

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TEXTIL Y PAPELERA
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA**



**UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA**

**AUMENTO DE BIODEGRADABILIDAD Y ELIMINACIÓN DE
PLAGUICIDAS EN EFLUENTES ACUOSOS MEDIANTE
MÉTODOS DE OXIDACIÓN AVANZADA
(FOTOCATÁLISIS SOLAR)**

TESIS DOCTORAL

Autor: ANA GARCÍA RIPOLL

Director de Tesis: Dra. D^a Ana María Amat Payá (U.P.V.)

Julio 2008

ÍNDICE	3
AGRADECIMIENTOS	5
RESUMEN	7
RESUM	9
ABSTRACT	11
1.- INTRODUCCIÓN	13
1.1.- PROBLEMA MEDIOAMBIENTAL DE LAS AGUAS QUE CONTIENEN CONTAMINANTES PERSISTENTES	15
1.2.- PLAGUICIDAS	21
1.3.- LA AGRICULTURA EN LA COMUNIDAD VALENCIANA	28
1.4.- PROCESOS DE TRATAMIENTO CONVENCIONALES	31
1.5.- TECNOLOGÍAS DE OXIDACIÓN AVANZADA	32
1.6.- LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA COMO TRATAMIENTO PREVIO A UN PROCESO BIOLÓGICO POSTERIOR	49
2.- OBJETIVOS	53
3.- PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	57
4.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	61
4.1.- REACTIVOS	63
4.2.- EQUIPOS DE ANÁLISIS	67
4.3.- REACTORES SOLARES	78
4.4.- PROCESO EXPERIMENTAL: TÉCNICAS ANALÍTICAS	84
4.5.- REACCIONES DE FOTOCATÁLISIS CON TiO ₂ Y FOTO-FENTON	109
5.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	117
5.1.- ELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PLAGUICIDAS	119
5.2.- DETERMINACIÓN DE LA DOSIS LETAL 50 (DL ₅₀)	123

5.3.- METIL OXIDEMETÓN Y METASYSTOX® (Metil Oxidemetón 25% p/v)	125
• Metil Oxidemetón	125
• Metasystox®	125
• Conclusiones del Capítulo Metil Oxidemetón/Metasystox®	149
5.4.- DIMETOATO (98%) Y LAITION® (Dimetoato 40% p/v)	151
• Dimetoato (98%)	151
• Laition®	163
• Conclusiones del Capítulo Dimetoato/Laition®	183
5.5.- CARBARIL (98%) Y SEVNOL® (Carbaril 85% p/p)	185
• Carbaril (98%)	185
• Sevnol®	195
• Conclusiones del Capítulo Carbaril/Sevnol®	212
5.6.- METIDACIÓN (98%) Y ULTRACID® (Metidación 40% p/v)	215
• Metidación (98%)	215
• Ultracid®	229
• Conclusiones del Capítulo Metidación/Ultracid®	246
5.7.- COMPARACIONES ENTRE LOS PLAGUICIDAS TRATADOS	249
5.8.- MEZCLA DE PLAGUICIDAS (METASYSTOX®, ULTRACID®, SEVNOL® Y LAITION®)	263
6.- CONCLUSIONES	283
7.- APORTACIONES DE LA TESIS	291
8.- BIBLIOGRAFÍA	295
9.- APÉNDICES	309
9.1.- ÍNDICE DE FIGURAS	311
9.2.- ÍNDICE DE TABLAS	321

AGRADECIMIENTOS

A mi directora de Tesis Dr. D^a. Ana M^a Amat Payá, por su dedicación en la realización de esta Tesis, comprensión y confianza en mí desde el principio.

A mis compañeros del Dpto. de Ingeniería Textil y Papelera, por su apoyo y colaboración desinteresada: Rafael Vicente, Rosa Vercher, Alicia Doménech, Inmaculada de Mora y en especial a Antonio Arques y Lucas Santos-Juanes, por su comprensión y por tantas dudas resueltas a lo largo de estos cuatro años.

Al Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, cuyo programa de doctorado he realizado y que me ha permitido desarrollar el trabajo experimental en sus instalaciones. Al Ministerio de Educación y Ciencia por la beca doctoral.

A los amigos del FOTODETOX, por la colaboración y aportaciones que han ayudado a mejorar este trabajo. A los amigos de la PSA, por brindarme la oportunidad de trabajar y aprender con ellos, en especial a Isabel Oller por su ayuda incondicional e infinita.

A mis amigos, dentro y fuera de la Universidad, por su apoyo y amistad sinceros.

A mi familia, un puntal fundamental en mi vida.

A Pau, por siempre estar y comprender, sin su cariño y apoyo no habría conseguido este objetivo.

A mi hija Anna, mi compañera en estos últimos meses.

RESUMEN

Esta Tesis Doctoral se ha basado en el estudio de la fotodegradación de plaguicidas comerciales seleccionados por su amplio uso en el cultivo de cítricos en la Comunidad Valenciana (Laition®, Ultracid®, Sevnol® y Metasystox®) y de sus respectivos principios activos (Dimetoato, Metidatió, Carbaril y Metil Oxidemetón). Se han empleado dos técnicas de oxidación avanzada: la fotocatalisis solar con TiO₂ y el proceso foto-Fenton como pre-tratamiento para detoxificación y aumento de biodegradabilidad de dichos contaminantes persistentes. En el tratamiento de las disoluciones de plaguicidas, el proceso foto-Fenton se muestra más efectivo que la fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio.

Los estudios de fotodegradación de los plaguicidas se han realizado a escala de laboratorio para determinar las condiciones de trabajo en cada caso y a escala pre-industrial (planta piloto de tipo CPC). Se han empleado diversas técnicas para el seguimiento de la degradación de los compuestos como el COD, HPLC, IC, CG-MS, etc. que han permitido proponer cinéticas de reacción y principales intermedios del proceso. Se ha observado que los plaguicidas de tipo carbamato se degradan mucho más lentamente que los organofosforados y que las formulaciones comerciales necesitan mayores tiempos de tratamiento para eliminar la misma cantidad de principio activo debido a la presencia de aditivos de distinta naturaleza.

La eliminación de los principios activos requiere en todos los casos tiempos de tratamiento mucho más cortos que la mineralización de las muestras y está directamente relacionada con la detoxificación de las disoluciones. Por esta razón, se han realizado estudios de toxicidad (inhibición de fangos activos, de la DBO₅ y de la luminiscencia de *Vibrio fischeri*) complementados con análisis de biodegradabilidad (relación DBO₅/DQO, DBOst, y el test de Zahn-Wellens) durante el proceso de fotocatalisis, con objeto de determinar el tiempo mínimo de tratamiento necesario para acoplar con un proceso de depuración biológico. En general, no se observan intermedios tóxicos aunque en el caso de plaguicidas comerciales con excipientes organohalogenados, tras la eliminación del principio activo permanece una toxicidad residual asociada a dichos aditivos.

RESUM

Aquesta Tesis Doctoral ha estat basada en l'estudi de la fotodegradació de plaguicides comercials seleccionats pel seu ampli ús en el cultiu de cítrics de la Comunitat Valenciana (Laition®, Ultracid®, Sevnol® y Metasystox®) i dels seus respectius principis actius (Dimetoato, Metidatió, Carbaril y Metil oxidemetón). Han estat utilitzades dues tècniques d'oxidació avançada: la fotocatalisi amb TiO_2 i el process foto-Fenton com a pre-tractament per a la detoxificació i augment de la biodegradabilitat d'aquests contaminants persistens. En el tractament de les dissolucions, el procés Fenton es mostra com el més efectiu per a la fotocatalisi amb diòxide de titani.

Els estudis de fotodegradació dels plaguicides han estat realitzats a escala de laboratori per a obtenir les condicions de treball en cada cas i a escala pre-industrial (planta pilot de tipus CPC). S'han fet servir diverses tècniques analítiques per tal de seguir la degradació dels compostos com el COD, HPLC, IC, CG-MS, etc. que han permès proposar cinètiques de reacció i principals intermedis. S'ha observat que els plaguicides de tipus Carbamat es degraden molt més lentament que els organofosforats i que les formulacions comercials necessiten majors temps de tractament per tal d'eliminar la mateixa quantitat de principi actiu, degut a la presència d'aditius de diferent naturalesa.

L'eliminació dels principis actius requereix, en tots els casos, temps de tractament molt més curts que la mineralització de les mostres i està directament relacionada amb la detoxificació de les dissolucions. Per aquest motiu, s'han fet servir estudis de toxicitat (inhibició dels fangs actius, inhibició de la DBO_5 i de la luminiscència de la bactèria *Vibrio fischeri*) complementats amb anàlisi de biodegradabilitat (relació DBO_5/DQO , DBO_{ost} i el test de Zahn-Wellens) durant el procés de fotocatalisi amb la finalitat d'obtenir el temps mínim de tractament necessari per a l'acoplament a un procés de depuració biològic. En general, no s'observen intermedis encara que, en el cas dels plaguicides comercials amb excipients organohalogenats, després de l'eliminació del principi actiu perdura una toxicitat residual associada a aquests aditius.

ABSTRACT

This work is based on the study of the photodegradation of commercial pesticides (Laition®, Ultracid®, Sevno® and Metasystox®), which have been selected because of their use in citric cultivars of Valencia, together with their corresponding active ingredient. Two different advanced oxidation methods have been employed, solar photocatalysis with TiO₂ and photo-Fenton process, as a pre-treatment to detoxify and enhance the biodegradability of those persistent pollutants in order to allow coupling a conventional biological treatment.

Studies on the photodegradation of pesticides have been carried at laboratory scale (using a solar simulator or in open reactors submitted to sunlight) in order to determine the experimental conditions before it was scaled up to a pre-industrial pilot plant based on CPC-technology. Different analytical techniques have been employed to follow the photo-oxidative reaction: DOC, HPLC, surface tension, ionic-chromatography, GC-MS... Based on these results, reaction kinetics has been determined and main intermediates have been detected. Carbamate pesticides have been observed to be more difficult to degrade than the organophosphorated ones and the commercial formulae require longer periods of treatment than pure active ingredients.

Removal of the active ingredients needs shorter irradiation periods than mineralization of organic matter, and it is closely related with detoxification of the solutions. For this reason, toxicity has been determined out according to different analytical methods (inhibition of the respiration of activated sludge, inhibition of BOD₅ and inhibition of the *Vibrio fischeri* bacteria), as well as biodegradability (BOD_{st}, BOD₅/COD ratio and the Zahn-Wellens test) during the photocatalytic process, in order to determine the minimum irradiation needed to couple a biological treatment. In general, accumulation of toxic intermediates has not been detected, although when chlorinated compounds were present in the commercial formulae, some toxicity remains after elimination of the pesticide.

1.-INTRODUCCIÓN

1.- INTRODUCCIÓN

1.1 PROBLEMA MEDIOAMBIENTAL DE LAS AGUAS QUE CONTIENEN CONTAMINANTES PERSISTENTES (PLAGUICIDAS)

El agua es el elemento más abundante en la Tierra, sin embargo, sólo el 3% del total es agua dulce y el resto agua salada. Aproximadamente, el 70% del agua dulce se encuentra inmovilizada en glaciares y en nieves perpetuas, el 29% permanece en los acuíferos, y el 1% restante del agua dulce se encuentra repartida entre ríos y lagos (UNESCO-WWAP 2003). Gracias a la precipitación, los recursos hídricos son renovables. La precipitación constituye, por tanto, la principal fuente de agua para todos los usos humanos y ecosistemas. Este agua proveniente de la precipitación es recogida por las plantas y el suelo, se evapora en la atmósfera mediante la evapotranspiración y corre hasta el mar a través de los ríos o hasta los lagos y humedales. Por tanto, y gracias al ciclo natural del agua, los recursos hídricos deberían estar garantizados (en algunas zonas más que en otras). Sin embargo, los recursos de agua dulce se ven reducidos por su contaminación. Según el Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los Recursos Hídricos en el mundo (UNESCO-WWAP 2003), unos 2 millones de toneladas de desechos son arrojados diariamente en las aguas, incluyendo residuos industriales y químicos, vertidos humanos y desechos agrícolas (fertilizantes, plaguicidas y residuos de plaguicidas) que al final, van a parar a este 1% de agua existente en forma de lagos y ríos o permanecen en los suelos agrícolas contaminando a largo plazo los acuíferos. Por tanto, y aunque los datos sobre la extensión y gravedad de la contaminación son incompletos, se estima que la producción global de aguas residuales es de aproximadamente 1.500 km³. Asumiendo que un litro de aguas residuales contamina 8 litros de agua dulce, la carga mundial de contaminación puede ascender actualmente a 12.000 km³ (UNESCO-WWAP 2003).

Pero el agua no sólo es importante para la vida humana sino también para la economía: mientras que el agua potable es necesaria para mantener la salud de la población, al agua agrícola se necesita para producir alimentos y fibras. Es un factor de producción directo en prácticamente todos los procesos industriales y es necesaria para producir energía. Además, el agua es fundamental para la subsistencia de los ecosistemas. Por todo ello, es un recurso cobra cada vez más importancia.

Actualmente, las sociedades se enfrentan a una escasez de agua cada vez mayor por el hecho de que no se puede asegurar que siempre habrá agua limpia y fiable. Esto no ocurría hace 50 años, cuando el agua no era considerada un recurso escaso. En cambio, hoy en día la lucha por un agua limpia se está convirtiendo en un hecho normal en todas las regiones. Este recurso está expuesto a la sobreexplotación, a la contaminación y a una escasez creciente por las demandas actuales y futuras.

En la actualidad, el reconocimiento progresivo del valor del agua en las economías y la creciente escasez del recurso, está repercutiendo en que se invierta en nuevas tecnologías que aseguren el buen uso del agua ya que, hay que tener en cuenta que más del 70 % del agua mundial se emplea en la agricultura, siendo esta actividad la que más cantidad consume, seguida por la producción de energía, la industria y servicios, todas ellas en continuo crecimiento (www.worldwatch.org, 2008).

El problema ha llegado a ser de tal magnitud que en Septiembre de 2000, la Comunidad Internacional acordó unos Objetivos de Desarrollo para el Milenio (ODM, www.worldwatch.org, 2008) entre los que se encontraban invertir en instalaciones de suministro y saneamiento del agua que permitieran reducir las pérdidas y asegurar su calidad ya que, al final siempre resultan los ecosistemas los grandes perdedores. Y es que los ecosistemas necesitan agua limpia y de calidad para seguir su ciclo natural, el cual se ve alterado cuando se emplean los ríos como alcantarillas.

Sin embargo, parece que poco a poco se le está dando al agua el valor que tiene y se está invirtiendo en la conservación de los recursos hídricos a través de nuevas tecnologías que están cambiando la manera de utilizar, limpiar y reutilizar el agua: las industrias de los diferentes países invierten en tecnología y nuevos procesos que reducen el uso del agua y el vertido de aguas residuales. Un ejemplo es Singapur, que además de ser líder en la gestión del agua urbana, está continuamente innovando en la gestión, desalinización, reutilización y reciclado del agua de alta calidad (www.worldwatch.org, 2008).

Para poder actuar frente a este problema de conservación de los recursos hídricos, es importante conocer qué contaminantes pueden estar presentes en el agua. Existen diferentes clasificaciones de contaminantes. Una primera clasificación que atiende a su naturaleza física, química o biológica es la siguiente:

- a) *Agente físico*: Color
- b) *Compuestos químicos inorgánicos*:
- Sales: Aniones: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Br^- , CN^- , S^{2-} ..., Cationes: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ...
 - Ácidos y bases: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , NaOH , KOH ...
 - Elementos tóxicos: Metales; Hg, Be, Pb, Cu, Cd, Zn, Fe, Cr...
 - No metales: As, Sb, Se, B...
 - Elementos radiactivos: ^{226}Ra , ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{230}Th ...
 - Gases: H_2S , NH_3 , Cl_2 , CO_2 , O_2 ...
 - Especies minerales no disueltas: Sílice, arcillas...
- c) *Compuestos químicos orgánicos*:
- Hidratos de carbono, aminoácidos, proteínas...
 - Aceites y grasas
 - Hidrocarburos, principalmente derivados del petróleo
 - Jabones y detergentes
 - Plaguicidas y clorobifenilos (PCBs)
 - Otros compuestos orgánicos: Fenoles, Trihalometanos (THMs), Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), Clorofenoles, Nitrosaminas...
- d) *Bionutrientes*:
- Compuestos nitrogenados: NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , y organonitrogenados
 - Compuestos fosforados: PO_4^{3-} y organofosforados
- e) *Microorganismos*:
- Bacterias
 - Virus
 - Hongos
 - Algas

Otra clasificación que tiene en cuenta la *toxicidad* y la *bioacumulación* de algunos compuestos en el medio ambiente, es la que viene contemplada en la legislación de vertidos, concretamente en las "listas negra y gris" que reflejan una serie de compuestos que, bajo ningún concepto, deben encontrarse en el agua:

- *Relación I de sustancias contaminantes: Lista Negra* (Directiva 76/464/CEE; R.D. 849/86)

1. Compuestos organohalogenados y sustancias que puedan dar origen a tales compuestos en el medio acuático.

2. Compuestos organofosfóricos.

3. Compuestos organoestánnicos.

4. Sustancias que posean un poder cancerígeno, mutagénico o teratógeno en el medio acuático o a través del mismo.

5. Mercurio y compuestos de mercurio.

6. Cadmio y compuestos de cadmio.

7. Aceites minerales persistentes e hidrocarburos de origen petrolífero persistentes.

8. Sustancias sintéticas persistentes que puedan flotar, permanecer en suspensión o hundirse, causando con ello perjuicio a cualquier utilización de las aguas.

- *Relación II de sustancias contaminantes: Lista gris* (Directiva 76/464/CEE; R.D. 849/86)

1. Los metaloides y metales siguientes, y sus compuestos: Zinc, cobre, níquel, cromo, plomo, selenio, arsénico antimonio, molibdeno, titanio, estaño, bario, berilio, boro, uranio, vanadio, cobalto, talio, telurio y plata.

2. Biocidas y sus derivados no incluidos en la relación I.

3. Sustancias que tengan efectos perjudiciales para el sabor y/o olor de productos de consumo humano derivados del medio acuático, así como los compuestos susceptibles de originarlos en las aguas.

4. Compuestos organosilícicos tóxicos o persistentes y sustancias que pueden originarlos en las aguas, excluidos los biológicamente inofensivos o que dentro del agua se transformen rápidamente en sustancias inofensivas.

5. Compuestos inorgánicos del fósforo y fósforo elemental.

6. Aceites minerales no persistentes e hidrocarburos de origen petrolífero no persistentes.

7. Cianuros, fluoruros.

8. Sustancias que influyen desfavorablemente en el balance de oxígeno, especialmente amoniaco y nitritos.

La Directiva Marco del Agua (WFD siglas en inglés, 2000/60/EC) adoptada en octubre del año 2000 fuerza la necesidad de adoptar medidas contra la polución del agua, encaminadas a conseguir una reducción progresiva de los contaminantes: en su Artículo 16 contiene el marco legal y las bases metodológicas para priorizar las sustancias contaminantes. En ella, se incluye una lista de 33 “Sustancias Contaminantes Prioritarias” (PS) entre las que se encuentran plaguicidas, hidrocarburos, hidrocarburos clorados, metales pesados, etc., cuya procedencia es generalmente aguas residuales industriales que contienen PS a baja-media concentración (< 500 mg/L).

La Directiva WFD establece un marco para la gestión sostenible de las aguas europeas. En el artículo 4 de esta Directiva, se proponen los objetivos ambientales y los plazos en los que deben alcanzarse. El objetivo principal es alcanzar un buen estado de todas las aguas alrededor del año 2015, por lo que los Estados Miembros tienen la obligación de reducir progresivamente la contaminación de sustancias prioritarias y el cese de las emisiones, vertidos y pérdidas de dichas sustancias peligrosas.

Con la intención de que la UE sea la economía más competitiva del Mundo, uno de los tres pilares fundamentales debe ser desligar el crecimiento económico del uso de los recursos naturales. Esta es una de las acciones que deben tomarse bajo el 6º Programa de Acción Ambiental (artículo 7 de la Decisión 1600/2002/EC).

Para cada cuenca hidrográfica, los estados Miembros deben elaborar un inventario de emisiones, vertidos y pérdidas de las sustancias identificadas por la presente propuesta de Directiva. Partiendo de dicho inventario, la Comisión debe comprobar si se cumplen los objetivos de reducción gradual de la contaminación debida a las sustancias prioritarias y de interrupción o supresión gradual de emisiones, vertidos y pérdidas de dichas sustancias. La fecha límite propuesta para el cumplimiento del objetivo de interrupción es el año 2025.

