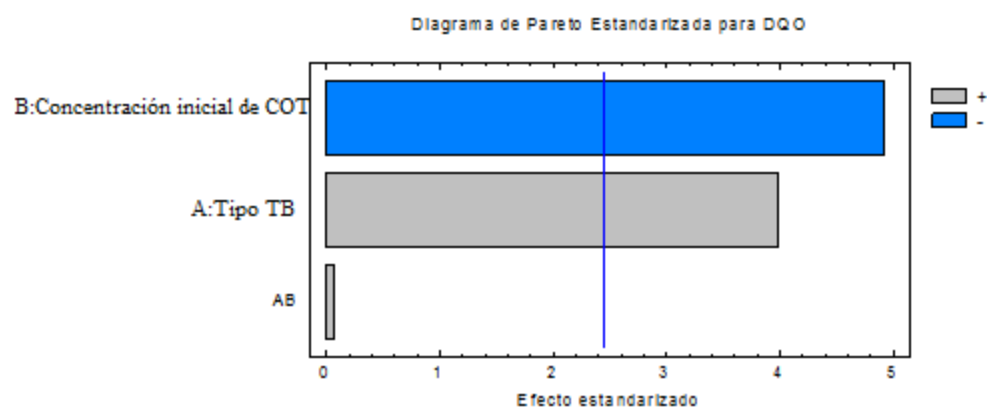
Tipo HFSS	Casos	Media	Grupos Homogéneos
Filtro	3	56,8043	X
HFSS	3	60,327	X
Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
HFSS - Filtro	*	3,52267	3,45066

* indica una diferencia significativa.

Anexo 6. Tabla Anova para el diseño factorial DQO

.Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tipo TB	455,631	1	455,631	15,88	0,0072
B:C _{ii}	695,326	1	695,326	24,24	0,0026
AB	0,11388	1	0,11388	0	0,9518
bloques	92,0526	2	46,0263	1,6	0,2766
Error total	172,131	6	28,6885		
Total (corr.)	1415,25	11			

Anexo 7. Diagrama de Pareto DQO



Anexo 8. Tabla Anova Cii 13ppm por Tipo TB DQO.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	220,669	1	220,669	5,79	0,0739
Intra grupos	152,562	4	38,1405		
Total (Corr.)	373,231	5			

Anexo 9.Tabla Anova Cii 28 ppm por Tipo TB DQO.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	235,076	1	235,076	8,42	0,044
Intra grupos	111,622	4	27,9055		
Total (Corr.)	346,697	5			

Anexo 10. Pruebas de Múltiple Rangos para Cii 28 ppm por Tipo TB DQO.

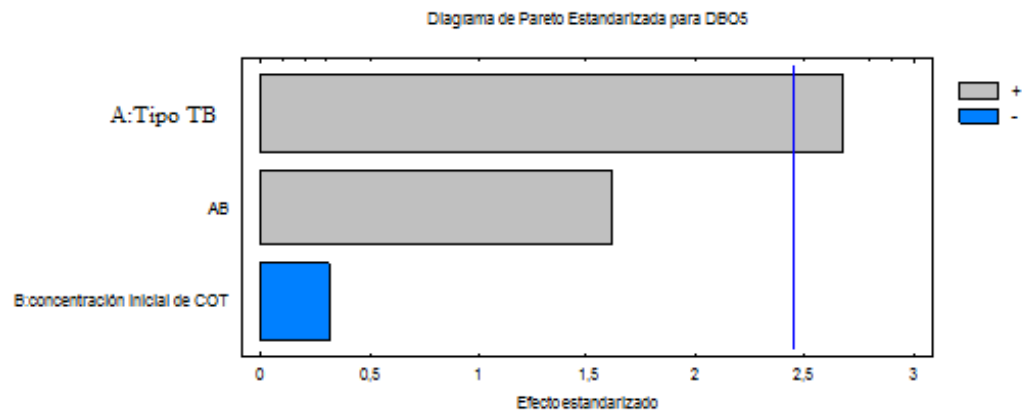
Método: 95,0 porcentaje Tukey HSD			
Tipo HFSS	Casos	Media	Grupos Homogéneos
Filtro	3	32,198	X
HFSS	3	44,7167	X
Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
HFSS –			
Filtro	*	12,5187	11,9754

* indica una diferencia significativa.