En este sentido, otra de las actividades llevada a cabo por la UE es la Decisión 2006/507/CE del Consejo, de 14 de octubre de 2006, relativa a la aceptación, en nombre de la Comunidad Europea, del Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes (CPOs). El Convenio tiene como finalidad garantizar la eliminación segura y la disminución de la producción y el uso de estas sustancias

nocivas para la salud humana y el medio ambiente. Este Convenio afecta a doce COP prioritarios aunque el objetivo a largo plazo es que abarque otras sustancias. Además, persigue la limitación de contaminantes orgánicos persistentes (COP). Define las sustancias afectadas dejando la posibilidad de añadir nuevas, así como las reglas de producción, importación y exportación de estas sustancias. Los COP son productos químicos tóxicos y que, contrariamente a otros contaminantes, son resistentes a la degradación, lo que los hace especialmente perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente. Se bioacumulan, son transportados por el aire, el agua y las especies migratorias y se acumulan en los ecosistemas terrestres y acuáticos. Estos COP son difenilos policlorados PCB, dioxinas, furanos, aldrina, dieldrina, DDT, endrina, clordano, hexaclorobenceno, mirex, toxafeno y heptacloro (UNEP/POPS/INC.1/Inf.8) figurando entre estos compuestos los plaguicidas y residuos de los mismos.

Así pues, dado que el problema es transfronterizo, resulta indispensable tomar medidas a escala internacional. El Convenio fue adoptado por 150 Estados, incluidos los Estados Miembros de la UE así como por el Consejo, en nombre de la Unión Europea, en una conferencia que tuvo lugar en Estocolmo el 22 y 23 de mayo de 2001 y entró en vigor el 17 de mayo de 2004.

Las propiedades físico-químicas que juegan un papel importante en la determinación del comportamiento de los productos químicos en su vertido al agua son muchas: el punto de ebullición y la presión de vapor determinarán si parte del contaminante se evapora en contacto con el agua, la densidad específica de la sustancia líquida o sólida determinará si existe una tendencia inicial a flotar o a hundirse en el agua, su solubilidad determinará si el contaminante se disolverá en el agua y el porcentaje en que esto ocurra; en general, las sustancias muy solubles en agua pueden ser transportadas con más facilidad y distribuidas en el ciclo hidrológico. Así pues, tanto los seres humanos como los organismos medioambientales están expuestos a los COP en todo el mundo, en muchos casos durante largos períodos de tiempo.

Los plaguicidas aparecen entre las sustancias peligrosas (“listas negra y gris”) y persistentes (COP) con lo que parece interesante el estudio de la eliminación de este tipo de contaminantes del agua que, si bien pueden aparecer por vertido directo, también pueden contaminarla indirectamente a través de los suelos, por ejemplo.

1.2 PLAGUICIDAS

DEFINICIÓN

El término "plaguicidas" es un nombre genérico que abarca todas las sustancias o productos destinados a luchar contra las plagas en la agricultura o con otros fines. Los productos fitosanitarios son sustancias activas y preparados con una o varias sustancias activas que se emplean para proteger las plantas o los productos vegetales frente a los organismos nocivos (plagas) o para prevenir la acción de dichos organismos. Su funcionamiento puede ser variado: por ejemplo, destruir las plagas (en cuyo caso se hablará de plaguicidas), o crear una barrera física, repeliendo o atrayendo dichas plagas lejos de las plantas, regulando el crecimiento de las mismas, etc.

Los productos fitosanitarios se utilizan en una amplia gama de aplicaciones: agricultura, jardinería paisajista, mantenimiento de las vías de transporte. Por ello, y debido a su amplia gama de aplicaciones, la Propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de julio de 2006, en materia de control de productos químicos, establece un marco de actuación comunitaria para lograr una utilización sostenible de los plaguicidas (muchos de ellos clasificados como COP). En este sentido, la UE aplica un conjunto de medidas encaminadas a reducir los riesgos para el medio ambiente y la salud humana vinculados a la utilización de los plaguicidas y, de manera más general, a lograr un empleo más sostenible de los plaguicidas y una reducción global de los riesgos y la utilización, sin pérdida de rendimiento para los usuarios profesionales. Las medidas propuestas tienen por objeto la intensificación de la vigilancia y la investigación sobre los plaguicidas, la información y la formación de los usuarios, y medidas específicas de utilización de estas sustancias.

Dentro de estas medidas, se encuentra la determinación de las concentraciones de plaguicidas en el medio ambiente con el fin de comprobar el cumplimiento por parte de los usuarios de las restricciones e instrucciones que figuran en las etiquetas así como la validez de las previsiones efectuadas al evaluar los riesgos.

La legislación comunitaria sobre plaguicidas establece una distinción entre "materias activas" y "productos fitosanitarios". La materia activa es el ingrediente con actividad biológica. Los productos fitosanitarios son la forma en que se comercializan. Otros ingredientes, como tensoactivos y otros aditivos, pueden mejorar la adherencia a la

superficie de las plantas o contribuir a la realización de una mezcla homogénea y estable con agua en el tanque de fumigado. Así mismo, es frecuente la combinación de varias materias activas en un producto fitosanitario y de varios productos fitosanitarios en una mezcla.

Los dos instrumentos legislativos fundamentales a escala comunitaria son la Directiva del Consejo relativa a la comercialización de los productos fitosanitarios (Directiva 91/414/CEE) y la Directiva del Consejo relativa a la prohibición de la comercialización y la utilización de productos fitosanitarios que contengan determinadas sustancias activas (Directiva 79/117/CEE).

Los plaguicidas o fitosanitarios se agrupan atendiendo al tipo de organismo hacia el cual se dirigen. En la actualidad se dividen en dos grandes grupos: plaguicidas y herbicidas, si bien no pueden separarse totalmente porque muchas sustancias presentan efectos combinados.

- *Plaguicidas*. Sustancias que sirven para combatir los parásitos y enfermedades de los cultivos, del ganado, de los animales domésticos, del hombre y de su ambiente.

El término deriva de los vocablos latinos "*plaga* = llaga" y "*caedere* = matar", a través de su raíz "*-cida*".

- *Herbicidas*. Productos que evitan el desarrollo de plantas adventicias.

Deriva de las palabras latinas "*herba* = hierba" y "*-cida*" ya considerado.

CLASIFICACIÓN DE LOS PLAGUICIDAS

Dentro del grupo general de fitosanitarios, se clasifican normalmente por su *acción, su naturaleza y su toxicidad*.

a) Acción

En cuanto a su Acción, Según la Agencia de protección medioambiental de Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency, U.S. EPA, 1998), se distinguen preferentemente los siguientes grupos dentro de los plaguicidas (Ikehata K. y col. 2005), pues los herbicidas presentan todos la misma acción:

- *Insecticidas*. Sustancias químicas que ejercen una acción letal sobre los insectos, utilizándose por ello en el control de especies nocivas para las plantas cultivadas y directa o indirectamente, para el ser humano y los animales.

Pueden actuar por ingestión como los derivados del arsénico, del azufre, del cianuro, del mercurio y del fósforo, pero están siendo paulatinamente sustituidos por los insecticidas orgánicos, los cuales son menos perjudiciales para el hombre y animales; en este caso se les distribuye sobre los alimentos naturales del parásito, como pueden ser los jugos celulares de las plantas, de modo que pueden aplicarse en el suelo para que sean absorbidos por la planta. Otros actúan por contacto como los derivados de hidrocarburos clorados, fosfatos orgánicos y los carbamatos. Un tercer grupo lo constituyen los que se conocen como respiratorios, tal es el caso del dióxido de azufre, ácido cianhídrico y óxido de etileno.

- *Nematicidas*. Su objetivo son los nematodos fitófagos aunque su acción se extiende a los restantes grupos. Su uso ha distorsionado el control natural ejercido por los carnívoros de hábito caníbal sobre el número de los saprófagos, muy útiles en la transformación de la materia orgánica y de gran actividad minadora, y los fitófagos, parásitos de las plantas.

- *Fungicidas*. Su acción se dirige hacia los hongos tanto ecto como endoparásitos. Su máximo efecto lo alcanzan cuando se encuentran en fase de germinación por la gran susceptibilidad de las esporas a estos compuestos. Los fungicidas más antiguos son compuestos inorgánicos que corresponden a una mezcla de cal y azufre, y al oxiclورو de cobre.

- *Rodenticidas*. Como su nombre indica, van dirigidos contra los roedores.

- *Microbiocidas*. Destinado a matar microbios como bacterias, virus y hongos. Se emplean en productos desinfectantes y antibacterianos.

b) Naturaleza

En lo referente a su *naturaleza* la clasificación se hace en los siguientes grupos:

- **Compuestos o derivados halogenados.**

Son fundamentalmente insecticidas aunque algunos tienen propiedades fungicidas, acaricidas y herbicidas. Los más frecuentes son los compuestos clorados. Estos compuestos, especialmente los del tipo aromático-halogenado son muy estables, por eso son difíciles de degradar (Devipriya S. y col. 2005). El miembro del grupo que ha sido más utilizado es el DDT o diclorodifeniltricloroetano, que provocó una auténtica revolución en su tiempo (1940) dada su fácil síntesis y su bajo precio, razón por la cual se mantiene su uso a pesar de las recomendaciones en contra del mismo y de la prohibición que existe en un gran número de países.

Poseen una alta toxicidad para los insectos, actuando sobre su sistema nervioso al que llegan a través de su cutícula. Presentan una persistencia muy elevada, lo que los hace especialmente peligrosos. Esta ha sido la principal causa de la prohibición del miembro más destacado del grupo, el DDT (COP), y de alguno más. Junto a esta característica está la de su bioacumulación en los tejidos adiposos de los vertebrados que hace que permanezcan en los organismos durante un largo tiempo y que las concentraciones sean cada vez mayores, aunque no está claro que se produzcan movilizaciones posteriores que den lugar a intoxicaciones graves.

Aparecen tres tipos diferentes dentro del grupo:

- *Derivados halogenados de hidrocarburos alifáticos.*

Se utilizan preferentemente como fumigantes contra los insectos, coleópteros y ácaros. Su principal acción es por contacto. Los más empleados son el metilbromuro y el 1,2-dicloropropano (Chroust K. y col. 2007).

- *Derivados halogenados de hidrocarburos alicíclicos.*

Se emplean como insecticidas y fungicidas. Los más utilizados son el HLCH (hexaclorociclohexano), que actúa por contacto, clordano, aldrín, dieldrín y endrín (Bandala E.R. y col 2002).

- *Derivados halogenados aromáticos.*

Su uso es el más amplio del grupo y aparecen términos con propiedades insecticidas, herbicidas y fungicidas, dependiendo de la naturaleza del halógeno, el

número de ellos en la molécula de benceno y de su posición en el anillo. Los tipos más extendidos son el DDT cuya acción es por contacto, DDD, Metoxiclor y Hexaclorobenceno (Devipriya S. y col. 2005).

- **Compuestos organofosforados.**

Son ésteres o amidas derivadas del ácido fosfórico, tiosfosfórico, ditiosfosfórico, fosfónico y fosfínico.

Su mayor actividad es como insecticidas (Ikehata K. y col. 2005), aunque algunos de ellos presentan actividad nematicida, fungicida y herbicida. Estos compuestos son más selectivos que los derivados halogenados por lo que se reduce el peligro de eliminación de otros insectos que puedan ser beneficiosos, como los polinizadores.

Su principal acción es la de inhibir la actividad de la acetilcolinesterasa y como consecuencia la paralización del cerebro del insecto. No son bioacumulables por lo que es difícil que se integren en las cadenas tróficas. Por el contrario, presentan una toxicidad elevada para los vertebrados, lo que hace necesario que su manipulación sea muy cuidadosa.

Entre los compuestos organofosforados destacan: Metidatió, Dimetoato, Paratió, Metilparatió, Malatió, Clorfenvinfos (Ikehata K. y col. 2005, Maldonado M.I. y col. 2007, Kralj. M.B. y col. 2007a, Kralj. M.B. y col. 2007b).

- **Carbamatos.**

Son derivados del ácido carbámico, tiocarbámico y ditiocarbámico, en los que se sustituye un grupo alcohólico por uno amino.

El primer insecticida introducido fue el Sevín, producto comercial posteriormente comercializado con Sevnol (MAFA), de gran actividad y amplio espectro de acción, siendo además barato y estable. Su principio activo es el Carbaril (insecticida de tipo carbamato) considerado como uno de los más importantes. Este compuesto, a pesar de que posee un tiempo de vida corto (pocas semanas de permanencia en el suelo) presenta una vida biológica elevada (entre 5-6 semanas) en peces (Devipriya S. y col. 2005).

Los derivados de los ácidos tio y ditiocarbámico se utilizan preferentemente como herbicidas si bien algunos tienen propiedades fungicidas, como sucede con el Aldicarb (Ikehata K. y col. 2005). El Vapán se utiliza por fumigación contra los insectos; los fumigantes penetran en el insecto a través de los estigmas a las tráqueas e impiden la respiración.

Estos plaguicidas presentan algunas ventajas frente a los organofosforados como son su eficacia contra insectos resistentes a estos últimos y su mayor seguridad de manejo, pero también presentan desventajas ya que son de producción más difícil, más caros y de mayor toxicidad frente a los insectos polinizadores. Su modo de acción principal, al igual que en el caso de los insecticidas organofosforados, es la inhibición de la acetilcolinesterasa.

- **Compuestos inorgánicos.**

Se utilizan poco como insecticidas y con más frecuencia como fungicidas (Fernandez-Calvino D. y col. 2008, Vahidnia A. y col 2007).

- *Insecticidas fluorados.* Actúan por ingestión y se utilizan algunos fluorosilicatos y la criolita.

- *Insecticidas arsenicales.* Se utilizan sustancias como los arseniatos de plomo y calcio, el arseniato básico de cobre y el Verde París, que es un compuesto complejo de metaarsenito de cobre y acetato de cobre (en proporción 3:1 o 2:1). Los compuestos arsenicales inorgánicos son muy tóxicos. Cuando se utilizan indiscriminadamente y de forma prolongada, se acumulan en el suelo y pueden, incluso muchos años después de su aplicación, ser absorbidos por las plantas y originar intoxicaciones.

- *Fungicidas inorgánicos a base de cobre.* El más antiguo es el Caldo Bordelés, que se prepara mezclando una suspensión de cal en agua con una solución de sulfato cúprico. El Agua celeste se prepara a base de sulfato cúprico e hidróxido cúprico. Es fitotóxico. También se emplean el oxiclورو de cobre y el óxido cuproso.

- *Otros fungicidas inorgánicos.* Entre ellos destacan los mercuriales, los fumigantes halogenados alifáticos como el bromuro de metilo o el sulfuro de carbono que es muy tóxico en mamíferos. Tanto el ácido cianhídrico como sus sales son biocidas muy enérgicos y muy tóxicos para microorganismos, insectos y mamíferos.

Son los productos más tóxicos que se utilizan en la agricultura. Su toxicidad se debe a que se combina con el Fe de la hemoglobina bloqueando su capacidad de transportar oxígeno. Por último, tenemos el óxido de metileno, la fosfina, el anhídrido sulfuroso y el azufre.

c) Toxicidad

Según su *toxicidad* la clasificación se puede realizar en base a la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2004) o según la U.S. EPA (U.S. EPA, 1998). También existe el Real Decreto RD 255/2003 relativo al etiquetado de sustancias peligrosas (aplicada a las formulaciones comerciales).

La clasificación de los principios activos se ha establecido según las normas de la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2004), que las establece en función de su dosis letal 50 o cantidad de producto que es capaz de eliminar al 50 % de una población. Se establecen los siguientes niveles o clasificaciones:

- Extremadamente peligrosos (Ia). DL50 < 5mg/Kg
- Muy peligrosos (Ib). DL50 entre 5-50mg/kg
- Moderadamente peligrosos (II). DL50 comprendida entre 50-500 mg/kg
- Ligeramente peligrosos (III). DL50 > 500 mg/kg
- Que no presenta peligro para su uso normal. DL50 > 2000 mg/kg

Los plaguicidas constituyen un riesgo para la salud humana directamente, por su permanencia en los alimentos (Ma J. y col. 2002), o a través de residuos presentes en aguas residuales provenientes del lavado de envases de plaguicidas o lavados de las frutas y verduras (Devipriya S. 2005).

Además de su toxicidad directa, los plaguicidas también pueden llegar a contaminar los acuíferos a través de los suelos (Renaud F.G. y col. 2004) ya que son productos empleados diariamente en la agricultura (Devipriya S. 2005).

Entre las sustancias prioritarias que contaminan las aguas se encuentran los plaguicidas solubles, de especial interés ya que su elevada solubilidad en agua facilita

que se propaguen con extrema facilidad y que constituyan una amenaza seria tanto para las aguas superficiales como para las subterráneas (Renaud F.G. y col. 2004). Como se ha comentado anteriormente, la UE busca asegurar el correcto uso de los plaguicidas, de forma que regula su utilización e informa al público, con objeto de minimizar el impacto perjudicial sobre el medio ambiente. Existen también normas de la UE que cubren la distribución de los productos protectores de las plantas (Directiva del Consejo 91/414/CEE) y los biocidas en el mercado (Directiva 98/8/CE), y que fijan los niveles máximos residuales admisibles en los alimentos (Directiva 76/895/CEE). Además, la UE regula también la protección de la calidad del agua con respecto a los plaguicidas mediante la Directiva Marco del Agua (WFD).

Los plaguicidas, en la mayoría de los casos, son contaminantes persistentes que resisten en grado variable la degradación fotoquímica, química y bioquímica, por lo que su vida media en el ambiente puede ser elevada. Son además de persistentes, tóxicos, mutagénicos, cancerígenos y tumorogénicos (Costa L.G. 2005) y biodegradables sólo en pequeñas concentraciones (Kahru A. y col. 1998b, Grau P. 1997). El uso indiscriminado que en el pasado se ha realizado de estos compuestos, ha provocado que en la actualidad se detecten residuos de éstos en el ambiente y se asocien con riesgos potenciales a la salud pública. Los principales factores que influyen en el comportamiento medioambiental de los plaguicidas son las propiedades físico-químicas de estos compuestos (coeficiente de adsorción, solubilidad en agua, coeficiente de reparto en octanol-agua, constante de ionización, estabilidad, volatilidad), el tipo de aplicación (formulación, método de aplicación, dosis, frecuencia), las características del suelo (textura, propiedades físico-químicas, composición química, actividad biológica, orografía), las prácticas culturales y las condiciones medioambientales (laboreo, riego, drenaje, cubierta vegetal, lluvia, temperatura y viento). Además de por su aplicación en cultivos, los plaguicidas pueden llegar al agua procedentes de otras prácticas: aguas de desecho de industrias agroalimentarias (Devipriya S y col. 2005), aguas de desecho de plantas productoras de plaguicidas, aguas de lavado procedente de contenedores y equipos de pulverización.

1.3 LA AGRICULTURA EN LA COMUNIDAD VALENCIANA

La producción de cítricos en España posee una gran importancia económica. Nuestro país es el 3º productor mundial de cítricos sólo superado por Brasil y EEUU. Según datos del Anuario de Estadística Agroalimentaria, la superficie dedicada al cultivo de

cítricos en España en 2003 fue de unas 280.000 ha, con una producción algo superior a 6 millones de toneladas. En su conjunto, los cítricos superan el 12% del valor de la producción vegetal total española, con una exportación de más de 3.5 millones de toneladas; lo que convierte a España en el primer país exportador de cítricos a escala mundial. Dentro de nuestro país, destaca la Comunidad Valenciana con la mayor producción: más de 180.000 ha, lo que representa el 53.2% del total de la superficie cultivada, y una producción de más de 3 millones de toneladas en 2005 (Horticultura Nº 200, 2007). En la campaña 2007/2008, la producción de cítricos se mantiene en más de 3 millones de toneladas distribuidas por provincias en 508.820 Tm (Alicante), 591.742 Tm (Castellón) y 2.088.366 (Valencia) (datos de la Consellería de Agricultura Pesca y Alimentación). Así mismo, las exportaciones en la Comunidad Valenciana (según los bancos de datos de comercio exterior de IVE y ICEX) de origen vegetal durante la campaña 2006 fueron de 3.873.034 Tm, en las que los cítricos representan 2.490.937 Tn; esto es, el 64% de las exportaciones vegetales en la Comunidad Valenciana (datos de la Consellería de Agricultura Pesca y Alimentación).

La producción de productos de origen vegetal está directamente relacionada con el consumo de compuestos fitosanitarios que, según datos proporcionados por la G.V.A (control de plagas), aumentó su consumo de estos productos desde 110.68 miles de euros en 1980 hasta 541.56 miles de euros en 2005. Así mismo, el mayor consumo de plaguicidas en 2005 por Comunidades autónomas fue del 14.65% en la Comunidad Valenciana y del resto destacan Cataluña (8.17%), Comunidad de Murcia (10.86%) y Andalucía (30.56%):



Figura 1.1. Consumo de plaguicidas por comunidades autónomas en 2005 (imagen suministrada por www.gva.es (control de plagas))

En 2007, el Mercado fitosanitario español subió ligeramente hasta 575.193 miles de euros, de los cuales la Comunidad Valenciana fue la 2ª Comunidad con mayor porcentaje de ventas (11.71%) por detrás de Andalucía: Andalucía Oriental (15.85%) y Andalucía Occidental (16.54%) (cifras de Mercado de 2007, Memoria de AEPLA (Asociación Empresarial para la Protección de las Plantas)).