Anexo 11. Tabla Anova para el diseño factorial (DBO₅)

Fuente	Suma de	Gl	Cuadrado	Razón-F	Valor-P
	Cuadrados		Medio		
A:Tipo TB	586,419	1	586,419	7,17	0,0367
B:C _{ii}	8,07044	1	8,07044	0,1	0,7641
AB	213,001	1	213,001	2,6	0,1577
bloques	95,3164	2	47,6582	0,58	0,5872
Error total	490,849	6	81,8082		
Total (corr.)	1393,66	11			

Anexo 12. Diagrama de Pareto (DBO₅).



Anexo 13. Tabla Anova DBO₅ Cii 13ppm por Tipo TB

Fuente	Suma de	Gl	Cuadrado	Razón-F	Valor-P
	Cuadrados		Medio		
Entre grupos	46,287	1	46,287	0,36	0,5821
Intra grupos	517,747	4	129,437		
Total (Corr.)	564,034	5			

Anexo 14. Tabla Anova DBO5 Cii 28pmm por Tipo TB.

Fuente	Suma de	Gl	Cuadrado	Razón-F	Valor-P
	Cuadrados		Medio		
Entre grupos	753,133	1	753,133	44,03	0,0027
Intra grupos	68,4188	4	17,1047		
Total (Corr.)	821,552	5			

Anexo 15.Pruebas de Múltiple Rangos para Cii 28 ppm por Tipo TB (DBO5).

Método: 95,0 porcentaje Tukey HSD

Tipo HFSS	Casos	Media	Grupos Homogéneos
Filtro	3	14,537	X
HFSS	3	36,9443	X
Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
HFSS - Filtro	*	22,4073	9,37567

* indica una diferencia significativa.

Anexo 16. Eficiencia del Sistema Acoplado.

Carbono Orgánico Total (COT).

Reactor CPC fotocatalítico solar – HFSS (C_i 16ppm) COT

COT		
Afluente	Efluente	%
16,380ppm	4,994ppm	69,514

Reactor CPC fotocatalítico solar – HFSS (C_i 31ppm) COT

COT		
Afluente	Efluente	%
31,340ppm	10,035	67,982

Reactor CPC fotocatalítico solar – Filtro (C_i 16ppm) COT

COT		
Afluente	Efluente	%
12,587ppm	5,439ppm	56,790

Reactor CPC fotocatalítico solar – Filtro (C_i 31ppm) COT

COT		
Afluente	Efluente	%
27,630ppm	11,560ppm	58,161

Demanda Química de Oxígeno (DQO).

Reactor CPC fotocatalítico solar – HFSS (C_i 16ppm) DQO

DQO		
Afluente	Efluente	%
148,212mg/L	40,002 mg/L	73,010

Reactor CPC fotocatalítico solar – HFSS (C_i 31ppm) DQO

DQO		
Afluente	Efluente	%
167,845 mg/L	47,988 mg/L	71,409

Reactor CPC fotocatalítico solar – Filtro (C_i 16ppm) DQO

DQO		
Afluente	Efluente	%
148,212 mg/L	52,006 mg/L	64,911

Reactor CPC fotocatalítico solar – Filtro (C_i 31ppm) DQO

DQO		
Afluente	Efluente	%
167,845 mg/L	59,020 mg/L	64,836

Demanda Biológica de Oxígeno (DBO₅).