La agricultura está directamente relacionada con el consumo de los recursos hídricos en Europa y representa alrededor del 30% del uso global del agua. En el sur de Europa, el riego de cultivos agrícolas representa alrededor del 60% del uso del agua, mientras que en los Estados Miembros del norte, este valor se reduce a la mitad. La cantidad de agua empleada para riego depende de factores tales como el clima, el tipo de cultivo, las características del suelo, la calidad del agua y los métodos de riego. El control de todos estos factores para minimizar el consumo de agua es de vital importancia en la Comunidad Valenciana donde éste es un recurso escaso que debe ser reutilizado.

Un ejemplo de contaminación de los acuíferos aparecía recientemente en un artículo del periódico "Información de Alicante" (el miércoles 19 de Diciembre de 2007) en el que describía la detección de diversos plaguicidas en el agua del río Júcar. Se habían encontrado restos de Lindano (empleado en frutas y hortalizas hasta su prohibición en 30 de abril de 2002), Clorpirifos (clasificado como "posiblemente cancerígeno en seres humanos"), Imazalil (sin riesgo para la salud pero con efectos muy negativos para el medio acuático) y Metidatón (sustancia altamente tóxica) entre otros. El problema radica en que, además de la toxicidad de estas sustancias, su presencia en las aguas de riego harían inviables muchos cultivos que actualmente se llevan a cabo en la Ribera valenciana y/o tendría una repercusión negativa directa sobre las hortalizas.

Por tanto, y por todo lo visto anteriormente, es necesaria la búsqueda de técnicas que permitan tratar las aguas residuales y que eliminen estos compuestos tóxicos; de este modo, conseguiremos conservar los recursos hídricos.

1.4 PROCESOS DE TRATAMIENTO CONVENCIONALES

En la actualidad, existen diferentes métodos para tratar los contaminantes presentes en el agua, a veces insuficientes o que suponen un coste adicional elevado.

Algunas de las técnicas tradicionales más empleadas hoy en día para el tratamiento de residuos se detallan a continuación (Blesa M. A. 2004).

- Tratamientos Físicos: provocan un cambio físico en las propiedades de los contaminantes. Las técnicas que se utilizan son las siguientes:

Arrastre por aire	Intercambio iónico
Adsorción por carbón	Destilación por vapor
Centrifugación	Adsorción en resina
Destilación	Ósmosis inversa
Electrodialisis	Sedimentación
Evaporación	Extracción líquido-líquido
Filtración	Arrastre por vapor
Floculación	Ultrafiltración
Flotación	Cristalización por congelación

- Tratamientos Químicos: modifican las propiedades químicas de los contaminantes e intentan la destrucción química del contaminante o la conversión del mismo en otro producto que sea fácilmente separable. Para ello, emplean las siguientes técnicas:

Clorólisis	Electrólisis
Estabilización química	Catálisis
Hidrólisis	Descarga de microondas
Neutralización	Oxidación
Ozonólisis	Fotólisis
Precipitación	Reducción

- Tratamientos Biológicos: Son válidos para una gran variedad de contaminantes y uno de los más económicos pero no son útiles para aquéllos que por su naturaleza son tóxicos para los microorganismos. Estos procesos pueden ir precedidos por un tratamiento físico y/o químico.

Balsas de estabilización de residuos	
Digestión anaeróbica	Compostaje
Lodos activados	Lagunas aireadas
Tratamiento enzimático	Filtros percoladores

Sin embargo, muchas veces estas técnicas no son suficientes para conseguir aguas con el contenido mínimo legal de contaminantes. Por tanto, es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías alternativas que sean simples y competitivas y que permitan tratar el agua para cumplir con las directrices establecidas. Esta tesis se centra en el empleo de nuevas técnicas, Procesos de Oxidación Avanzada, (PPOA) que permitan por sí mismas o como tratamientos previos a los métodos convencionales, la detoxificación de aguas que contienen plaguicidas como ejemplo de aguas con problemas de toxicidad y biodegradabilidad.

1.5 TECNOLOGÍAS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Las Tecnologías de Oxidación Avanzada (TOAs) o Procesos de Oxidación Avanzada (PPOA) han experimentado un gran desarrollo en las últimas décadas suscitando un gran interés en la comunidad científica internacional. Muchas veces son nombradas por sus siglas en inglés AOPs (Advanced Oxidation Processes). Pueden usarse solas o combinadas entre ellas o como tratamientos previos a los métodos convencionales (Mantzavinos D. y col. 2004) y pueden ser aplicadas además al tratamiento de aguas, a contaminantes que se encuentran en el aire y en el suelo. Se investigan tratamientos con todo tipo de oxidantes: ozono, peróxidos, procesos Fenton, fotocatalisis, etc.

Los Procesos de Oxidación Avanzada (PPOA) son procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes (Legrini O. y col. 1993, Bolton J.R. y col. 1994, Gogate P.R. y col. 2004): son procesos que implican la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) de potencial de oxidación (tabla 1.1) ($E^\circ = 2.8 \text{ V}$) mucho mayor que el de otros oxidantes tradicionales (ozono 2.07 V, agua oxigenada 1.78 V, dióxido de cloro 1.57 V, etc) (Legrini O. y col. 1993). El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y sus colaboradores (Glaze W. H. y col. 1987), quienes lo definieron como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo $\cdot\text{OH}$. Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos, incluida la luz solar (Malato S. y col. 2003, Ciésła

P. y col. 2004) o por otras formas de energía, y es muy efectivo en la oxidación de materia orgánica.

Algunos PPOA, como la radiólisis, la fotocátalisis heterogénea, y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos difíciles de oxidar, como iones metálicos o compuestos halogenados (Blesa M. A. y col. 2004).

Los PPOA pueden clasificarse como procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos en función de la participación o no de la luz en el proceso.

Procesos no fotoquímicos:

- Ozonización.
- Ozonización con H_2O_2/O_3 .
- Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados.
- Oxidación electroquímica.
- Radiólisis y y tratamiento con haces de electrones.
- Plasma no térmico.
- Descarga electrohidráulica y ultrasonidos.
- Oxidación en agua sub/y supercrítica.

Procesos fotoquímicos:

- Ultravioleta de vacío.
- UV/ H_2O_2 .
- UV/ O_3 .
- UV/ H_2O_2/O_3 .
- Foto-Fenton y relacionadas.
- Fotocátalisis heterogénea con semiconductores.

Existen además, otras tecnologías que pueden incluirse entre los PPOA, como los tratamientos con barreras permeables reactivas de Fe metálico (Deng B. y col. 1999, Deng N. y col. 2000) y la Oxidación con K_2FeO_4 (Sharma V. K. y col. 2004). Otro método oxidativo como la oxidación electroquímica (Flox C. y col. 2006), también podría incluirse entre los PPOA, aunque generalmente se les considere un grupo aparte.

Algunas de las ventajas de estas nuevas tecnologías sobre los métodos convencionales se indican a continuación:

- Transforman químicamente al contaminante, degradando completamente el compuesto y llegando, en algunos casos, a su total mineralización (Gora A. y col. 2006).
- No producen un ataque selectivo, lo que favorece el tratamiento de contaminantes (Oller I. y col. 2005).
- No se generan fangos que requieran tratamiento y/o eliminación.
- Emplean como reactivos sustancias baratas y no tóxicas.
- Permiten transformar los contaminantes persistentes o recalcitrantes en productos tratables por métodos más económicos como el tratamiento biológico (Acher A. y col. 1990, Oller I. y col. 2005).
- Mejoran generalmente las propiedades organolépticas del agua tratada.
- Son útiles para disminuir la concentración de compuestos formados por pre-tratamientos alternativos, como la desinfección (Milow B. y col. 1999, Pulgarin C. y col. 2006, Cheng Y.W. 2007).

Por sus características, los PPOA son especialmente útiles como tratamiento previo a un proceso biológico de contaminantes persistentes y/o resistentes a la biodegradación, como pueden ser los plaguicidas. Prueba de ello son los numerosos estudios que se han llevado a cabo en los últimos años por diferentes grupos de investigación (Rodríguez M. y col. 2002, Sarria V. y col. 2003, Mantzavinos D. y col. 2004, I. Oller y col. 2007, Essam T. y col. 2007, Suryaman D. y col. 2006).

Como se ha indicado anteriormente, la eficiencia de estas técnicas radica en gran medida en la participación de los radicales hidroxilo (HO^{\bullet}); el radical hidroxilo es capaz de atacar prácticamente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar $10^6 - 10^{12}$ veces más rápido que oxidantes alternativos como el ozono (Vidal A. y col. 1994), lo que provoca que los procesos involucrados sean termodinámicamente más favorables y presenten una alta velocidad de oxidación.

En la tabla 1.1, se puede observar la gran diferencia entre los potenciales de oxidación de distintas especies (Baird C. 1999), mostrando que después del flúor, el HO^{\bullet} es el oxidante más enérgico. De todos modos, hay que indicar que actualmente se sabe que

no en todos los PPOA se generan radicales hidroxilo y que en otros casos, éstos no son la única especie oxidante implicada en el proceso (Pignatello J. J. y col. 1999).

<i>Especie</i>	<i>E⁰ (V,25°C)¹</i>
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

Tabla 1.1 Potenciales redox de algunos oxidantes

¹ Potenciales expresados con relación al Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH)

En la actualidad, los PPOA tienen un grado de desarrollo y comercialización variado y en constante cambio: mientras que algunas técnicas como la ozonización en medio alcalino están total o parcialmente comercializadas (Agustina T.E. y col. 2005) otros procesos potencialmente más interesantes por su economía de recursos energéticos como es la fotocatalisis solar se encuentran en una fase incipiente de comercialización (Blanco-Gálvez J. y col. 2007).

PROCESOS NO FOTOQUÍMICOS

Los procesos de oxidación avanzados no fotoquímicos originan especies muy reactivas, principalmente el radical hidroxilo, a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de distintas formas de energía, a excepción de la irradiación luminosa. Como se ha indicado anteriormente, existen una gran variedad de métodos, entre los que cabe destacar aquéllos que utilizan el hierro cero-valente (Bremner y col., 2006), los ultrasonidos (Adewuyi Y.G. 2001) o radiaciones ionizantes (Drzewicz P. y col., 2004), que están empezando a ser utilizados en la actualidad.

Los procesos que emplean el Ozono como oxidante, bien en medio alcalino (Glaze W.H. y col. 1987, Chiang Y.P. y col. 2006) o junto con el peróxido de hidrógeno (Agustina T.E. y col. 2005), son bastante eficientes tanto para aguas potables, incluida la propia desinfección (Smeets P.W.M.H. y col. 2006), como para tratar aguas residuales que contengan contaminantes recalcitrantes como los plaguicidas (Contreras S. y col. 2003, Ikehata K. y col. 2005). Sin embargo, no siempre consiguen eliminar totalmente la carga orgánica original, detectándose además la formación de numerosos subproductos hidroxilados residuales (Langlais B. y col. 1991). Desde el punto de vista operacional y de ingeniería, estos tratamientos presentan otras desventajas como la necesidad de una buena transferencia del oxidante de la fase gaseosa a la acuosa a través de una eficiente agitación y una relación molar bastante alta (mayor que 5:1) (Ormad P. y col. 1997).

Otro método también muy empleado es el reactivo de Fenton (Kong L. y col. 2007) y procesos similares ("Fenton-like" en inglés), consistente en el uso de sales de hierro y peróxido de hidrógeno (Bandala E.R y col. 2007). Sin embargo, este método se ve fuertemente potenciado por la radiación en el UV e incluso en el visible (foto-Fenton), por lo que se tratará en el apartado relacionado con los métodos fotoquímicos.

Finalmente, los otros procesos no fotoquímicos como la radiólisis γ (Petrovic M. y col 2007) y procesos con haces de electrones, el plasma no térmico, la descarga electrohidráulica con ultrasonido (cavitación electrohidráulica) (Capelo J.L. y col. 2006) y la oxidación en agua sub/y supercrítica (WAO y CWAO) presentan un elevado coste de instalación y de mantenimiento, por lo que su uso se está aplicando preferentemente a residuos muy especiales.

PROCESOS FOTOQUÍMICOS

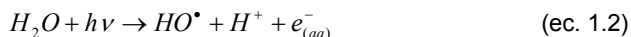
- **Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)**

Este proceso aprovecha la irradiación a longitudes de onda por debajo de 190 nm., y usa habitualmente lámparas de Xe ($\lambda = 172$ nm). La excitación electrónica en esta longitud de onda lleva, en la mayoría de los casos, a la ruptura homolítica de uniones químicas y puede producir la degradación de materia orgánica tanto en fase condensada como en gaseosa (Legrini O. y col. 1993, Gogate P.R. y col. 2004a).

El uso más importante de la radiación UVV es la fotólisis del agua (ecuación 1.1) que produce radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno con rendimientos cuánticos dependientes de la longitud de onda de irradiación (González M.C. y col.1995):



También, se producen electrones acuosos, pero con bajos rendimientos cuánticos (ecuación 1.2):



A partir de los radicales primarios, su reacción con O_2 genera rápidamente radicales perhidroxilo (HO_2^\bullet) y superóxido (O_2^\bullet) (ecuaciones 1.3 y 1.4):



Los oxidantes (HO^\bullet , HO_2^\bullet , O_2^\bullet) y reductores (H^\bullet , $e_{(aq)}^-$, HO_2^\bullet , O_2^\bullet) generados pueden producir simultáneamente reducciones y oxidaciones.

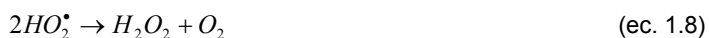
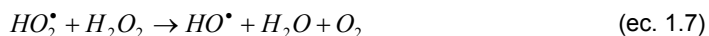
Esta técnica, aunque no está aún comercializada, se encuentra en plena etapa de desarrollo. Se utiliza para la degradación de contaminantes en aguas y en corriente de aire con alto contenido en humedad, para la obtención de agua ultra pura y para el tratamiento de compuestos difícilmente oxidables como los compuestos clorados y fluorados como $CICH_3$.

- **Ultravioleta – Peróxido de hidrógeno (UV/ H_2O_2)**

Este POA implica la formación de radicales hidroxilo por fotólisis del peróxido de hidrógeno y sus consiguientes reacciones de propagación. El mecanismo más comúnmente aceptado para la fotólisis del peróxido de hidrógeno es la ruptura homolítica del enlace O-O debida a la acción ultravioleta para formar dos radicales hidroxilo (Legrini O. y col. 1993, Schrank S.G. y col. 2007):



A continuación, el radical HO^\bullet puede atacar al peróxido de hidrógeno dando lugar a la siguiente secuencia de reacciones:



Al mismo tiempo, al estar presentes en el medio los contaminantes orgánicos, se inician reacciones con los diferentes radicales formados.

La fotólisis del agua oxigenada se efectúa casi siempre utilizando lámparas de vapor de mercurio de baja o media presión. Cerca del 50% del consumo energético se pierde en forma de calor o de emisiones por debajo de 185 nm que son absorbidas por la camisa de cuarzo. Normalmente, se usan lámparas con un máximo de emisión en 253.7 nm (Pera-Titus M. y col. 2004).

El uso de ultravioleta/peróxido ofrece grandes ventajas:

- El oxidante es comercialmente muy accesible, térmicamente estable y puede almacenarse en el lugar.
- Al poseer solubilidad infinita en el agua no hay problemas de transferencia de masa asociados a los gases, como ocurre en otros procesos como los tratamientos con ozono.

Aunque, como ya se ha comentado, el peróxido de hidrógeno es una fuente de radicales hidroxilo, ya que produce $2HO^{\bullet}/H_2O_2$, el método no es efectivo para degradar alcanos fluorados o clorados no susceptibles del ataque por HO^{\bullet} . Además, el proceso tiene baja eficiencia para tratar aguas de alta absorbancia en una longitud de onda inferior a 300 nm.

El método UV/ H_2O_2 es uno de los PPOA más antiguos y ha sido utilizado con éxito en la reducción de contaminantes presentes en aguas y efluentes industriales incluyendo organoclorados alifáticos, aromáticos, fenoles tanto clorados como sustituidos y plaguicidas (Legrini O. y col. 1993, Gogate P.R. y col. 2004a, Pera-Titus M. y col., 2004).

- **Ultravioleta – ozono (UV/O₃)**

El ozono (un gas con carácter oxidante por sí mismo) ve potenciada su actividad en muchos casos por la aplicación de radiación UV, generalmente a 254 nm. Esto se debe a que la molécula de O₃ se descompone a través de una secuencia de reacciones que le llevan a formar el radical hidroxilo (Legrini O. y col. 1993, Gogate P. R. y col. 2004).



El peróxido de hidrógeno así generado se fotoliza a su vez según la ecuación:



Y reacciona con el exceso de ozono, generando también radicales del siguiente modo:



El método se ha aplicado en la potabilización de aguas, en el tratamiento de aguas residuales altamente contaminadas, aguas procedentes de la industria aceitunera (Miranda M.A. y col. 2001a; 2001b), aguas residuales de la industria textil (Amat A.M. y col. 2004), aguas de la industria papelera (Amat A.M. y col. 2005) y en el tratamiento de aguas que contienen plaguicidas (Keisuke I. y col. 2005).

El problema del empleo de ozono radica en que implica siempre elevados costes económicos y requiere un equipamiento adicional para la destrucción del ozono remanente, además de los problemas de seguridad y salud.

- **Ultravioleta - Peróxido de hidrógeno – Ozono (UV/H₂O₂/O₃)**

La combinación de los tres oxidantes produce una aceleración de la reacción que ya ocurre en ausencia de luz, especialmente la reacción entre O₃ y el H₂O₂ (ec. 1.13):

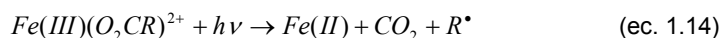


La adición de luz al proceso H₂O₂/O₃ produce un aumento de la eficiencia. Por otro lado, los tres procesos UV/H₂O₂, UV/O₃, y UV/H₂O₂/O₃ han mostrado ser muy efectivos

en la detoxificación de aguas subterráneas y remediación de suelos (Huang C.P, y col. 1992, Pera-Titus M. y col. 2004).

- **Ferrioxalato y otros complejos de Fe (III)**

En presencia de ciertos ligandos orgánicos tales como ácidos carboxílicos, el Fe(III) puede formar complejos estables o pares iónicos asociados que exhiben bandas de transferencia de carga del ligando al metal en el espectro UV-visible; son fotoquímicamente activos y generan Fe(II) por irradiación (ec. 1.14):



PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA DESARROLLADOS MEDIANTE RADIACIÓN SOLAR

De entre todos los PPOA, en esta Tesis Doctoral cobran un especial interés aquéllos que son capaces de aprovechar eficazmente la radiación solar. Estos procesos son la fotocatalisis heterogénea con TiO₂ y el proceso foto-Fenton.

- **Fotocatálisis Heterogénea**

La IUPAC define la fotocatalisis como: 'Cambio en la velocidad de una reacción química o su iniciación bajo la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia (el fotocatalizador) que absorbe la luz y participa en la transformación química de los reactivos'.

Por otra parte, define fotocatalizador como: 'Catalizador capaz de producir, tras absorción de luz, transformaciones químicas de los reactivos. El estado excitado del catalizador interactúa repetidamente con los reactivos formando intermedios de reacción y regenerándose tras cada ciclo de dichas interacciones' (Braslavsky S. E y col. 2005).

La fotocatalisis ha sido uno de los PPOA más estudiados en los últimos años para la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa. Uno de los motivos más importantes para este creciente interés radica en que las condiciones de operación

son más suaves y económicamente más viables. Otra de las grandes ventajas del empleo de fotocatalizadores es la posibilidad de utilizar energía solar como fuente de radiación (Malato S. y col. 2002, Bahnemann D. 2004).

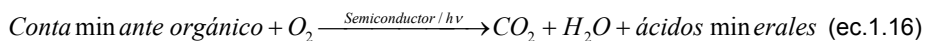
Muchos de los semiconductores utilizados como fotocatalizadores son óxidos metálicos como TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 y algunos sulfuros tales como CdS , ZnS entre otros, siendo adecuados para catalizar un amplio rango de reacciones fotocatalíticas (Gogate P.R. y col 2004). En la tabla 1.2, aparecen algunos compuestos semiconductores que podrían utilizarse en procesos fotocatalíticos, sus energías de salto de banda en (eV) y la longitud de onda (λ) máxima de la radiación requerida para activar el catalizador y producir los pares electrón-hueco. Dicha longitud de onda puede calcularse mediante la aplicación de la ecuación de Planck (ec. 1.15), donde E_λ es la energía de salto de banda del semiconductor, h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz:

$$E_\lambda = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{ec. 1.15})$$

Compuesto	Energía de salto de banda (eV)	Longitud de onda correspondiente a la energía de salto de banda (nm)
BaTiO_3	3.3	375
CdO	2.1	590
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe_2O_3	2.2	565
GaAs	1.4	887
GaP	2.3	540
SnO_2	3.9	318
SrTiO_3	3.4	365
TiO_2	3.2	387
WO_3	2.8	443
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336

Tabla 1.2. Semiconductores utilizados como catalizadores en procesos fotocatalíticos.

La fotocatalisis heterogénea permite la degradación, e incluso la mineralización, de gran variedad de compuestos orgánicos según la siguiente reacción (ec. 1.16).



La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares electrón-hueco en la partícula del semiconductor (figura 1.2). Cuando un fotón con una energía $h\nu$ que iguala o supera la energía de salto de banda del semiconductor, E_g , incide sobre éste, se promueve un electrón, e^- , de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) generándose un hueco h^+ en la Banda de Valencia (Hoffmann M.R. y col. 1995) (ecuación 1.17)



En esta situación, se produce una absorción de esos fotones y la formación, en el seno del catalizador, de pares electrón-hueco que se disocian en foto-electrones libres en la banda de conducción y foto-huecos en la banda de valencia.

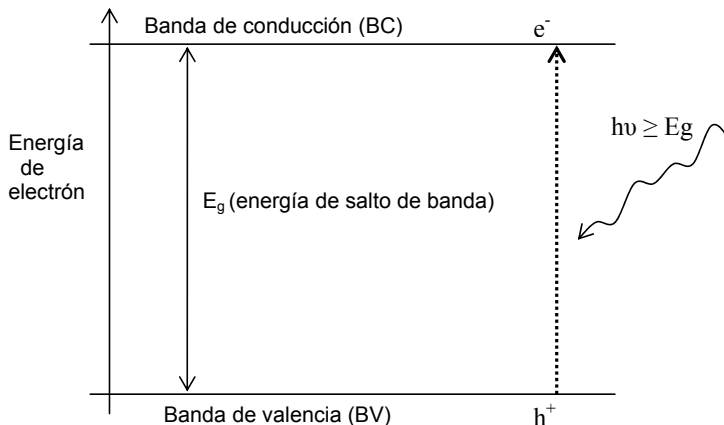


Figura 1.2. Diagrama energético de un semiconductor durante el proceso de fotooxidación.

De entre todos los semiconductores que pueden ser adecuados para la degradación de compuestos (tabla 1.2), el TiO_2 es el semiconductor con el que se han obtenido mejores resultados en el tratamiento de aguas con contaminantes orgánicos y el que se ha empleado en esta Tesis Doctoral (Jacob L. y col. 1993, Pramauro E. y col. 1997, Gogate P. R. y col. 2004, Chatterjee D. y col. 2005, I. Oller y col. 2005, Malato S. y col. 2007). Sólo el óxido de Zinc (ZnO) es tan activo como el TiO_2 , pero la gran estabilidad

del TiO_2 frente a la acción química (que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH) y la fotocorrosión (Hoffmann M. R. y col.1995) así como su bajo coste (Legrini O. y col. 1993, Hoffmann M. R. y col.1995) e inocuidad, han sido determinantes en la elección de esta sustancia como la más idónea. Además, el TiO_2 presenta la ventaja adicional de poder utilizar la radiación UV solar, debido a que la separación energética entre sus bandas de valencia y de conducción (tabla 1.2) permite que los fotones con longitud de onda inferior a 387 nm tengan energía suficiente para producir la excitación fotónica del catalizador (Herrmann J.M., y col. 1999).

El denominado “Degussa P-25” es el catalizador más utilizado en el proceso de fotocatalisis: constituido por un 80% de TiO_2 en forma de anatasa y 20% de TiO_2 en forma de rutilo (estados cristalográfico y amorfo, respectivamente) y posee un área superficial de 50 m^2/g . Este producto, entre los comerciales disponibles, ha demostrado ser el más activo después de los ensayos realizados por diversos autores y es reconocido como un estándar por la comunidad científica (Yamazaki S. y col 2001, Malato y col. 2002, Agrios A. G. y col 2005, García-Ripoll A. y col. 2007).

En la figura 1.3, se muestran los principales procesos que transcurren en una partícula de TiO_2 tras la excitación electrónica: los electrones y huecos fotogenerados pueden seguir varios caminos: *a*, *b*, *c* o *d*. Por un lado, pueden migrar a la superficie del semiconductor e intervenir en una *transferencia electrónica* con especies adsorbidas a la superficie de la partícula de semiconductor, ya sean especies orgánicas o inorgánicas (Herrmann J.M. y col. 1999): los electrones pasan a la banda de conducción donde pueden reducir a un aceptor de electrones (A) adsorbido en la superficie del semiconductor (normalmente oxígeno en una solución aireada), tal y como se muestra en el camino *a*.

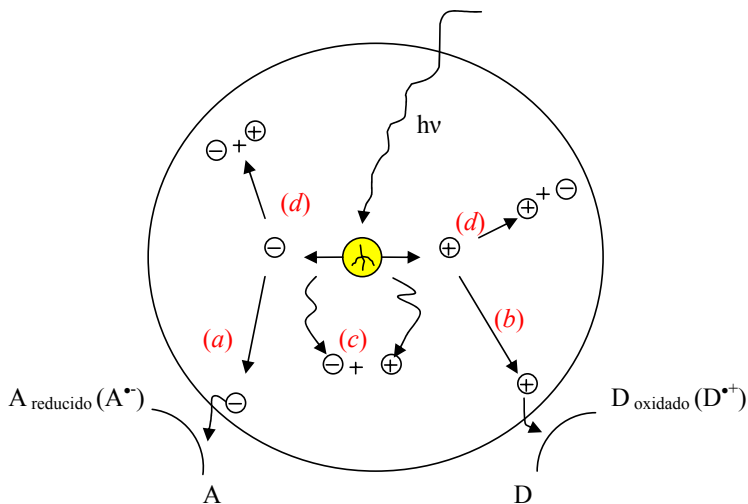


Figura 1.3. Ilustración de los principales procesos que transcurren en una partícula de TiO₂ tras la excitación electrónica. En la superficie, los electrones fotogenerados pueden reducir a un aceptor de electrones (a) y los huecos fotogenerados pueden oxidar a un dador de electrones (b). La recombinación electrón-hueco puede tener lugar en el interior de la partícula (c) o en su superficie (d).

Simultáneamente, los huecos de la banda de valencia pueden aceptar un electrón de una especie dadora de electrones (D) de manera que esta especie se oxida (camino *b*) (Hoffmann M.R. y col.1995). Las reacciones que se producen son las siguientes:

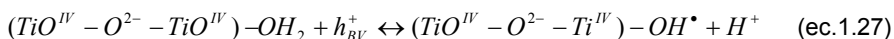
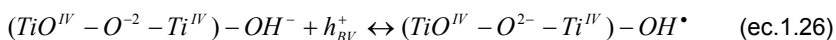
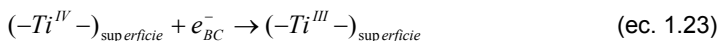
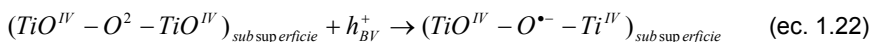
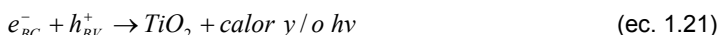


La captura de un electrón por parte de una especie A genera un anión radical A^{•-}, mientras que la captura de hueco por parte de una especie D genera un catión radical D^{•+} (Malato S. y col. 2007). Cada ión formado reacciona para dar productos intermedios y finales. El flujo neto de electrones es nulo con lo que el catalizador permanece inalterado. La excitación fotónica del catalizador constituye el paso inicial para activar el sistema catalítico.

En medio acuoso, en el proceso de la fotocatálisis heterogénea mediante TiO₂, se generan radicales hidroxilo (OH[•]) que favorecen la degradación de la materia orgánica:

la luz (solar o artificial) promueve el paso de un electrón desde la banda de valencia a la de conducción para generar finalmente, en presencia de agua, radicales hidroxilo (OH^{\bullet}).

Las reacciones 1.20 a 1.29 explican la formación de los distintos radicales y los procesos que pueden tener lugar al emplear TiO_2 como fotocatalizador (Legrini O. y col 1993). Tras la absorción de radiación (UV cercano, $\lambda \leq 387 \text{ nm}$) se generan, en primer lugar, pares e^-/h^+ que (ecuación 1.20) migran rápidamente hacia la superficie (Hoffmann M. y col 1995), donde los h^+ son atrapados por trampas de energía subsuperficial ($\text{Ti}^{\text{V}}\text{-O}_2\text{-Ti}^{\text{IV}}$) y los e^- por trampas superficiales ($-\text{Ti}^{\text{IV}}-$, ecuaciones 1.22 y 1.23), o bien por trampas externas mediante captadores o aceptores de electrones (A) y donantes de electrones (D), respectivamente (ecuaciones 1.24 y 1.25). Por otro lado, los pares e^-/h^+ generados pueden recombinarse. Para impedirlo, (ecuación 1.21), se requiere que D y A estén previamente adsorbidos en la superficie antes de la excitación del fotocatalizador por la radiación. Si el disolvente en el que ocurre la reacción es oxidorreductoramente activo (agua) también actúa como donante y aceptor de electrones de manera que, para una superficie de TiO_2 hidratada e hidroxilada, los huecos atrapados generan radicales OH^{\bullet} enlazados en la superficie (ver ecuaciones 1.26 y 1.27). Sin embargo, es importante destacar que incluso los electrones y huecos atrapados pueden recombinarse rápidamente en la superficie de la partícula. Para prevenir este proceso, el electrón puede ser capturado por oxígeno molecular pre-adsorbido formando el radical superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$ (ecuación 1.29) (figura 1.3).



En fase acuosa y en presencia de oxígeno disuelto, el agua actúa como elemento reductor (donador de electrones) y las reacciones 1.25 y 1.24 se transforman, respectivamente, en las reacciones 1.28 y 1.29. El agua y el oxígeno son, por tanto, elementos esenciales en el proceso, no existiendo degradación alguna en su ausencia.

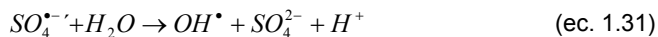


Los radicales hidroxilo son los principales causantes de las reacciones de oxidación de contaminantes orgánicos mediante la ruptura progresiva de sus enlaces. Además, actúan de manera no selectiva sobre los compuestos orgánicos. Se ha demostrado que mediante fotocatalisis heterogénea, se produce la oxidación de compuestos orgánicos simples y complejos tales como halogenados, derivados alcanos, alquenos, ácidos carboxílicos y sustancias aromáticas, etc. En compuestos aromáticos, por ejemplo, se produce la hidroxilación de la parte aromática y sucesivos pasos de oxidación/adición provocan la apertura del anillo. Los aldehídos y ácidos carboxílicos resultantes son descarboxilados y finalmente forman CO₂ (Amat A.M. y col. 1999).

Para aumentar la eficiencia del proceso de fotocatalisis, debe evitarse la recombinación de e⁻ y h⁺ que puede producirse tanto en el interior de la partícula del semiconductor (camino c) como en su superficie (camino d) (figura 1.3). Además, debe potenciarse en la interfase semiconductor/electrolito la transferencia electrónica para “capturar” electrones y/o huecos fotogenerados haciéndolos reaccionar con las especies en disolución.

Una forma de optimizar el proceso consiste en introducir reactivos que hagan la función de “captadores de electrones”, de manera que se reduzca la posibilidad de recombinación de los electrones y huecos generados antes de que estos den lugar al proceso de oxidación-reducción. Se han ensayado muchos reactivos con este fin (Yin S. y col. 2007, Wang J. y col. 2007, Adán C. y col. 2007, Sayilkan H. 2007) entre ellos los iones persulfato, cuya inclusión en el proceso puede mejorar significativamente su rendimiento (Minero C. y col. 1996, Malato S. y col. 2000, Yamazaki S. y col. 2001). Las ecuaciones 1.30 y 1.31 muestran las reacciones que ocurren en el sistema

fotocatalítico “mejorado” con TiO_2 -persulfato además de las anteriores reacciones 1.20 a 1.29:

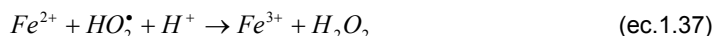
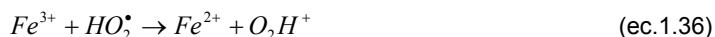


Como puede apreciarse, este sistema presenta la ventaja de producir radicales hidroxilo adicionales, además de radicales sulfato, al mismo tiempo que se consigue aumentar la reacción 1.28 al mantener los h_{BV}^+ separados de los e_{BC}^- mediante la reacción 1.30.

Otra forma de evitar este efecto de recombinación en el dióxido de titanio, es el dopado de este semiconductor. Con este nuevo método, se consiguen crear niveles de energía intermedios y pueden promocionar electrones absorbiendo fotones de menor energía. La consecuencia final es que el fotocatalizador es activo a radiaciones de 400 a 600 nm sin perder su actividad en el UV (Adán C. y col. 2007, Zhang S. y col. 2006).

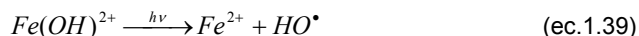
- **Reactivo de Fenton y procesos foto-Fenton**

El reactivo de Fenton consiste una mezcla de sales de hierro (II) y peróxido de hidrógeno (Fenton H.J.H. 1894, Pignatello J.J. y col. 1999 y 2006). Las sales de hierro descomponen el agua oxigenada según un proceso catalítico formando así radicales hidroxilo (especies con gran poder oxidante). Las reacciones que se producen durante el proceso (Ciésła P. y col. 2004, Pignatello J. y col 2006) son las siguientes (ec. 1.32-1.38):

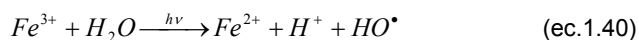
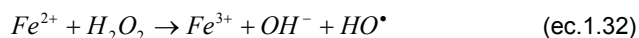


Bajo condiciones ácidas (pH 2-4), este reactivo es un poderoso oxidante de compuestos orgánicos (Ciésla P. y col. 2004). Este proceso también se denomina “Fenton térmico” porque emplea la energía térmica de los alrededores de la reacción para facilitar el paso de Fe^{3+} a Fe^{2+} (la palabra “térmica” no implica alta temperatura) (Pignatello J.J. y col. 2006).

Por otra parte, la reacción de reducción del Fe^{3+} aumenta considerablemente al complementar el proceso con radiación UV/visible con lo que pasaría a llamarse proceso o método foto-Fenton (Rodríguez M. y col. 2002, Lapertot M. y col. 2007). Es a pH próximo a 2.8 donde se alcanza la mayor concentración de la principal especie fotoactiva, el $Fe(OH)^{2+}$ (Bossman S. H. y col. 1998): al absorber en el rango 290-410 nm, la radiación solar favorece la aceleración del proceso (ec. 1.39):

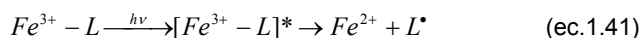


Por tanto, y teniendo en cuenta que también tiene lugar la ecuación anterior (ec. 1.39), las reacciones que ocurren en el proceso de foto-Fenton podrían resumirse básicamente en las siguientes (ec. 1.32 y 1.40):



En los tres casos (ec. 1.32, 1.39 y 1.40), se generan radicales hidroxilo (Sedlak D. y col. 1991; Augusti R. y col. 1998, Ciésla P. y col. 2004), especies fuertemente oxidantes capaces de degradar la materia orgánica de forma inespecífica.

Una descripción más detallada del proceso foto-Fenton involucra a varios complejos de hierro (los posibles ligandos L son OH^- , H_2O , HO_2^- , HSO_3^-/SO_3^{2-} , Cl^- , carboxilatos...) que, cuando están excitados, presentan transiciones de transferencia de carga ligando-metal como se describe en la reacción (ec. 1.41), alcanzando la producción de los deseados radicales.



Por otro lado, se observó también que el ion férrico acelera la descomposición del peróxido de hidrógeno ya que la fotólisis directa de soluciones ácidas de H_2O_2 produce radicales HO^\bullet (ec. 1.42) (Pignatello J. y col. 2006) y pequeñas cantidades de radicales HOO^\bullet (ec.1.43).



La reacción de foto-Fenton se introdujo a principios de los 90 como tecnología de tratamiento de aguas residuales (Lipczynska-Kochany E. 1991, Sun Y. y col. 1993, Kiwi J. y col. 2004). Más tarde, se aplicó esta técnica en aguas que contenían diferentes contaminantes como plaguicidas (Huston P. y col. 1999, Malato S. y col. 2003, Oller I. y col. 2005, Lapertot M. y col. 2006, Evgenidou E. y col. 2007), clorofenoles (Pera-Titus M. y col. 2004), contaminantes fenólicos (Herrera F. y col. 1998, Gernjak W. y col. 2003), productos farmacéuticos (Vogna D. y col. 2004, Pérez-Estrada L. y col. 2005), efluentes textiles (Rodríguez M. y col. 2002), industria papelera (Pérez M. y col 2002, Miranda M. y col. 2004, Muñoz M. 2006), etc.

Existen, además del proceso clásico de foto-Fenton, otros métodos muy relacionados llamados procesos tipo foto-Fenton (o, en inglés, Fenton-like). La modificación más simple consiste en cambiar el estado de oxidación del hierro (Miranda M. y col. 2004) añadiendo a la solución sales de Fe (III). En otros casos, también se pueden cambiar las sales de hierro por otros metales como Cu (II) o Cr (III) que son capaces de producir reacciones similares a las descritas para el hierro (Ciesla P. y col. 2004). (Santos-Juanes L. y col. 2008).

LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA COMO TRATAMIENTO PREVIO A UN PROCESO BIOLÓGICO POSTERIOR

En la actualidad, los procesos convencionales empleados en el tratamiento de aguas residuales (procesos físicos, químicos y biológicos) presentan ciertas limitaciones de aplicabilidad, efectividad y coste. Los procesos biológicos no siempre ofrecen buenos resultados cuando se trata de efluentes acuosos como aguas provenientes de la industria textil (Rodríguez M. y col. 2002), aguas contaminadas con plaguicidas (Malato S. y col. 2003, Oller I. y col. 2005, Arques A. y col. 2007) o aguas con compuestos procedentes de la industria farmacéutica, (Pérez-Estrada L. y col. 2005),

entre otras, que poseen contaminantes tóxicos o persistentes a dichos tratamientos biológicos.

Este problema puede resolverse realizando un pre-tratamiento a estos efluentes que transforme los compuestos persistentes en compuestos biodegradables, de forma que permita su posterior acople a un tratamiento biológico convencional. Es aquí donde entran en juego los Procesos de oxidación avanzada (PPOA); tecnologías basadas en la oxidación química, empleadas en esta Tesis Doctoral y cuyo objetivo principal se basa en oxidar estos compuestos problemáticos para formar compuestos biodegradables. Sin embargo, estas tecnologías no deben buscar la mineralización completa de los efluentes ya que, conforme los productos se oxidan, se forman intermedios más resistentes a la oxidación de manera que se incrementa el tiempo requerido de tratamiento, el consumo de energía y de reactivos químicos (catalizadores y oxidantes) (Muñoz I. y col. 2005), lo que repercute en un mayor coste global y en una menor eficiencia del proceso.

Por tanto, es importante determinar el momento en el que, con el mínimo porcentaje de mineralización, se obtiene la mayor eficiencia del proceso, siempre y cuando los intermedios formados no posean estructuras similares a los compuestos originales (tóxicos y no biodegradables) (Auguliano V. y col. 2006). El punto en que un agua residual pueda verse a un tratamiento biológico será aquél en el que los compuestos hayan dejado de ser tóxicos y se hayan transformado en otros más biodegradables.

En esta Tesis Doctoral, se han empleado diversos parámetros para describir la oxidación química, como el COD, la DQO y el Estado de Oxidación del Carbono (EOC). Además, se han empleado otros parámetros como el pH, conductividad, tensión superficial y las técnicas analíticas de cromatografía iónica y gases-masas, para establecer relaciones entre ellos y obtener una mayor información sobre los intermedios formados (parámetros y técnicas más detalladas en el apartado experimental).

Para comprobar el descenso en la toxicidad y aumento de la biodegradabilidad de los compuestos formados durante el proceso de oxidación, se han empleado distintos métodos que permiten evaluar dicha toxicidad o biodegradabilidad (todos ellos explicados más ampliamente en el apartado de metodología experimental): se han

realizado ensayos de toxicidad aguda (toxicidad inmediata) como la inhibición de la OUR (respirometría) o la inhibición de la luminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri* y se ha empleado también la inhibición de la DBO₅, como medida de toxicidad a medio plazo (5 días). En cuanto a los métodos de biodegradabilidad, se han realizado ensayos de DBO_{st} (medida a corto plazo o inmediata), DBO₅ (medida a medio plazo, 5 días) y el test de Zahn-Wellens (a largo plazo, 28 días). También, se han empleado otros parámetros como la relación DBO₅/DQO, que permite predecir cambios en la biodegradabilidad comparando los valores de las muestras parcialmente tratadas con los pertenecientes a contaminante original, y el Estado de Oxidación Media (EOM) que indica variaciones en la composición del efluente que podrían traducirse en cambios en la biodegradabilidad-toxicidad del mismo.