Reactor CPC fotocatalítico solar – HFSS (C_i 16ppm) DBO₅

DBO ₅		
Afluente	Efluente	%
35,000mg/L	23,333 mg/L	33,333

Reactor CPC fotocatalítico solar – HFSS (C_i 31ppm) DBO₅

DBO ₅		
Afluente	Efluente	%
50,000 mg/L	28,333 mg/L	43,333

Reactor CPC fotocatalítico solar – Filtro (C_i 16ppm) DBO₅

DBO ₅		
Afluente	Efluente	%
35,000 mg/L	25,000 mg/L	28,571

Reactor CPC fotocatalítico solar – Filtro (C_i 31ppm) DBO₅

DBO ₅		
Afluente	Efluente	%
50,000 mg/L	38,333 mg/L	23,333

Anexo 17. Espectrometría Ultravioleta-Visible (ESPECTRO UV)

Mediante un espectrofotómetro UV se analizaron muestras del sistema de agua residual agroindustrial (ARA) en diferentes etapas del tratamiento acoplado de fotocátalisis y humedales artificiales. Las etapas en las cuales se analizaron las muestras han sido codificadas en las figuras 21 a 26 como se enuncia a continuación:

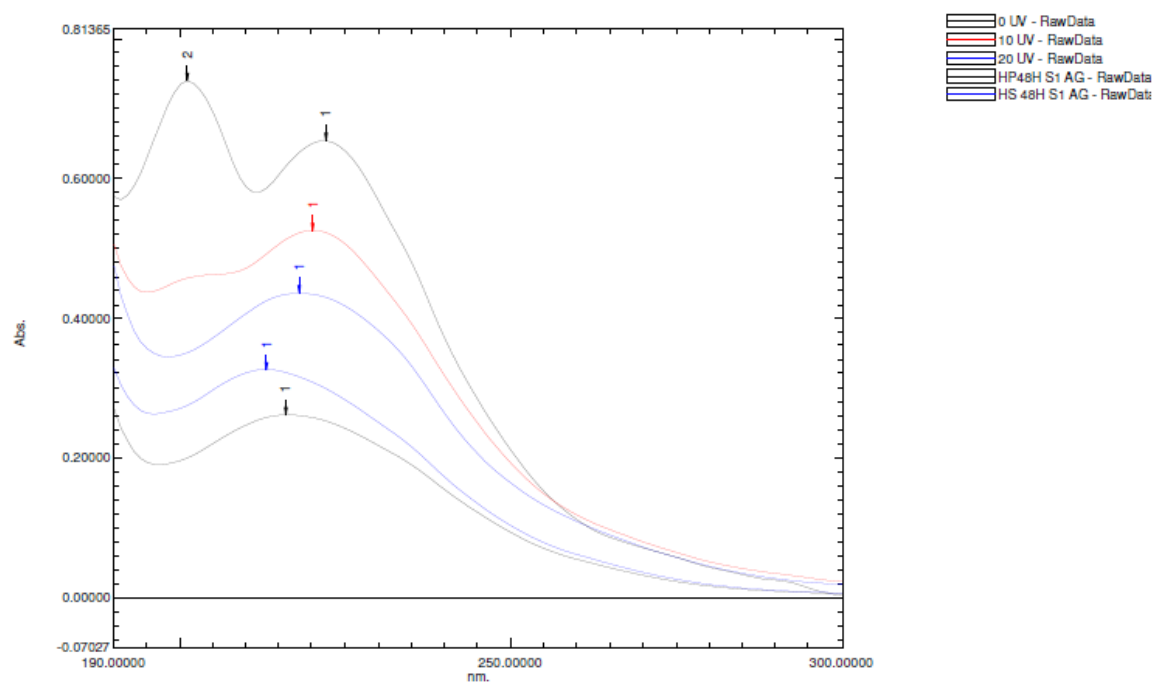
ARA sin tratamiento: 0UV

ARA durante el tratamiento fotocatalítico: 10UV

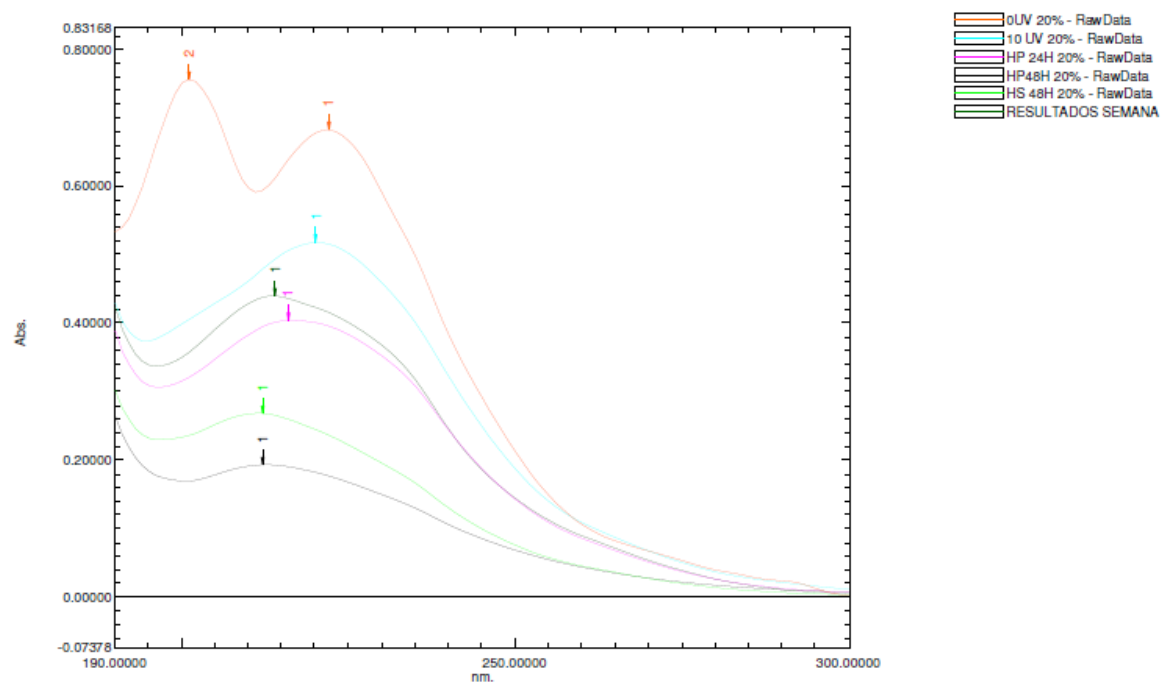
Efluente de fotocátalisis: 20 UV

Efluente del humedal con planta: HP ó HFSS 48H

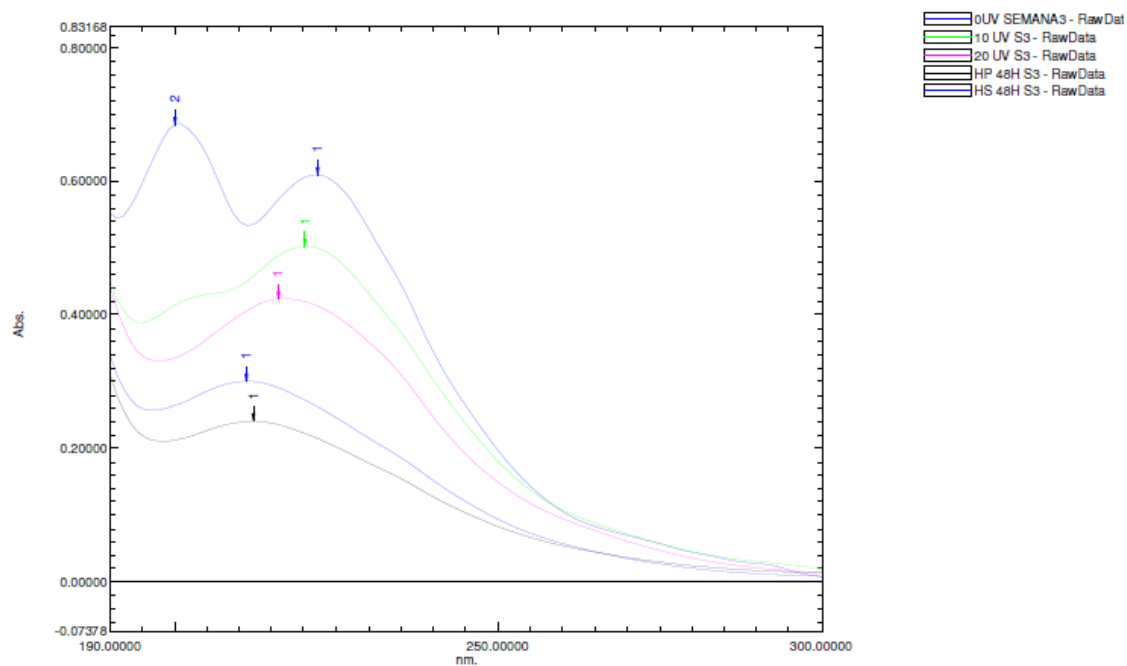
Efluente del humedal con planta: HP ó Filtro 48H