Como ya se vio anteriormente, en los últimos años se han llevado a cabo numerosos estudios por diferentes grupos de investigación (Rodríguez M. y col. 2002, Sarria V. y col. 2003, Mantzavinos D. y col. 2004, I. Oller y col. 2007, Essam T. y col. 2007, Suryaman D. y col. 2006) que demuestran que los PPOA son especialmente útiles como tratamiento previo a un proceso biológico de contaminantes persistentes y/o resistentes a la biodegradación, como puedan ser los plaguicidas.

Esta Tesis Doctoral aporta la combinación de dos PPOA como pre-tratamiento y la comparación/evaluación entre diferentes métodos de toxicidad y biodegradabilidad así como las relaciones entre éstos, siempre desde el punto de vista de la posibilidad de un acoplamiento de las aguas tratadas mediante un POA a un proceso biológico posterior. Se presenta un estudio de optimización de combinación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis heterogénea y foto-Fenton) y tratamientos biológicos en el tratamiento de aguas que contienen diferentes plaguicidas, tanto puros como comerciales, así como la mezcla de los mismos.

2.-OBJETIVOS

2.- OBJETIVOS

El objetivo general de esta Tesis Doctoral es el estudio de la fotodegradación mediante fotocatalisis solar con TiO_2 y foto-Fenton de aguas que contienen contaminantes persistentes (plaguicidas) para determinar el momento del tratamiento en que se alcanza la detoxificación del contaminante y aumenta su biodegradabilidad, con lo que se hace factible su acoplamiento a un tratamiento biológico convencional. Los estudios se realizarán con plaguicidas comerciales principalmente y con sus respectivos principios activos, con el fin de establecer comparaciones y determinar la influencia de aditivos presentes en la formulación comercial. Se emplearán plaguicidas con diferentes grupos funcionales: carbamatos y organofosforados para establecer comparaciones entre estructura y capacidad de fotooxidación.

El trabajo se enmarca en los proyectos de investigación: “Aumento de la biodegradabilidad y eliminación de contaminantes persistentes en efluentes acuosos mediante métodos de oxidación avanzada (fotocatalisis solar)” financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia (PPQ 2003-07596-C03-03) y “Desarrollo de sistemas acoplados de oxidación (fotocatalisis solar y oxidación biológica) para la depuración de efluentes acuosos contaminados con plaguicidas no biodegradables” financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia (CTQ 2006-14743-C03-02).

Para desarrollar ese objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. Determinar la viabilidad de fotodegradación con TiO_2 de plaguicidas puros y comerciales a escala de laboratorio (estudios cinéticos con diferentes cantidades de fotocatalizador, seguimiento de la mineralización y ensayos de toxicidad del contaminante).
2. Analizar posibilidades de la fotodegradación mediante Fenton y foto-Fenton de plaguicidas puros y comerciales a escala de laboratorio (seguimiento de la degradación del principio activo). Comparar el rendimiento del proceso con la fotocatalisis con TiO_2 .
3. Realizar estudios de fotocatalisis solar en planta piloto de plaguicidas puros y comerciales (estudios cinéticos, determinación de la cantidad de TiO_2 más adecuada a emplear en el proceso, estudios de toxicidad y

biodegradabilidad). Evaluación de la capacidad de la técnica para degradar plaguicidas a mayor escala y determinación del tiempo de tratamiento óptimo para acoplar con un proceso de depuración biológico.

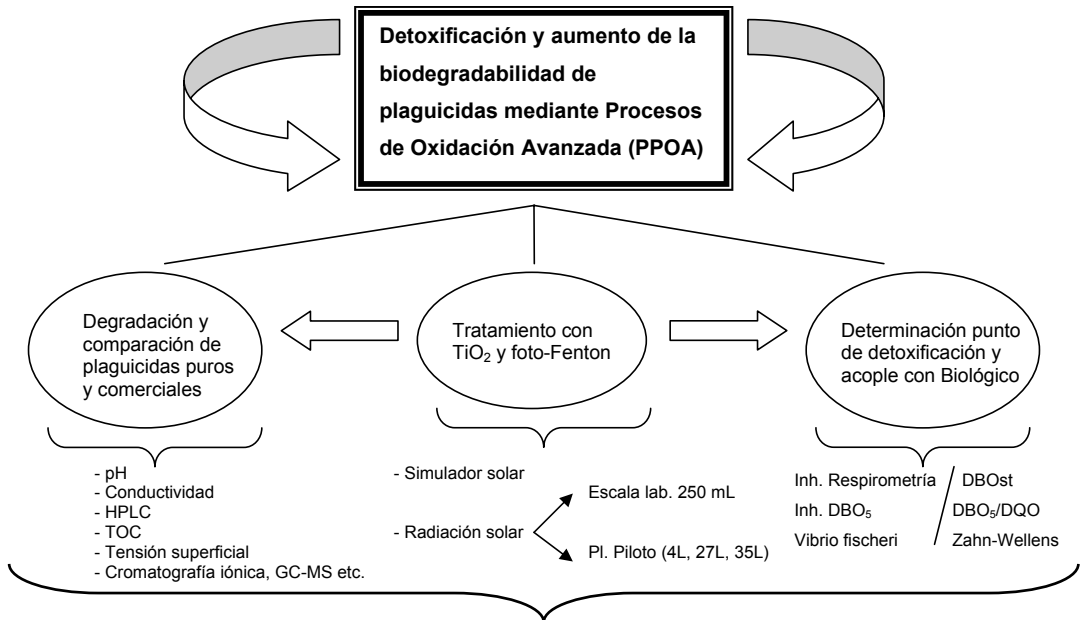
4. Estudios de foto-Fenton en planta piloto de plaguicidas puros y comerciales en condiciones optimizadas (seguimiento de la degradación del principio activo y la mineralización del compuesto). Comparación con los resultados obtenidos mediante TiO_2 y determinación del proceso que resulta más favorable para el tratamiento de los plaguicidas.
5. Comparar resultados de biodegradabilidad y toxicidad obtenidos analizando las semejanzas entre las diferentes técnicas analíticas empleadas.
6. Realizar estudios con una mezcla de plaguicidas comerciales tratados en condiciones óptimas de fotocatalisis. Análisis de la toxicidad, biodegradabilidad y determinación del punto óptimo de acoplamiento con un tratamiento biológico.
7. Determinar la influencia de la estructura del plaguicida (organofosforado o carbamato) en su facilidad para la fotodegradación.
8. Comprobar la influencia sobre la fotodegradación de los aditivos presentes en la formulación comercial y determinar la capacidad de la fotocatalisis para degradar estos aditivos. Analizar de igual modo su influencia sobre otros parámetros analíticos como tensión superficial.

3.-PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

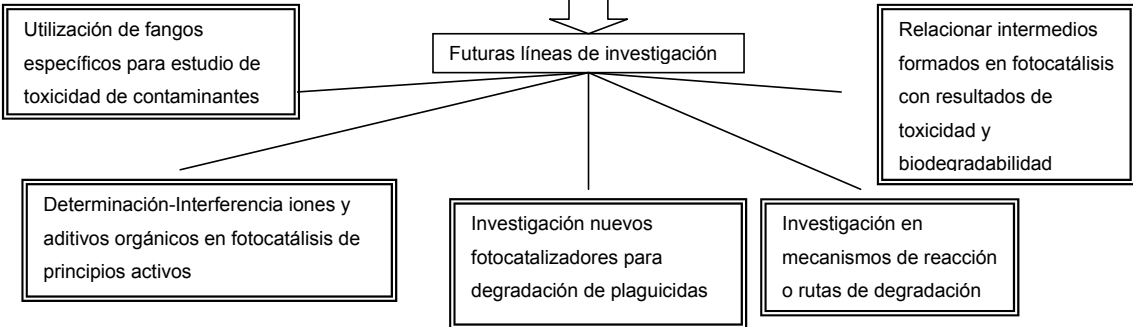
3.- PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Antecedentes:
 Tratamiento mediante fotocátalisis solar de contaminantes:
 - *Compuestos fenólicos*: Aguas de la Industria aceitunera (T.D. Antonio Arques) y Aguas de la Industria papelera (T.D. M. Fernanda López)
 - *Tensioactivos y Colorantes*: Aguas de la Industria textil (T.D. Jaime Pey)

Antecedentes:
 Comparación de métodos analíticos de Toxicidad y Biodegradabilidad (T.D. Rafael Vicente)



Tratamiento Mezcla plaguicidas en condiciones optimizadas y determinación punto detoxificación y aumento biodegradabilidad



4.-METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 REACTIVOS

Los compuestos estudiados en la presente Tesis Doctoral son contaminantes persistentes en disolución acuosa (plaguicidas comerciales y sus respectivos principios activos) empleados para comprobar la eficacia de los tratamientos de oxidación avanzada: fotocátalisis solar con TiO₂ y procesos foto-Fenton.

PLAGUICIDAS

Se han utilizado cuatro plaguicidas de amplio uso en la agricultura de la Comunidad Valenciana. Un insecticida de tipo carbamato como el carbaril y tres organofosforados con diferentes grupos funcionales: Dimetoato, Metidatió y Metil-Oxidemetón.

En la tabla 4.1 aparece resumido, el nombre del plaguicida comercial, el del principio activo, su fórmula química y el porcentaje en que está presente en el compuesto, así como la casa comercial suministradora:

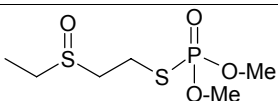
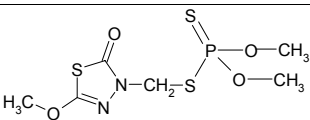
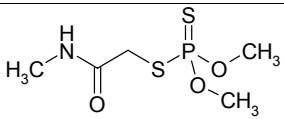
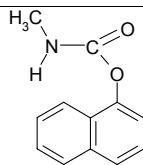
PRODUCTO COMERCIAL	PRINCIPIO ACTIVO	ESTRUCTURA QUÍMICA	RIQUEZA	PROCEDENCIA
METASYSTOX®	METIL-OXIDEMETÓN		25% (p/v)	BAYER
ULTRACID®	METIDATIÓN		40% (p/v)	SYNGENTA
LAITON®	DIMETOATO		40% (p/v)	LAINCO S.A.
SEVNOL®	CARBARIL		85% (p/p)	MAFA

Tabla 4.1. Estructura química y composición de los plaguicidas utilizados

FOTOCATALIZADOR (DÍOXIDO DE TITANIO, TiO₂)

El dióxido de titanio utilizado como fotocatalizador es el Aeroxide® TiO₂ P-25 (CAS n° 13463/67/7) obtenido de la empresa Degussa. Presenta las siguientes características:

- superficie específica (BET) 50±15 m²/g
- densidad aparente 130 g/L
- porcentaje de humedad < 1.5%
- pH (4% en agua) 3.5-4.5

REACTIVOS QUÍMICOS

La mayoría de reactivos químicos generales que se emplean en este trabajo tienen la pureza requerida por cada técnica analítica. En la tabla 4.2, se presentan estos productos, indicando su fórmula química, su procedencia comercial, su grado de pureza y los métodos analíticos en que se han aplicado:

PRODUCTO	FÓRMULA QUÍMICA	ORIGEN	TIPO	UTILIZACIÓN
Hidróxido sódico	NaOH	Prolabo	99% pureza	Ensayos Biológicos
Metanol	CH ₃ OH	Sigma – Aldrich	Grado Cromatográfico	HPLC
Acetonitrilo	CH ₃ CN	Sigma – Aldrich	Grado Cromatográfico	HPLC
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	Sigma – Aldrich	Grado Cromatográfico	HPLC
Ácido clorhídrico	HCl	Prolabo	37% pureza y d=1,19 kg/L	Control pH
Disolución estándar de pH	pH 7	Crison	Estándar	pH
Disolución estándar de pH	pH 4	Crison	Estándar	pH
Cloruro potásico	KCl	CRISON	0,01 M (1413)	Conductividad

			μS/cm a 25°C)	
Kit para DQO: Dicromato potásico Ácido sulfúrico Sulfato de plata Sulfato mercuríco	$K_2Cr_2O_7$ H_2SO_4 Ag_2SO_4 $HgSO_4$	Merck	Rango de medida: 25-1500 mgO ₂ /L	DQO
Acetato sódico	$NaC_2O_2H_3$	Panreac	99% pureza	Respirometría
Sulfato ferroso	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Prolabo	99% pureza	foto-Fenton
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	Panreac	30% (v/v)	foto-Fenton
N-Alitiourea	$C_4H_8N_2S$	Merck	98% pureza	DBO ₅
D+ Glucosa	$C_6H_{12}O_6$	Panreac	Anhidra Pura	DBO ₅
L- Ácido Glutámico	$C_5H_9NO_4$	Merck	P.A. Bioquímica	DBO ₅
Monohidrogenoftalato potásico	$C_6H_5O_4K$	Prolabo	99,5% pureza	DQO
Dihidrogenofosfato potásico	KH_2PO_4	Prolabo	99% pureza	Ensayos Biológicos
Monohidrogenofosfato potásico	K_2HPO_4	Prolabo	99% pureza	Ensayos Biológicos
Monohidrogenofosfato sódico	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	Prolabo	99% pureza	Ensayos Biológicos
Sulfato magnésico	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Prolabo	99% pureza	Ensayos Biológicos
Cloruro amónico	NH_4Cl	Prolabo	99% pureza	Ensayos Biológicos
Cloruro cálcico	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	Prolabo	99% pureza	Ensayos Biológicos
Cloruro férrico	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Prolabo	99% pureza	Ensayos Biológicos
Dietilenglicol	$C_4O_3H_{10}$	Panreac	99% pureza	Test Zahn-Wellens
Sulfato de zinc	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	Prolabo	99% pureza	<i>Vibrio fischeri</i>
Cloruro sódico	$NaCl$	Prolabo	Disolución	<i>Vibrio fischeri</i>

Tabla 4.2. Reactivos generales utilizados

AGUA ULTRAPURA

En las determinaciones analíticas, el agua ultrapura (grado Milli-Q) utilizada para todas las disoluciones fue obtenida de un equipo Millipore Elix 3510, y sus principales características son:

- Resistividad de entre 10-15 M Ω -cm
- COD menor de 30 μ g/L

GASES

El oxígeno utilizado para la combustión, en el ensayo de determinación del carbono orgánico disuelto (COD), fue suministrado por Praxair, presenta una pureza del 99% y contiene menos de 1 mg/L de CO₂, CO e HC previamente humedecido.

FILTROS DE MEMBRANA DE POLIPROPILENO

Las muestras tratadas fueron filtradas para su posterior análisis según los diferentes métodos analíticos utilizados. Se utilizan filtros de membrana de propileno, con un tamaño de poro de 0.45 μ m y un diámetro de 25 mm (proporcionados por WTW).

FILTROS DE CELULOSA

Los filtros de celulosa se emplearon para determinar los sólidos en suspensión de los fangos activos. Los filtros fueron proporcionados por WTW. Son filtros de celulosa, con un tamaño de poro de 1 mm y un diámetro de 90 mm.

CARTUCHOS PARA EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA

Los cartuchos para extracción en fase sólida empleados en la cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas fueron cartuchos Lichrolut EN 200 mg suministrados por Merck. Tienen una mezcla de polímero de etil vinil benceno y divinil benceno como adsorbente.

FANGOS ACTIVOS

Los fangos activos empleados proceden del reactor biológico de la estación depuradora de aguas residuales de Els Algars (Cocentaina), de tipo mixto: doméstico e industrial. Se mantuvieron en el laboratorio con aireación continua y alimentados ocasionalmente con acetato sódico y se utilizaron 24 horas después de su recogida. Presentaban un valor de sólidos sedimentados totales entre 2 y 4 g/L.

BACTERIAS LUMINISCENTES

Las cepas de bacterias luminiscentes utilizadas en el ensayo de inhibición de luminiscencia pertenecen a la especie marina *Vibrio fischeri* NRRL B-11177, suministradas por Macherey-Nagel GMBH & Co. KG. Se encuentran en forma de reactivos comerciales liofilizados y se conservan en un congelador entre -18°C y -20°C. *Vibrio fischeri* ha sido clasificada, según la hoja informativa B006 1/92 ZH 1/346 de la Asociación profesional de la industria química en el grupo de riesgo 1, es decir, que no supone ningún riesgo para las personas ni para los animales vertebrados.

TEST DE PERÓXIDOS

Para la detección de H₂O₂, se ha empleado como medida rápida (método colorimétrico) dos test de peróxidos en dos rangos diferentes: 1.10081.0001 (rango 1-100 mg/L H₂O₂ y rango 0.5-25 mg/L H₂O₂) suministrados por Merck.

4.2 EQUIPOS DE ANÁLISIS

Los equipos de análisis que se han utilizado en la realización de este trabajo se encuentran ubicados en:

- los laboratorios que el Departamento de Ingeniería Textil y Papelera tiene en la Escuela Politécnica Superior de Alcoy, tanto en los laboratorios docentes de química instrumental y general, como en el laboratorio de investigación del grupo de procesos de oxidación avanzada.
- los laboratorios que el grupo de detoxificación de aguas tiene en la Plataforma Solar de Almería.

BALANZA ANALÍTICA

La balanza electrónica (figura 4.1), de tipo analítico, es de la marca comercial SARTORIUS. Se ha empleado para la medida de las sustancias sólidas. Tiene un rango de medida de hasta 200 g y una sensibilidad de 0.1 mg.



Figura 4.1. Balanza Analítica

PH-METRO

El pH-metro empleado es de la marca CRISON modelo micropH 2002 con electrodos de pH de vidrio, electrodo de referencia y compensador de temperatura (figura 4.2):

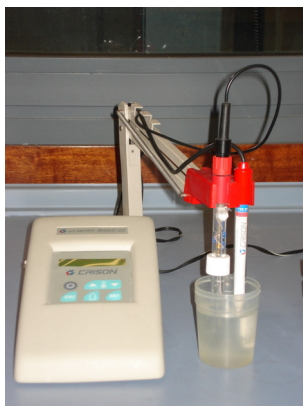


Figura 4.2. pH-metro

La norma estandarizada empleada ha sido Standard Methods 4500-H.

CONDUCTÍMETRO

El conductímetro empleado es de la marca CRISON, modelo microCM 2101 (figura 4.3), con célula de conductividad en electrodo de platino y con compensador automático de la temperatura.



Figura 4.3. Conductímetro

La norma estandarizada empleada ha sido Standard Methods 2510-B

TENSIÓMETRO

El tensiómetro empleado es de la marca CRUZ-K9 (figura 4.4). Posee un anillo de platino con el que se realiza la medida de tensión superficial.

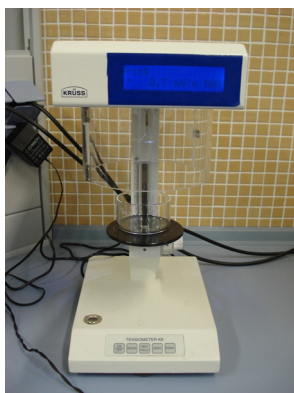


Figura 4.4. Tensiómetro

La norma estandarizada empleada ha sido UNE-EN 14372:2005

CROMATOGRAFO IÓNICO (CI). DETERMINACIÓN DE ANIONES Y CATIONES INORGÁNICOS

Para la detección de aniones, el cromatógrafo iónico (CI) empleado es un Dionex DX-600 formado por un muestreador automático (Dionex AS40), una bomba cuaternaria de gradiente (Dionex GP50), un horno termostatzado (Dionex LC30) y un detector de conductividad (Dionex ED50). La fase móvil pasa a través de una trampa de aniones (Dionex Ionpac ATC-3) que garantiza la pureza de la misma para fluir, a continuación, a través de la pre-columna (Dionex Ionpac AG11-HC 4 x 50 mm), la columna cromatográfica (Dionex Ionpac AG11-HC 4 x 250 mm), una supresora (Dionex ASRS-Ultra II 4mm) y la celda de conductividad eléctrica. Esta supresora trabaja con programas de gradiente y en modo de operación conocido como "AutoSuppression Recycle Mode", en el que el flujo a la salida del detector se introduce en un recipiente de 250 mL de capacidad cerrado y completamente lleno que alimenta de nuevo a la supresora, permitiendo proporcionar a la misma una solución regeneradora de composición estable.

En la detección de cationes el CI empleado es un equipo Dionex DX-120 con muestreador automático (Dionex AS40), una bomba cuaternaria, una pre-columna (Dionex Ionpac CG-12A 4 x 50 mm), una columna cromatográfica (Dionex Ionpac CS12A 4 x 250 mm), una supresora (Dionex CSRS-Ultra 4 mm) y una celda de conductividad eléctrica. A la salida de la celda, el efluente se introduce en el puerto de regeneración de la supresora con lo que ésta trabaja en la configuración estándar con programas isocráticos.

La señal emitida por el detector genera un pico cuya área se evalúa mediante una calibración interna. La respuesta del detector de conductividad no es lineal en todo el rango de medida, por lo que se realizan varias rectas de calibrado dentro del rango en el que la respuesta es lineal: 0-1 mg/L, 1-10 mg/L y de 10-50 mg/L (tanto para aniones como para cationes). Para el caso del amonio, las curvas de calibrado se ajustan a un polinomio de segundo grado debido a que el grado de disociación de ácidos débiles a bases débiles a pH neutro se ve afectado por su concentración. El rango para las rectas de calibrado de los ácidos carboxílicos es ligeramente diferente: 0-1 mg/L, 1-5 mg/L, 5-20 mg/L y 20-50 mg/L. La desviación estándar de ambos equipos es aproximadamente del 3%. La rutina de funcionamiento de los CI así como la evaluación y adquisición de los datos se lleva a cabo mediante la conexión a un ordenador en el que está instalado el software Chromeleon®.



4.5. Cromatógrafo iónico DIONEX-120

CROMATÓGRAFO LÍQUIDO DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC)

La determinación analítica de los plaguicidas se realizó por cromatografía líquida (Perkin Elmer Hitachi XL Autosystem, modelo D-7000, equipado con un detector diodo-array y automuestreador) (figura 4.6) y se utilizó una columna de fase reversa (LiChrosphere 100 RP-18).



Figura 4.6. Equipo de Cromatografía de Alta Presión (HPLC)

CROMATÓGRAFO DE GASES CON ESPECTRÓMETRO DE MASAS (GC-MS)

El cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas (GC-MS) utilizado es de la marca Shimadzu modelo GCMS-QP2010 (figura 4.7). Se ha empleado una columna Meta.X5 de la marca Teknokroma de 30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro y recubrimiento interno (fase estacionaria) de 0.25 μm , entrecruzada y químicamente ligada con polisiloxano conteniendo silfenileno.

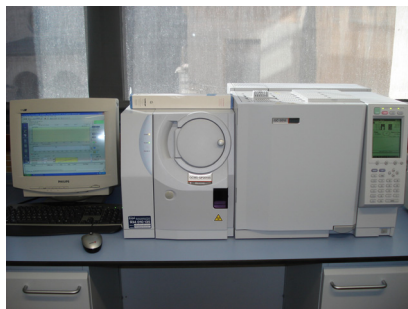


Figura 4.7. Cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas (GC-MS)

ANALIZADOR DE CARBONO ORGÁNICO DISUELTO (COD) Y NITRÓGENO TOTAL (NT)

La determinación del COD permite evaluar el grado de mineralización del contaminante durante el proceso fotocatalítico. Para ello, se ha empleado un Analizador de Carbono Orgánico Total Shimadzu modelo TOC-VCSH (Figura 4.8) que permite cuantificar la materia orgánica presente en una muestra líquida o sólida, equipado con automuestreador. Este analizador mide el Carbono Total (CT) y el Carbono Inorgánico Total (CIT) disueltos en agua; la diferencia entre ambas medidas proporciona el Carbono Orgánico Disuelto (COD).

Está compuesto por una válvula de inyección automática, un horno que puede calentar hasta 950 °C, un catalizador de platino sobre un soporte de alúmina (necesario para medir el carbono total, CT), una trampa (scrubber) para halógenos y un deshumidificador, un recipiente para ácido fosfórico (necesario para acidificar la muestra y medir el carbono inorgánico, CI), entrada y salida del gas para la combustión catalítica, oxígeno, un analizador automático y un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR) conectado a un registrador.



Figura 4.8. Analizador de Carbono Orgánico Total (COT)

El equipo contiene un generador de ozono (y un equipo térmico de destrucción del ozono) para medir la cantidad de nitrógeno total por la reacción del ozono con los compuestos nitrogenados y posterior quimioluminiscencia que se detecta en el IR, con un pico a 1200 nm.

ESTUFA

La estufa (figura 4.9) utilizada para la caracterización de los fangos es de la marca BINDER modelo ED23. Sirvió para calcular los sólidos en suspensión totales (SST) según Standard Methods 2540-D. Es una estufa de circulación de aire natural con una T^a máxima de $300 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$.



Figura 4.9. Estufa para determinación de SST

BOMBA DE VACÍO

La bomba de vacío empleada en la medida de los sólidos en suspensión totales de fangos activos es de la marca DINKO, modelo D-95, con una rampa de vacío de WTW con placa de filtro de 90 mm de diámetro (figura 4.2-10).

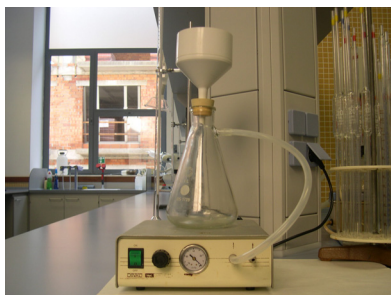


Figura 4.10. Bomba de vacío para determinación de SST

La norma estandarizada empleada ha sido Standard Methods 2540-D.

ANALIZADOR DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) se ha determinado empleando tubos Corning de vidrio Pirex (figura 4.11.a) de 16x100 mm con 10 mL de capacidad, de calidad óptica, donde se produce la digestión de la muestra a analizar. Los tubos, cerrados con tapón de rosca hermético y junta de teflón, se colocan en un bloque termoreactor MERCK modelo TR 300 (figura 4.11. b) con controlador automático de la temperatura.



Figura 4.11.a Tubos Corning



Figura 4.11.b Termoreactor

El análisis de los resultados obtenidos en la digestión de la muestra se ha realizado empleando un fotómetro modelo SPECTROQUANT® PHOTOMETER NOVA 60 (figura 4.12) que contiene 12 filtros a 340, 410, 445, 500, 525, 550, 565, 605, 620, 665, 690 y 820 nm. Su rango de medida está entre 0.001 UA y 1.000 UA y presenta una resolución de 0.001 UA. Está equipado con unas celdas para cubetas rectangulares de 10, 20 y 50 mm y para cubetas redondeadas de 16 mm.

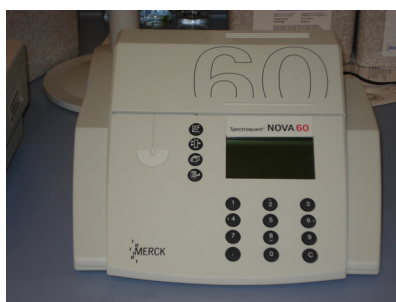


Figura 4.12. Fotómetro

El fotómetro NOVA 60 mide las transmitancias o absorbancias de las muestras y utilizando el software correspondiente puede dar directamente los resultados en mgO_2/L . Los resultados están basados en la ley de Lamber-Beer y la resolución de un ajuste por mínimos cuadrados de la relación entre la medida obtenida y unos patrones previamente utilizados.

RESPIRÓMETRO

Para realizar las medidas de respiración de los fangos activos se ha utilizado un respirómetro de la marca NEURTEK Medio Ambiente S.A., modelo BM3-LAB (figura 4.14). Se ha trabajado siempre en modo automático y en discontinuo en circuito hidráulico cerrado, lo que significa que el fluido circula de forma repetitiva sobre un mismo circuito. Este circuito consta de:

- depósito aireado (ida)
- celda de flujo con sensor de oxígeno disuelto
- cámara de reacción no aireada
- sistema de conmutación
- depósito aireado (vuelta)

Una vez que las muestras han pasado por cada uno de los ciclos y por un mismo sistema de análisis, se realizan las medidas de oxígeno disuelto que darán lugar a los correspondientes cálculos o determinaciones. El esquema de este ciclo está representado en la figura 4.13.

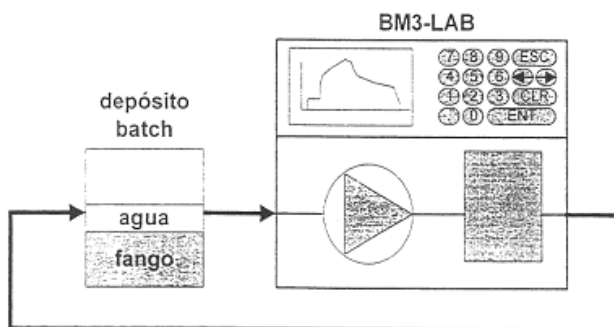


Figura 4.13. Esquema de funcionamiento del respirómetro
(cortesía de NeurteK Medio Ambiente S.A.)

El funcionamiento del respirómetro está basado en la medida automática y continua de la tasa de respiración de los fangos activos ($\text{mgO}_2/\text{L}\cdot\text{h}$). Para ello, se llevan a cabo secuencialmente las medidas de oxígeno disuelto (ISO 5814, 1990) a la entrada de la cámara de reacción (OD1) y a la salida de la cámara de reacción (OD2). El oxímetro utilizado, de tipo polarográfico, posee un electrodo de membrana donde el elemento sensor está protegido por una membrana plástica de polietileno y fluorocarbono. La corriente difusora producida es linealmente proporcional a la concentración de oxígeno y se transforma linealmente en unidades de concentración, por medio de varios procedimientos de calibración. En el oxímetro, un cátodo inerte de oro actúa como soporte facilitando la reducción del oxígeno disuelto de la muestra mientras que el ánodo de plomo se utiliza como fuente de electrones. Cátodo y ánodo están en todo momento en contacto con una disolución fuertemente alcalina de KOH. El oxímetro tiene un método de compensación automática de la T° y de la salinidad.

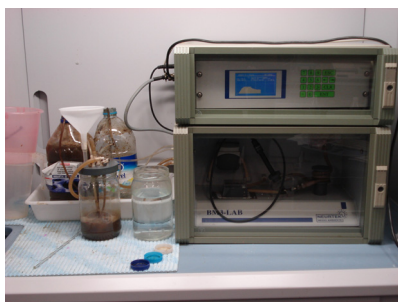


Figura 4.14. Respirómetro de laboratorio BM3-LAB

ANALIZADOR DE LA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO (DBO₅) OXITOP®

La Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅) (mgO_2/L) se ha medido utilizando unos recipientes de incubación de vidrio borosilicatado opacos (biómetros o botellas para la DBO) de 510 mL de capacidad cerradas en la parte superior de forma hermética. Son de la marca WTW, están calibradas y en la parte superior se puede colocar un recipiente de plástico con una trampa alcalina (NaOH o KOH sólidos) que permite que se produzca la depresión en el interior de la botella debido al consumo de oxígeno por parte de los microorganismos y posterior absorción del dióxido de carbono producido (ecuación 4.1).



Estos recipientes deben de colocarse en un refrigerador termostático a 20° C para mantener constante la temperatura y sobre unos agitadores magnéticos que permitan la agitación homogénea en el interior de las botellas.

En este caso, para medir la presión del interior se utilizó un OXITOP® (figura 4.15). El OXITOP® consiste en un sensor de presión piezoresistivo electrónico que registra automáticamente los datos de presión de modo continuo, registrando valores cada 24 horas durante cinco días.



Figura 4.15. Equipo para la determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno

LUMINÓMETRO

Para la medida de la intensidad de la bioluminiscencia emitida por *Vibrio fischeri* se ha empleado un fotomultiplicador, BioFix® Lumi-10 Macherey-Nagel GMBH & Co. KG (figura 4.16). Posee un detector de fotones de alta sensibilidad (ultra fase single photon counter) que trabaja a una longitud de onda entre 380-630 nm. El equipo, que presenta un display gráfico y puede ser conectado a un ordenador a través de un cable RS232, puede efectuar ensayos de toxicidad, mutagenicidad e incluso ensayos de biología molecular y bioquímicos, gracias al software integrado que presenta.



Figura 4.16. Luminómetro

Los resultados se pueden mostrar en forma de % de inhibición, % de estimulación o unidades relativas de luz (RLU, siglas debido a la forma en inglés, relative Light units). Las cubetas de medida pueden ser de dos tamaños: 50x12 mm ó 75x15 mm. Las utilizadas en los ensayos son las de 50x12 mm.

4.3 REACTORES SOLARES

En este trabajo, se ha utilizado un simulador solar (escala de laboratorio) y tres plantas piloto con diferentes características:

- dos de ellas (de 4 L y 27 L) situadas en la azotea de la Escuela Politécnica Superior de Alcoy,
- la otra (de 35 L) perteneciente a la Plataforma Solar de Almería (PSA), situada en la población de Tabernas (Almería).

ESCALA DE LABORATORIO

- **Simulador solar**

El simulador solar empleado en los experimentos es de la marca Oriel Instruments modelo 81160 (figura 4.17). Está equipado con una lámpara de Xenon que puede trabajar entre 200 y 500 W y producir un espectro uniforme que simula la luz solar. El simulador consta de una carcasa que contiene la lámpara, el ignitor de la lámpara, lentes de colimación, el integrador óptico, compuerta y fuente de alimentación. Posee un reflector elipsoidal que recoge el 70% de la radiación producida. Esta radiación es

focalizada en el integrador óptico, produciendo un haz de luz divergente recogido por las lentes, uniéndolo en un haz de área de 51x 51 mm.



Figura 4.17. Simulador solar

ESCALA PLANTA PILOTO

Las plantas piloto utilizadas son de tipo CPC (captadores cilindro-parabólicos compuestos).

- **Captadores parabólicos compuestos**

Los captadores parabólicos compuestos (CPC) surgieron en los años 70 para lograr concentración solar mediante dispositivos estáticos (Collares-Pereira M. 1995) y son captadores estáticos con una superficie reflectante que sigue una involuta alrededor de un reactor tubular cilíndrico. Presentan ciertas ventajas: estos sistemas solares CPC son simples, económicos, fáciles de usar y requieren una baja inversión inicial. Además, proporcionan las mejores ópticas para sistemas de baja concentración y pueden ser diseñados con un rango de concentración próximo a uno ($FC = 1$), con lo que presentan las ventajas de los captadores cilindro parabólicos (estructura con una superficie altamente reflectante y concentradora de la luz UV con forma de parábola y seguimiento solar en uno o dos ejes) y de los sistemas estáticos (Giménez J. y col. 1999).

Es más, este tipo de captadores CPC con $FC = 1$ captan toda la radiación UV que alcanza el área de apertura del CPC (tanto la directa como la difusa) y la reconducen al reactor (Goswami D.Y. y col. 1997, Yi-zhong W. y col. 1998). La luz reflejada por el CPC se distribuye hacia la parte posterior del receptor tubular con lo que prácticamente toda circunferencia del tubo receptor queda iluminada (figura 4.18).

La configuración del fotorreactor es tubular debido a la sencillez de manejo de fluido siendo el diámetro del tubo uno de los parámetros más importantes, ya que es importante garantizar una adecuada relación entre la distribución de la iluminación, la concentración de catalizador y la eficiencia del proceso fotocatalítico. Normalmente, los diámetros empleados están entre 25 y 50 mm ya que diámetros mayores favorecen un excesivo volumen sin iluminar, con la consiguiente reducción de la eficiencia general del proceso y diámetros menores aumentan considerablemente las pérdidas de carga. La forma en que la radiación incide sobre el catalizador y la longitud del camino óptico que sigue ésta en su interior es otro factor que influye considerablemente sobre la concentración óptima del mismo.

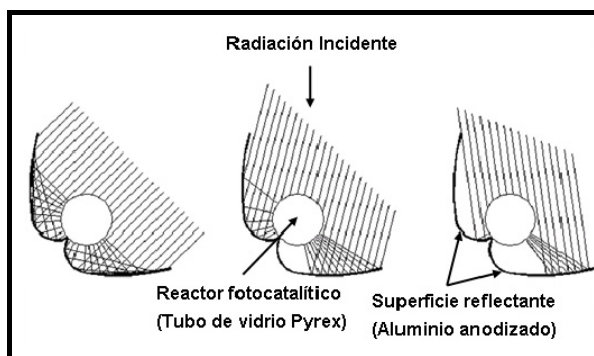


Figura 4.18. Radiación solar reflejada en un captador parabólico compuesto ($FC = 1$) (Blanco, 2002).

Por otro lado, los reactores empleados para procesos de fotocátalisis, han de tener una elevada transmisividad en el UV y una elevada resistencia a la degradación. El principal objetivo de la superficie reflectante es dirigir y reflejar la luz útil hacia el reactor para conseguir un máximo aprovechamiento de la misma y evitar pérdidas. Por ello, para su construcción se emplean materiales como fluoropolímeros (inertes químicamente, con buena transmisividad y resistencia y buenos difusores de la luz UV), materiales acrílicos, varios tipos de vidrio, como el borosilicato (con bajo contenido en hierro ya que éste absorbe UV) el aluminio anodizado y el cuarzo (muy costoso). Los fotorreactores CPC empleados en esta Tesis Doctoral, están formados por reflectores fabricados con aluminio altamente anodizado y reactores fotocatalíticos de vidrio tipo Pyrex.

- **Planta piloto de fotocátalisis solar de 4 L**

La planta solar de 4 L SOLARDETOX® ACADUS-2005/0.25 (figura 4.19) es una pequeña planta de fotocátalisis, realizada totalmente en aluminio anodizado, lo que asegura una gran resistencia a la corrosión. Dispone de un pequeño depósito donde se introduce la disolución de la muestra a tratar. Está equipada con una bomba centrífuga impulsora PanWorld 5PX-Z de propileno reforzado con fibra de vidrio con rotor cerrado y de escasa potencia (11 W), que requiere un volumen mínimo de trabajo de 3.5 L para evitar problemas por la formación de burbujas de aire. Tiene 4 tubos de borosilicato de 750 mm de longitud y 32 mm de diámetro, con un volumen de 0.6 L cada tubo (por donde circula la disolución), siendo el volumen irradiado de 1.8 L. Estos tubos están colocados sobre una superficie de espejos de aluminio tipo CPC de 1 (un) sol de concentración. La superficie útil irradiada es de 0.257 m² y presenta una inclinación de 30°. El rango de volumen de trabajo varía entre 3.5 y 4.3 L siendo la temperatura máxima de trabajo de 55 °C. Tiene acoplado un radiómetro ACADUS 85, que consta de un sensor ultravioleta de teflón, de tipo fotométrico (fotodiodos tipo Ga-As-P, de difusión, con filtro incorporado, rango de respuesta entre 300-400 nm con un pico de medición a 370 nm): mide la radiación solar en unidades de potencia/superficie (W/m²) y se integra automáticamente por el LS-3300 para indicar la energía recibida (W·h/m²) en el rango ultravioleta cercano.



Figura 4.19. Planta piloto de fotocátalisis solar de 4 L.

- **Planta piloto de fotocátalisis solar de 27 L**

La planta solar de 27 L es una SOLARDETOX® ACADUS-2001 (Figura 4.20) proporcionada por Ecosystem. Es una planta solar de fotocátalisis con características similares a la anterior. El radiómetro utilizado para medir la intensidad solar es idéntico al de la planta de 4 L. La bomba es una centrífuga impulsora PanWorld 100PX-X de

propileno reforzado con fibra de vidrio, arrastre magnético y mayor potencia que la anterior (140 W). Así mismo, requiere un volumen mínimo de funcionamiento de 22 L para evitar problemas por formación de burbujas de aire. La planta solar tiene 16 tubos de borosilicato, de 1500 mm de longitud y 32 mm de diámetro, con un volumen de 1.2 L cada tubo, siendo el volumen total irradiado de 15.1 L. Cada tubo está colocado sobre un espejo de aluminio del tipo CPC de 1 (un) sol de concentración. El conjunto de espejos sobre los que se encuentran los tubos se encuentra orientado al sur y presenta una inclinación de 30°. La superficie útil irradiada es de 2.15 m² y el rango de volumen de trabajo varía entre 22 y 32 L.

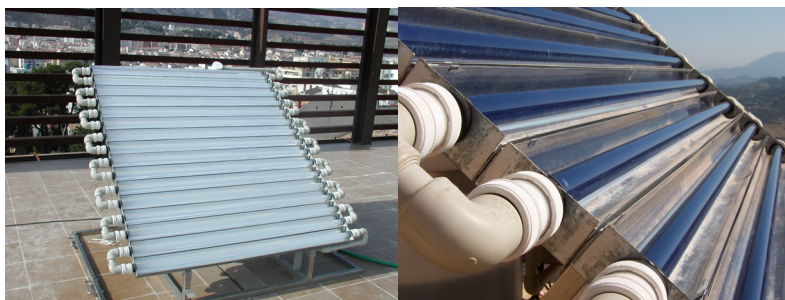


Figura 4.20. Planta piloto de fotocátalisis solar de 27 L (izda.) y detalle de los tubos (dcha.)