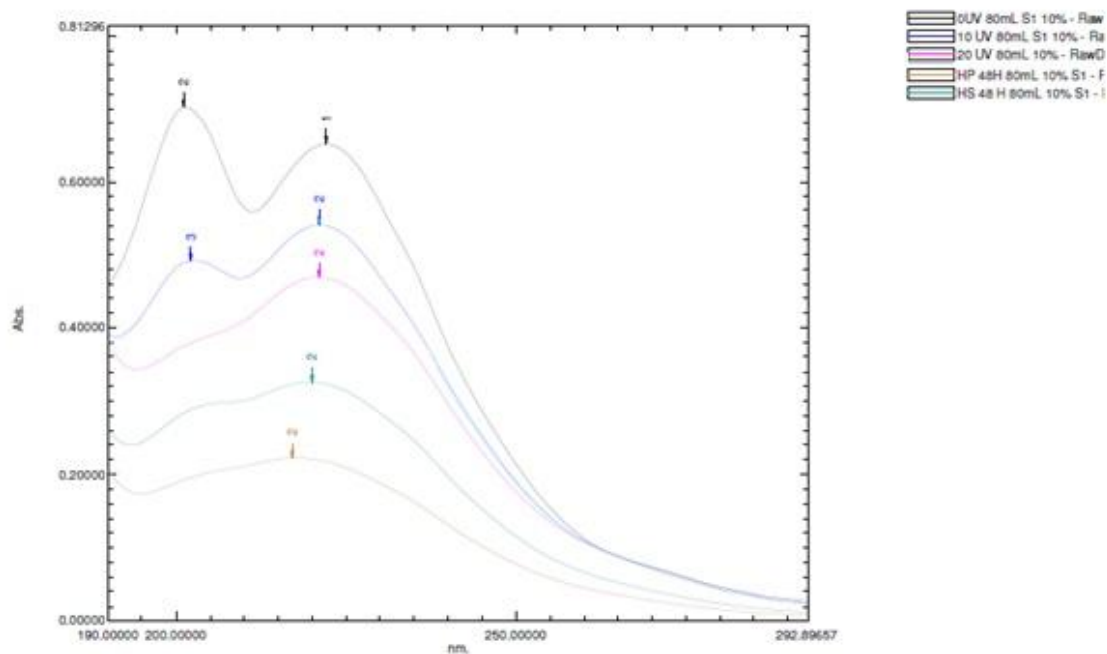
Espectro de Ci 16ppm - SEMANA 1



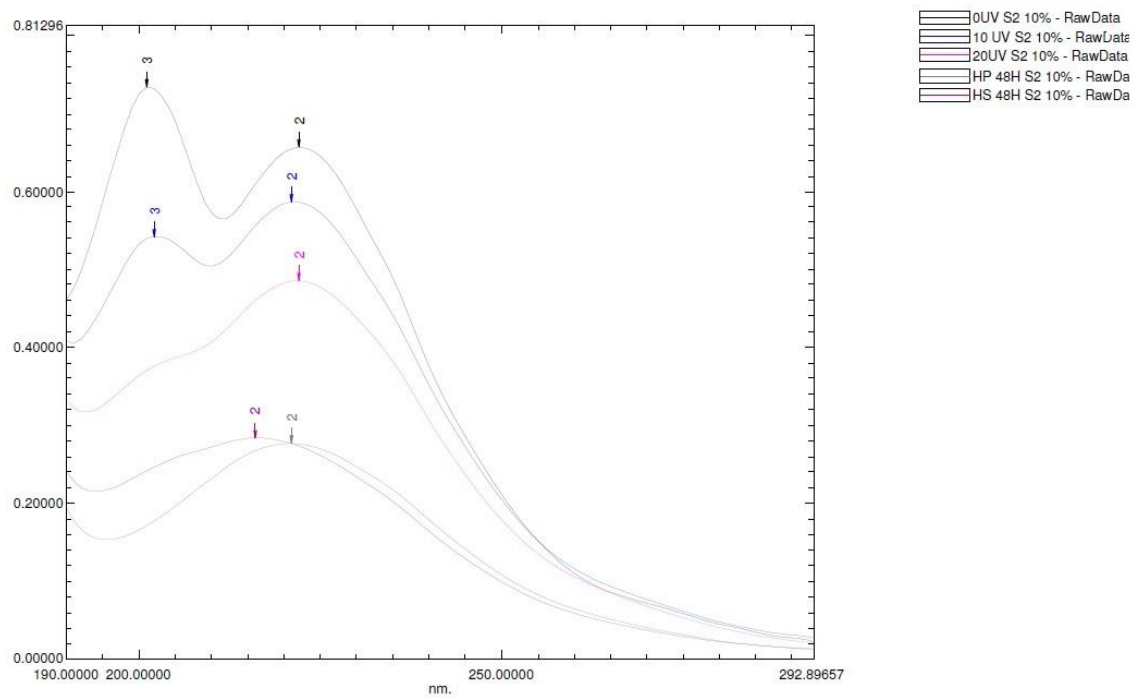
Espectro de Ci 16ppm - SEMANA 2