- **Planta piloto de fotocátalisis solar de 35 L**

La planta piloto de 35 L empleada se encuentra ubicada en la Plataforma Solar de Almería (PSA) y utiliza radiación solar natural para la realización de los experimentos.



Figura 4.21. Fotografía de los dos fotorreactores CPC gemelos tomada en la PSA

En la PSA se construyeron dos prototipos gemelos formados por tres módulos de CPC dispuestos en serie, con una superficie irradiada de 3.08 m² (figura 4.21). El reflector

CPC está fabricado con aluminio altamente anodizado. Cada uno de los módulos está montado sobre un marco de chapa galvanizada que consta de 8 tubos. La estructura global se encuentra inclinada con un ángulo de 37° . Los tres módulos están conectados en serie y el fluido de trabajo circula directamente de uno a otro hasta un tanque de recirculación esférico de vidrio borosilicatado de 10 L de capacidad (situado detrás del fotorreactor). Una bomba centrífuga (PAN WORLD, Modelo: NH-100 PX, 100 W) devuelve el fluido a los captadores a un caudal constante de 20 L/min. De este modo, el flujo, en régimen turbulento (Reynolds alrededor de 17000), se establece en un circuito formado por tubos de vidrio irradiados y tubos opacos de HDPE (polietileno de alta densidad). Cada fotorreactor está formado por 24 tubos de borosilicato, de 1500 mm de longitud cada uno y diámetro exterior de 32 mm. El volumen total de cada reactor es de 35 L y el volumen irradiado en cada reactor de 22 L. El área total irradiada en cada tubo de 1.0275 m^2 y el área total irradiada en el reactor es de 3.0825 m^2 .

Cada uno de los tanques esféricos dispone de una tapa de cristal que permite introducir los reactivos, un electrodo de pH o cualquier otro elemento útil. Por otro lado, en la tubería de entrada a ambos tanques se han insertado dos termopares en línea (PT-100, Philips, Digital-280) que indican la temperatura en cada instante en el interior de los fotorreactores. En la figura 4.22, se muestra el diagrama de flujo de ambos reactores CPC gemelos.

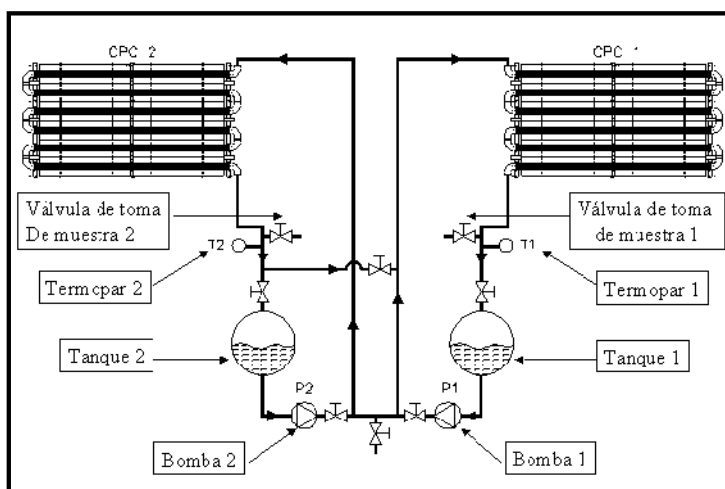


Figura 4.22. Diagrama de flujo de los dos fotorreactores solares CPC gemelos construidos en la PSA (cortesía de la PSA).

4.4 PROCESO EXPERIMENTAL: TÉCNICAS ANALÍTICAS

CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC-UV)

El seguimiento de la concentración de cada uno de los contaminantes estudiados durante su degradación por fotocátalisis se realiza mediante cromatografía líquida de alta resolución con detector de UV. Para ello, se empleó el Equipo (HPLC) explicado en el apartado 4.2.

En la cromatografía líquida de alta resolución, la fase móvil se bombea a alta presión por una columna que contiene partículas de fase estacionaria con un diámetro entre 3 y 10 μm . En la cromatografía en fase reversa, la fase estacionaria es menos polar que la fase móvil, los solutos más polares eluyen primero y la retención del soluto se incrementa aumentando la polaridad de la fase móvil. Dicha fase móvil suele estar formada por una mezcla de agua o ácido sulfúrico 10^{-3} M y un disolvente orgánico (metanol, acetonitrilo, etc.). La elección del procedimiento de separación se basa en características del soluto: tamaño, polaridad y naturaleza iónica). Dependiendo de la muestra que se analice, puede emplearse una elución isocrática, en la que la proporción de fase móvil no cambia durante el análisis o en gradiente, en la que dicha proporción se modifica a lo largo del análisis. A la salida de la columna cromatográfica, el contaminante genera una señal en el detector de UV/Vis linealmente relacionada con su concentración y con las propiedades de absorción de luz del mismo y que por tanto es útil para su identificación y cuantificación.

Para realizar el análisis, la muestra se diluye con el mismo disolvente orgánico empleado en el método de detección y en un porcentaje semejante al usado en dicho método. Entonces es filtrada a través de un filtro de membrana de propileno de 25 mm de diámetro y 0.45 μm de tamaño de poro para eliminar los posibles sólidos en suspensión presentes en la disolución. Este tratamiento previo de las muestras tiene como objeto disolver los compuestos orgánicos en forma sólida suspendidos en la mezcla y evitar la adsorción del contaminante analizado sobre el filtro. Además, la adición de disolventes en la preparación detiene toda posible reacción de cualquiera de las sustancias orgánicas en el proceso foto-Fenton. En los experimentos de fotocátalisis con TiO_2 , la dilución de la muestra con un disolvente orgánico tiene un objetivo adicional: permitir la determinación no sólo de la cantidad de compuesto

disuelto en el agua sino también de la adsorbida sobre el catalizador, ya que el proceso facilita su desorción.

Como fase móvil, se emplearon diferentes mezclas isocráticas de ácido sulfúrico 0.01M (B), metanol (C), agua destilada (A) y acetonitrilo (D): 50% de B y 50% de C, para Metil Oxidemetón y Dimetoato, 60% de B y 40% de C para Metidatión, 48% de B y 52 % de C para Carbaril y 50% de A y 50% de D para la mezcla de plaguicidas. En todos los casos, el flujo fue de 1 mL/min. La absorbancia se midió a 220 nm en el caso del Metil Oxidemetón, 210 nm para el Dimetoato, 280 nm para el Carbaril y 215 nm para el Metidatión. En todos los casos, la identificación y cuantificación de los compuestos se realizó por comparación de tiempos de retención y áreas, tras inyección de patrones de concentración conocida.

Para comprobar si la concentración inicial obtenida en los experimentos se corresponde con la que teóricamente se esperaba de acuerdo con el COD de la fórmula, diariamente se inyecta una disolución patrón con una concentración del contaminante a analizar aproximadamente la mitad de la inicial empleada en el experimento.

CROMATOGRAFÍA IÓNICA

La determinación analítica de los iones en disolución se realizó por cromatografía iónica. La cromatografía iónica (CI) es un método de separación y determinación de iones que se basa en el uso de columnas cromatográficas que contienen resinas de intercambio iónico. Los procesos de intercambio iónico se basan en los equilibrios de intercambio entre los iones de una disolución y los iones del mismo signo de la fase estacionaria. Existen dos tipos de resinas dependiendo de la naturaleza del ión retenido, por un lado están las resinas de intercambio catiónico cuyos puntos activos más comunes son los grupos de ácido sulfónico (H^+SO_3^- , ácido fuerte) y los de ácidos carboxílicos (H^+COO^- , ácido débil). Y por otro, las resinas de intercambio aniónico que contienen grupos de amina cuaternaria ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$, base fuerte) o grupos de amina primaria (NH_3^+OH^- ; base débil) (Skoog D.A. 1996 y 2000).

En esta Tesis, con objeto de analizar el mecanismo del proceso de fotocátalisis solar, se empleó el Cromatógrafo Iónico explicado en el apartado 4.2. El proceso se basa en la medida de iones inorgánicos que aparecen como consecuencia de la liberación de

los heteroátomos presentes en la molécula del contaminante (Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}). Además, la técnica permite determinar la concentración de ciertas especies iónicas (NH_4^+ , NO_3^-) con lo que se puede establecer el nivel de degradación alcanzado de los intermedios finales del tratamiento.

La fase móvil empleada en los equipos de cromatografía iónica consiste en una solución acuosa (agua ultrapura Milli-Q) de iones que compiten con los analitos de los puntos activos de la fase estacionaria. En el caso de Cl para la medida de aniones, la fase móvil utilizada contiene una mezcla hidróxido sódico y H_2O . Para la determinación de cationes normalmente se emplea ácido sulfúrico.

Las muestras procedentes de un tratamiento fotocatalítico heterogéneo con TiO_2 se filtran directamente sobre los propios viales proporcionados por Dionex a través de un filtro de membrana de polipropileno (apartado 4.1). A continuación, los viales se introducen en el muestreador automático. Las condiciones de operación de los dos equipos y de detección de los iones inorgánicos se muestran en la tabla 4.3.

Equipo	Iones	Caudal bomba	Fase móvil (porcentajes)
Dionex DX-120	Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}	1.2 mL/min	H_2SO_4 20 mN (isocrático)
Dionex DX-600	Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}	1.5 mL/min	$\text{H}_2\text{O}/ \text{NaOH}$ 100 mM (80/20): 0-8 min $\text{H}_2\text{O}/ \text{NaOH}$ 100 mM (65/35): 8-15 min (Gradiente)
Dionex DX-600	Acetato, formiato, propionato, piruvato, oxalato y maleato	1.5 mL/min	$\text{H}_2\text{O}/ \text{NaOH}$ 5 mM (80/20): 0-8 min $\text{H}_2\text{O}/ \text{NaOH}$ 5 mM (80/20): 8-18 min $\text{H}_2\text{O}/ \text{NaOH}$ 100 mM (85/15): 18-28 min $\text{H}_2\text{O}/ \text{NaOH}$ 100 mM (70/30): 28-38 min (Gradiente)

Tabla 4.3. Fase móvil y condiciones de detección en los Cromatógrafos Iónicos

Para comprobar el buen funcionamiento de ambos equipos y que existe una calibración correcta, diariamente se inyectan disoluciones patrón de los iones que se van a medir.

CROMATOGRAFÍA DE GASES-ESPECTROMETRÍA DE MASAS (GC-MS)

La cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masa (GC-MS) es una herramienta analítica muy utilizada para identificar productos de degradación. Esta técnica presenta importantes ventajas: la gran cantidad de información estructural adquirida, la posibilidad de utilizar librerías comerciales que hacen posible la identificación de productos de degradación desconocidos, la solidez y fiabilidad de las interfases GC-MS y la alta sensibilidad y separación eficiente que evita el solapado de compuestos con estructuras similares.

La identificación de los productos intermedios se lleva a cabo basándose en los espectros de sus masas por impacto electrónico: el espectrómetro de masas empleado (apartado 4.2) posee una fuente de ionización de impacto de electrones con control independiente de la temperatura. Las muestras ionizadas pasan por un filtro de masas cuadrupolo y llegan al detector multiplicador de electrones.

Para la preparación de las muestras se ha realizado una extracción en fase sólida usando cartuchos de extracción (apartado 4.1). Finalmente, las muestras se han concentrado en metanol.

Se ha utilizado helio como gas portador con un flujo de 8 mL por minuto. Las muestras se han inyectado en modo split con una temperatura de inyector de 200 °C. El programa de temperaturas de la columna empieza a 60 °C y se mantiene durante 4 minutos llegando a los 250 °C con una velocidad de subida de temperatura de 5 °C/min.

ANÁLISIS DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT) Y NITRÓGENO TOTAL (NT)

La determinación del Carbono Orgánico Total (COT) o Carbono Orgánico Disuelto (COD) y Nitrógeno Total (Nt) en disolución de las muestras ensayadas se realizó empleando un Analizador de Carbono Orgánico Total (COT) y Nitrógeno Total (Nt) explicado en el apartado 4.2.

La determinación del COD permite evaluar el grado de mineralización del contaminante durante el proceso fotocatalítico. La medida de nitrógeno total, permite determinar la cantidad de Nitrógeno presente en la muestra.

El análisis de CT se realiza por la combustión de las muestras en un tubo relleno de un catalizador de platino soportado sobre bolas de alúmina, a una temperatura de 680° C. El CT presente en la muestra se oxida dando lugar a CO₂ que es arrastrado por oxígeno, enfriado y secado mediante un deshumidificador. El CO₂ es analizado mediante un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR) generando un pico cuya área es proporcional a la cantidad de carbono presente en la muestra.

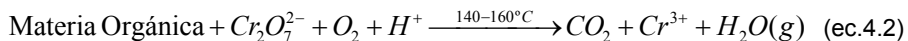
El análisis de Nt se lleva a cabo mediante la combustión de las muestras en las mismas condiciones que el COD pero a una temperatura de 740° C, lo que produce NO₂, que es analizado mediante un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR), generando un pico cuya área es proporcional a la cantidad de nitrógeno presente en la muestra y es integrada por un procesador de datos.

Para medir el CIT, se burbujea aire sobre la muestra en presencia de ácido fosfórico (25% p/v). La descomposición de los carbonatos y bicarbonatos (CIT) genera CO₂ que es arrastrado por el oxígeno y procesado en el NDIR, de la misma forma que el CT. La relación lineal entre el área calculada por el procesador de datos y la concentración correspondiente de CT y CIT permite una cuantificación basada en rectas de calibración internas.

Con objeto de eliminar los sólidos en suspensión presentes en la muestra, previo al análisis, se filtran unos 20 mL en tubos de análisis de TOC-TN; a través de filtros de membrana de propileno de 25 mm de diámetro y 0.45 μm de tamaño de poro (apartado 4.1). A continuación, se produce la inyección automática de la muestra y se realiza la medida de COD por diferencia entre el CT y el CIT.

ANÁLISIS DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) se define como la cantidad de oxígeno consumido en la oxidación del compuesto a ensayar por acción del dicromato potásico en caliente. Permite medir la cantidad de materia oxidable existente y se expresa, en este caso, en miligramos de oxígeno consumido por litro (mgO₂/L). La reacción que tiene lugar se describe en la ecuación 4.2.



La digestión de la muestra se lleva a cabo en tubos Corning (ver figura 4.11.a), utilizando como condiciones de operación una temperatura de 423 K y un tiempo de 150 minutos. Una vez homogeneizada y filtrada la muestra se introducen, en el tubo de digestión, 3 mL de ésta sobre una disolución presente en los tubos que contiene dicromato potásico, ácido sulfúrico y sulfato mercúrico en proporciones distintas según el contenido en cloruros y el intervalo de medida deseado (25 a 1500 mgO₂/L ó 10 a 150 mgO₂/L según la cantidad de materia activa de la muestra); y por último, sulfato de plata que actúa como catalizador. A continuación, se tapa el tubo para evitar pérdidas por volatilidad de sustancias con baja presión de vapor y se agitan los reactivos utilizados debido a las variadas densidades de origen. Transcurrido el tiempo de digestión, las muestras se extraen de la placa calefactora y se enfrían a temperatura ambiente.

El análisis de los resultados obtenidos en la digestión de la muestra se ha realizado empleando un fotómetro, modelo SPECTROQUANT[®] PHOTOMETER NOVA 60 (apartado 4.2). El fotómetro NOVA 60 mide las transmitancias o absorbancias de las muestras y puede dar directamente los resultados en mgO₂/L.

La determinación del Cr(III) se realiza por espectrofotometría a una longitud de onda de 600 nm. En este caso, la disolución toma un color verde-azulado debido al ion Cr(III) indicando que hay bastante materia orgánica presente en la muestra. Utilizando cubetas con un paso óptico de 10 mm, el método presenta linealidad hasta valores de DQO iguales a 1000 mg O₂/L, siendo necesario proceder a dilución de la muestra cuando su DQO supera este valor.

El método presenta interferencias negativas en el caso de los compuestos alifáticos volátiles de cadena lineal que no se oxidan en cantidad apreciable, debido a que están presentes en la fase de vapor y no entran en contacto con el líquido oxidante. Estos compuestos se oxidan de manera más efectiva cuando se agrega Ag₂SO₄ como catalizador. Los iones cloruro, bromuro y yoduro también se oxidan parcialmente en las condiciones del ensayo. Las dificultades causadas por la presencia de los haluros se pueden superar, en buena parte, por formación de complejos antes del proceso de reflujo con sulfato de mercurio (HgSO₄), que forma cloruro mercúrico (HgCl₂) y cloromercuriato ([HgCl₄]²⁻) ambos solubles y resistentes a la oxidación con dicromato.

Es importante añadir una cantidad suficiente de HgSO_4 ya que, en caso de que no reaccione con todos los haluros presentes, éstos podrían reaccionar a su vez con el catalizador (Ag_2SO_4), dando valores erróneos de la DQO.

TENSIÓN SUPERFICIAL

La tensión superficial es una medida del equilibrio de fuerzas existentes en un líquido, entre las de adhesión (entre líquido y superficie que lo contiene) y de cohesión (entre moléculas del propio líquido). En el seno del líquido se compensan, dando una resultante nula, pero en las proximidades de la superficie, puesto que disminuye el número de moléculas por encima, dan una resultante hacia el interior de la disolución que tiende a minimizar la superficie.

Las medidas de tensión superficial se han realizado utilizando un tensiómetro descrito en el apartado 4.2. Para realizar la medida, se deposita el anillo de platino, previamente calentado al rojo para eliminar cualquier sustancia adherida a él, perfectamente horizontal tocando la superficie del líquido: se trata de medir la fuerza necesaria para separar el anillo de la superficie del líquido problema. La tensión es máxima cuando el menisco que forma el líquido se rompe.

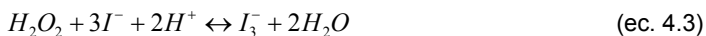
Para determinar el valor de tensión superficial de cada muestra ensayada, se han realizado 10 medidas y se calculó la media de los valores de los 10 ensayos. El valor de la tensión superficial de la muestra se expresa en mN/m.

DETERMINACIÓN DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

En los experimentos de foto-Fenton, se utiliza peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como reactivo oxidante, por lo tanto, para la evaluación de la eficiencia de la oxidación química, resulta interesante medir su consumo y concentración en cada instante del proceso.

Para su valoración en esta Tesis Doctoral se ha utilizado la volumetría yodométrica. Es un método analítico empleado para analizar diversos agentes oxidantes y se basa en la adición en medio ácido, de un exceso de ión yoduro que reacciona con el agente oxidante (en nuestro caso H_2O_2) formando el anión I_3^- (ecuación 4.3), que se valora con una disolución de tiosulfato usando almidón como indicador. El almidón forma un complejo con el ión triyoduro de color azul grisáceo oscuro que vira a transparente en

el momento en que el tiosulfato ha reaccionado completamente con el anión I_3^- para dar de nuevo ión yoduro (ecuación 4.4).



En función de si la concentración de H_2O_2 esperada es mayor o menor de 100 mg/L, se toman entre 5 y 25 mL de muestra respectivamente para que la sensibilidad del método analítico sea la máxima. Se adicionan 20 mL de H_2SO_4 2N para obtener un medio ácido, 25 mL de KI 0.2 M (33.2 g/L) y alrededor de 8 gotas de almidón (Merck, ref: 5445). Esta mezcla se mantiene hasta que la reacción de oxidación-reducción se complete (30 minutos) en un recipiente cerrado en la oscuridad a temperatura ambiente. Posteriormente, se valora con $Na_2S_2O_3$ 0.05 M (24.8 g/L) hasta decoloración de la disolución.

Para determinar la concentración de peróxido de hidrógeno que hay en la muestra (ecuación 4.5), se tiene en cuenta que el número de equivalentes de peróxido de hidrógeno presente en la disolución es igual, en el punto de equivalencia, al número de equivalentes de tiosulfato gastado en la valoración (ec.4.5):

$$\begin{aligned} n^\circ \text{ equivalentes } (H_2O_2) &= n^\circ \text{ equivalentes } (S_2O_3^{2-}) \\ N_{H_2O_2} \times V_{\text{muestra}} &= N_{S_2O_3^{2-}} \times V_{\text{valorante}} \quad PM_{H_2O_2} \times n^\circ e^- \times V_{\text{muestra}} = M_{S_2O_3^{2-}} \times n^\circ e^- \times V_{\text{valorante}} \\ M_{H_2O_2} &= M_{S_2O_3^{2-}} \times \frac{V_{\text{valorante}}}{V_{\text{muestra}}} \quad PC_{H_2O_2} = 0.05 \times \frac{V_{\text{valorante}}}{V_{\text{muestra}}} \times 34 \text{ g/mol} \\ C_{H_2O_2} \text{ (mg/L)} &= 1700 \times \frac{V_{\text{valorante}}}{V_{\text{muestra}}} \quad (\text{ec.4.5}) \end{aligned}$$

Este método analítico no se recomienda para concentraciones de peróxido de hidrógeno inferiores a 50 mg/L debido a que las interferencias provocadas por el ión Fe^{3+} y especialmente el oxígeno disuelto presentes en las muestras pueden ser considerables (ambas especies pueden oxidar al ión yoduro). En el caso en el que la concentración esperada de peróxido de hidrógeno sea inferior a 50 mg/L, la valoración se realiza en las muestras recién tomadas con las tiras de "Merckoquant" (apartado 4.1).