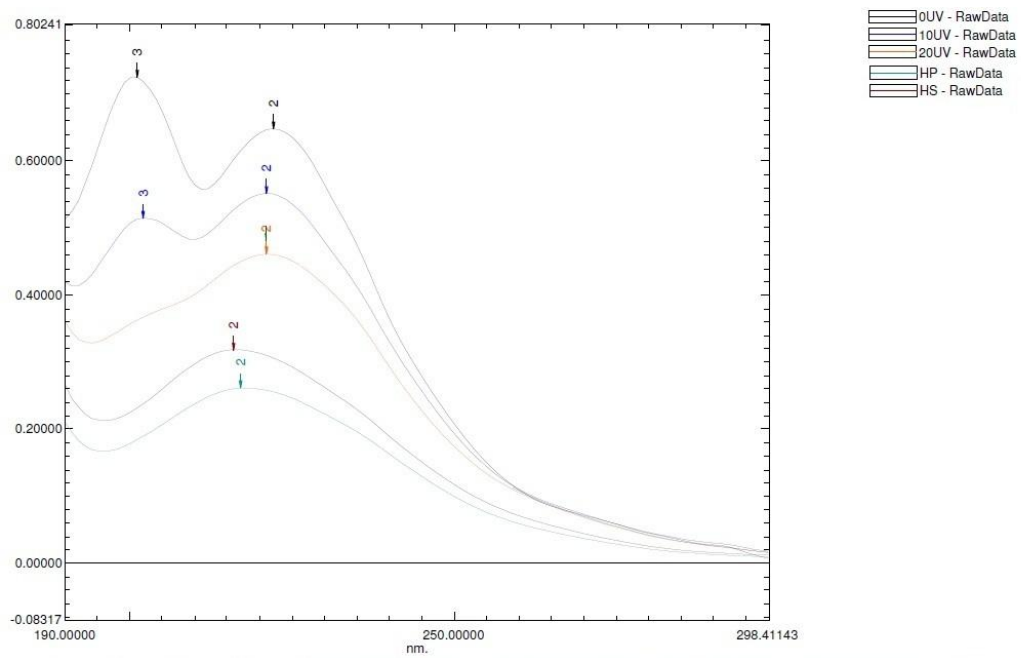
Espectro de Ci 16ppm - SEMANA 3



Espectro de Ci 31ppm - SEMANA 1



Espectro de Ci 31ppm - SEMANA 2



Espectro de Ci 31ppm - SEMANA 3