DETERMINACIÓN DEL HIERRO EN DISOLUCIÓN MEDIANTE MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO (ISO 6332)

La presencia de Fe^{2+} es muy importante en la degradación por foto-Fenton de los contaminantes. Cuando el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} , un pH superior a 3 y la presencia de iones fosfato provocan su precipitación en forma de hidróxido férrico y fosfato férrico. Por ello, para asegurar el buen funcionamiento del tratamiento mediante un proceso foto-Fenton, la determinación de la cantidad de hierro en forma de Fe^{2+} o Fe^{3+} según el estado en que se encuentre la reacción foto-catalítica, resulta imprescindible.

Una vez disuelto el ión ferroso, forma un complejo coloreado con tres moléculas de 1,10-fenantrolina. Este complejo se forma en un intervalo de pH comprendido entre 2 y 9, aunque este rango es suficientemente amplio para asegurar la formación cuantitativa del complejo, es necesario mantener un pH entre 3 y 3.5 con lo que la medida se lleva a cabo en una solución tampón (ácido acético/acetato). La absorbancia del complejo Fe^{2+} con 1,10-fenantrolina es proporcional a la concentración de ión ferroso y se mide a 510 nm.

Este método puede presentar interferencias: el color que pueden tener las muestras procedentes del foto-Fenton supone una interferencia importante a tener en cuenta ya que se trata de un método espectrofotométrico; la presencia de otros agentes oxidantes (como el peróxido de hidrógeno) en solución oxidan al ión ferroso a férrico el cual no forma complejo con la fenantrolina y algunos metales pesados pueden formar complejos con la fenantrolina o precipitar con ella. En este trabajo de investigación, las principales interferencias que se encuentran son las debidas al color de la muestra y al peróxido de hidrógeno. La presencia de peróxido de hidrógeno en el tratamiento foto-Fenton provoca que el ión ferroso se oxide rápidamente a férrico, con lo que en la mayoría de las muestras se mide hierro total al reducir todo el Fe^{3+} en solución a Fe^{2+} mediante la adición de ácido ascórbico. De esta forma, se puede comprobar si existe pérdida de catalizador por precipitación del Fe o si la cantidad añadida al inicio del proceso se mantiene constante durante el mismo.

En el proceso de valoración del ión Fe^{2+} , se toman 4 mL de muestra previamente filtrada a través de un filtro de polipropileno (4.1) y se añade 1 mL de solución 1,10-fenantrolina (1 g/L) y 1 mL de solución tampón (250 g/L de acetato amónico y 700 mL/L de ácido acético en agua destilada). Después de 1 minuto se mide la absorbancia a una longitud de onda de 510 nm y cubeta de un 1 cm de paso de luz en

un espectrofotómetro (Unicam-II). Si las muestras no presentan color, se hace el cero del equipo poniendo agua destilada en la posición de la muestra y aire en la referencia; las muestras se miden siempre con aire como referencia. Pero si la muestra está coloreada, el cero se hace colocando agua destilada en la posición de la muestra y de la referencia y para la medida de la muestra, se introduce en la referencia una segunda cubeta que en lugar de fenantrolina contenga una solución formada por los 4 mL de muestra filtrada, 1 mL de solución tampón y 1 mL de agua destilada.

Para la evaluación de hierro total, se añade a la mezcla (muestra filtrada, fenantrolina y solución tampón) una espátula de ácido ascórbico de forma que el ión férrico se reduzca a ión ferroso y se pueda medir la absorbancia del complejo Fe^{2+} -fenantrolina a 510 nm. Se procede del mismo modo con el blanco que se coloca en la posición de referencia cuando las muestras son coloreadas. La diferencia entre el hierro total y el Fe^{2+} proporciona el valor de la concentración de Fe^{3+} presente en la muestra.

La concentración de hierro se calcula utilizando una recta de calibración externa realizada para un rango de concentraciones de 0 a 10 mg/L de ión ferroso (ecuación 4.6) a partir de los datos de absorbancia obtenidos en el espectrofotómetro. Si la concentración esperada de hierro total o Fe^{2+} es superior a 10 mg/L se deben realizar diluciones.

$$C_{\text{Fe}^{2+}} (\text{mg} / \text{L}) = (7.15 \times \text{Absorbancia} - 0.036) \times \text{factor dilución} \quad (\text{ec.4.6})$$

MEDIDA DE LA RADIACIÓN UV

En esta Tesis Doctoral, en los ensayos realizados en planta piloto se ha empleado un radiómetro para la medida de la radiación UV. De este modo, se tiene en cuenta la radiación global que llega a los fotorreactores de la planta; la radiación directa (que no sufre alteraciones al atravesar la masa atmosférica) y la difusa (sufre alteraciones a su paso por la atmósfera debido a los procesos de absorción y dispersión de la luz). En las plantas piloto de 4 L y 27 L se ha empleado un radiómetro modelo ACADAUS 85 para la medida de la UV global, y en la planta de 35 L el radiómetro es un KIPP&ZONEN, modelo CUV3. Todos ellos se encuentran montados en sus respectivas plataformas inclinadas con el mismo ángulo que los captadores cilindro

parabólicos. Los radiómetros proporcionan datos en términos de radiación incidente, W_{UV}/m^2 y radiación acumulada Wh, para longitudes de onda inferiores a 400 nm.

La radiación solar incidente sobre el fotorreactor se ha incluido en los cálculos cinéticos de los experimentos de degradación mediante una aproximación matemática para poder comparar experimentos llevados a cabo en diferentes días en diferentes condiciones meteorológicas (presencia de nubes). Para ello, se ha empleado una relación entre el volumen de la planta (V_i), el tiempo experimental (t), la superficie de los captadores iluminada (A_r) y la densidad de la radiación ($UV_G = W_{UV} m^{-2}$) medida por el radiómetro. Los datos de radiación se adquieren continuamente y se calcula el promedio de la radiación incidente sobre la superficie del colector ($\overline{UV}_{G,n}$) para cada período de tiempo (t) y así calcular la energía acumulada en ese período. De este modo, se calcula la cantidad de energía recogida por los captadores (por unidad de volumen) desde el inicio del experimento hasta que se toma cada muestra (ecuación 4.7):

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_i}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (\text{ec.4.7})$$

Donde t_n es el tiempo experimental de cada muestra y $Q_{UV,n}$ es la energía acumulada (por unidad de volumen, kJ/L) incidente en el reactor en cada análisis realizado durante el experimento.

Sin embargo, por considerarse más práctico, en esta Tesis Doctoral se han representado los resultados de degradación obtenidos en planta piloto frente al tiempo de iluminación expresado en (t_{30W}) y no en términos de energía acumulada $Q_{UV,n}$. Para ello, se asume que la radiación UV solar media en un día perfectamente soleado durante 2 horas alrededor del mediodía es aproximadamente de 30 W_{UV}/m^2 (ec. 4.8).

$$t_{30W,n} = t_{30W,n-1} + \Delta t_n \frac{UV}{30} \frac{V_i}{V_T}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (\text{ec.4.8})$$

Donde t_n es el tiempo experimental para cada muestra, UV es la radiación solar ultravioleta media medida durante Δt_n , t_{30W} es el tiempo de iluminación normalizado, V_i es el volumen del reactor iluminado y V_T el volumen total del fotorreactor.

MÉTODOS DE ANÁLISIS DE LA TOXICIDAD

Existen diversos métodos para la medida de la toxicidad de una disolución. Cada ensayo se basa en el empleo de diferentes organismos expuestos al contaminante a ensayar, pero ninguno puede considerarse como óptimo para determinar el grado de toxicidad de una muestra y, por tanto, no proporciona valores absolutos de toxicidad ni permiten descartar a los demás.

Para el desarrollo del trabajo experimental de esta Tesis Doctoral, es necesario determinar el punto de tratamiento de fotocatalisis en que se consigue detoxificar la disolución, por lo que se ha recurrido a varios ensayos que nos permiten evaluar este parámetro. Estudios previos (Arques A. y col 2007) demuestran que, aunque existe cierta correlación en los resultados obtenidos mediante diferentes técnicas analíticas, es difícil realizar extrapolaciones. Por ello, se han llevado a cabo distintas medidas de modo paralelo y se han comparado posteriormente los resultados obtenidos.

- **Determinación de la inhibición de la respiración de fangos activos**

En este método, los fangos activos vienen a ejercer el papel de reactivo en el funcionamiento del sistema de análisis respirométrico.

La medida de la respirometría se basa en el consumo de oxígeno de los microorganismos contenidos en los fangos activos. A este consumo de oxígeno lo denominamos “respiración” y a la velocidad de consumo de oxígeno la llamaremos “tasa de respiración” (OUR, oxygen uptake rate, y se mide en $\text{mgO}_2/\text{L}\cdot\text{h}$). Esta tasa de respiración se mide con una sonda de membrana para la medida del oxígeno disuelto que está situada en el respirómetro (apartado 4.2).

Los propios fangos presentan un consumo de oxígeno cuando se lleva a cabo la oxidación del sustrato intercelular en ausencia de sustrato extracelular. A este consumo se le denomina “tasa de respiración endógena” (OUR_{end}). A tiempos relativamente cortos (inferiores a una hora), los fangos presentan también un consumo de oxígeno debido a la conversión de la materia orgánica lentamente biodegradable (adherida al flóculo) en materia orgánica fácilmente biodegradable. La suma de ambos valores se denomina “tasa de respiración básica” (OUR_b) y se puede considerar, a efectos prácticos, constante. Tanto la tasa de respiración endógena como la básica son

directamente proporcionales a la concentración de sólidos en suspensión totales del fango activo.

El fango utilizado proviene del reactor biológico secundario de la estación depuradora de aguas residuales de Els Algars (Alcoy). Este fango presenta una cantidad de sólidos en suspensión totales que varía entre 2 y 4 g/L y una respiración normalmente de tipo básica. Es importante destacar que el fango activo utilizado en este ensayo de toxicidad no está preadaptado a las diferentes muestras que van a ser analizadas.

El equipo BM3-LAB utilizado mide la tasa de respiración debida a la metabolización de la materia orgánica proveniente de una muestra externa, denominada “tasa de respiración del sustrato en exceso” (OUR_s). El equipo crea un respirograma para OUR , que representa el consumo de oxígeno frente al tiempo y a partir del respirograma calcula algunos parámetros útiles para el estudio de la toxicidad y la biodegradabilidad.

Para el ensayo de la inhibición de la respiración de fangos activos, se introducen 500 mL de fangos activos no preadaptados (aireados durante un mínimo de 24 horas) en el reactor del equipo. A continuación, se ceba el equipo según el procedimiento que describe el manual de funcionamiento. Cuando se estabiliza la línea base (OUR_{end}), en aproximadamente 5-10 min, provocamos en el fango activo una tasa de respiración máxima (OUR_{max}) por medio de la adición de un compuesto orgánico fácilmente asimilable por los fangos; para ello, utilizamos 1g de acetato sódico. El propósito es que en el momento de la medida de la muestra a analizar, la fauna microbiana se encuentre totalmente activa. De este modo, obtenemos una OUR_{max} (figura 4.23).

Una vez alcanzada y estabilizada la OUR_{max} , añadimos el plaguicida a ensayar, cuya cantidad y forma de adición varía según el tipo de ensayo que vayamos a realizar:

- en el caso de la comprobación de la toxicidad de los plaguicidas para su elección inicial (apartado 5.1) se añade directamente 0.1 g/L sobre los fangos.
- en el caso de la comprobación de la toxicidad de las muestras tratadas, se vierten 250 mL de la muestra a los 500 mL de fangos. La medida de la inhibición se corrige mediante la ecuación 4.10 que tiene en cuenta el efecto de dilución de los fangos.

En el caso de que la muestra presente un cierto grado de toxicidad, la tasa de respiración empezará a descender a lo largo del tiempo hasta alcanzar una respiración final otra vez estable (OUR_f) (figura 4.23).

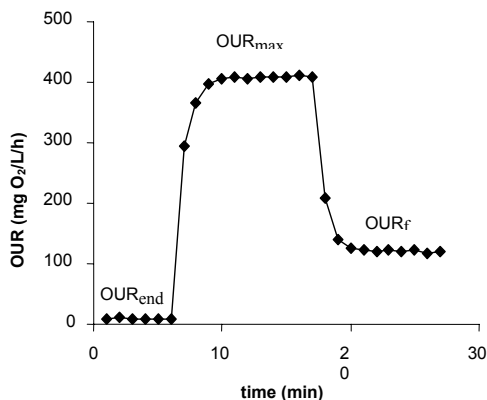


Figura 4.23. Diagrama OUR/t para la inhibición de la respiración de fangos activos

Para calcular el porcentaje de inhibición (% inh), se utiliza el descenso del consumo de oxígeno de los fangos activos con la ecuación 4.9.

$$\% inh = \left(\frac{OUR_{max} - OUR_f}{OUR_{max}} \right) \times 100 \quad (\text{ec. 4.9})$$

La dilución de los fangos por la adición de los volúmenes de muestra provoca un descenso en el OUR que se determinó inicialmente en un experimento control (inh_B); por este motivo, se calculó una inhibición corregida (% inh_c) a través de la ecuación ec. 4.10.

$$\% inh_c = \left(\frac{inh - inh_B}{100 - inh_B} \right) \times 100 \quad (\text{ec. 4.10})$$

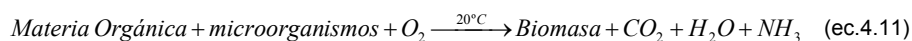
En este tipo de ensayos, también se puede calcular la dosis letal 50 (DL_{50}) o CE_{50} (concentración específica de muestra que provoca una inhibición del 50% en la respiración de los fangos activos) a partir del porcentaje de inhibición calculado con la ecuación 4.9. Así pues, para calcular la CE_{50} se procede a realizar distintos experimentos como el expresado anteriormente, modificando en cada uno de ellos la

concentración de la muestra a evaluar. Al representar gráficamente el % inh obtenido en cada experimento, en función de la concentración de la muestra evaluada, se puede obtener una relación lineal que permita calcular el valor de la CE₅₀ de forma directa, por regresión lineal o interpolando gráficamente. Cada vez que se realizan distintos ensayos para el cálculo del % inh o de la CE₅₀ se debe renovar el volumen de fango activo (incluyendo un proceso de vaciado, lavado y nuevamente cebado del equipo respirométrico), siempre procedente del mismo lote (edad, aireación, nutrientes, etc.), ya que se ha comprobado que, si se realizan los sucesivos ensayos sin cambiar los fangos, se produce una disminución en el % inh debido posiblemente a un proceso de adaptación de las bacterias del fango activo a la muestra tóxica.

- **Determinación de la inhibición de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅)**

Este método también se basa en la inhibición de la respiración bacteriana. En este caso, en un recipiente cerrado y en la oscuridad midiendo el consumo de oxígeno de forma manométrica. El volumen de fango utilizado en este caso, a diferencia del método anterior, es muy pequeño, en concreto 1 mL de fango (inóculo). Además, se añaden sales minerales al fango, una disolución de nutrientes tamponada a pH 7.2 y se controla temperatura del ensayo.

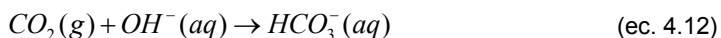
La Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) se define como la concentración en masa de oxígeno disuelto consumido, en condiciones definidas, por la oxidación biológica de las materias orgánicas y/o inorgánicas contenidas en el agua: en este caso, se mide la cantidad de oxígeno necesaria para degradar la materia orgánica por medio de un sistema vivo. La reacción que se produce se puede esquematizar en la ecuación 4.11.



La reacción se lleva a cabo en oscuridad evitando así las posibles reacciones fotocatalíticas acopladas. Los primeros días se obtiene una curva de consumo de oxígeno débil que, después se eleva rápidamente hasta un máximo sostenido, aproximadamente a los cinco días, bajo la acción de la fase logarítmica de crecimiento microbiano. La oxidación de la materia orgánica no es la única causa del fenómeno, también intervienen la oxidación de los nitritos y de las sales amoniacales así como las necesidades originadas por los fenómenos de asimilación y de formación de nuevas células.

En el método manométrico, se mide la depresión generada en el interior de un recipiente herméticamente cerrado cuando se produce la degradación o biodegradación de la materia orgánica presente mediante el consumo de O₂. Para ello, se utiliza una botella de digestión opaca (Biómetro) unida a un Oxitop® descrito en el apartado 4.2 (ver figura 4.15) que registra automáticamente los datos de presión hasta cinco días, por eso se denomina más genéricamente DBO₅.

En el interior de los biómetros, se coloca un volumen de muestra distinto según la cantidad de materia orgánica estimada, en nuestro caso se ha empleado 164 mL de disolución que abarcaría el rango de 0 – 400 mg/L. La muestra ha de estar continuamente agitada para favorecer la homogenización. Seguidamente, se sitúa en la boca de la botella un digestor en el cual se coloca una trampa alcalina (NaOH o KOH en pastillas sólidas). Este último paso es necesario para que se produzca la depresión en el interior del recipiente; los microorganismos consumen oxígeno y producen CO₂ compuesto gaseoso que, de no ser adsorbido por la trampa alcalina, interferiría en la medida de DBO₅. Al colocar hidróxido sódico o lítico hacemos reaccionar el CO₂ resultante de la reacción bioquímica, según la ecuación 4.12:



En este método, aparece una interferencia a tener en cuenta debida a los compuestos nitrogenados: estos compuestos consumen oxígeno para dar lugar al ion nitrato, debido a la presencia en el fango de bacterias nitrificantes que conducen a valores erróneos de DBO₅. Para evitar esta interferencia positiva, se debe colocar en el interior de los biómetros un inhibidor de la nitrificación: la N-Aliltiurea. La cantidad a añadir es proporcional al volumen de muestra colocado (1%).

Para evaluar la toxicidad de las muestras tratadas por este procedimiento, es necesario medir la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) de una sustancia patrón. Este valor se compara con la DBO obtenida de la misma sustancia patrón junto a la de la sustancia contaminante a evaluar. Si se produce un descenso en la DBO indicará una inhibición del consumo de oxígeno por parte de las bacterias. En este caso, utilizamos una mezcla de 150 mg de glucosa más 150 mg de ácido glutámico disueltos en 1 L de disolución, que presenta una DBO₅ de entre 280-300 mgO₂/L. La glucosa tiene una velocidad de oxidación excepcionalmente alta y variable, pero cuando es

empleada con ácido glutámico, se estabiliza y es similar a la obtenida con aguas residuales municipales.

El experimento consiste en medir la DBO₅ de diferentes botellas que contengan un volumen de disolución patrón adecuado (normalmente del 1% con respecto a la muestra a evaluar) junto al volumen de muestra problema (164 mL). A estas botellas se añaden una serie de disoluciones necesarias para que se produzca la degradación de la materia orgánica por las bacterias:

Disolución de nutrientes tamponada: se añade a cada botella 1 mL

- Solución tampón de fosfato: Disolver 8.5 g de KH₂PO₄, 21.75 g de K₂HPO₄, 33.4 g de Na₂HPO₄·7H₂O, y 1.7 g de NH₄Cl en aproximadamente 500 mL de agua destilada y diluir a 1 L. El pH debe ser 7.2 sin posteriores ajustes. Si se presenta alguna señal de crecimiento biológico, descartar este o cualquiera de los otros reactivos.

Sales minerales: se añade a cada botella 1 mL de cada una de ellas

- Solución de sulfato de magnesio: Disolver 22.5 g de MgSO₄·7H₂O en agua destilada y diluir a 1 L.
- Solución de cloruro de calcio: Disolver 27.5 g de CaCl₂ en agua destilada y diluir a 1 L.
- Solución de cloruro férrico: Disolver 0.25 g de FeCl₃·6H₂O en agua destilada, diluir a 1 L

Inóculo: se añade 1 mL a cada botella

- El inóculo procede de los fangos activos de un proceso de tratamiento biológico. En este caso es recomendable añadir un inhibidor de la nitrificación.

Inhibidor de la nitrificación: se añade 1.64 mL a cada biómetro (1% del volumen)

- Disolución al 0.5% en peso: se disuelven 0.5 g de N-Alitiourea (C₄H₈N₂S)

Para verificar la calidad del agua de dilución sin inóculo y la limpieza de los materiales, se debe utilizar un blanco de agua de dilución (DBO_{5B}) con las mismas cantidades y reactivos que todos los demás biómetros, a excepción del patrón y las muestras a evaluar.

El cálculo del porcentaje de inhibición (% inh) se obtiene al cabo de 5 días relacionando el valor de la DBO_5 del control de glucosa-glutámico (DBO_{5C}), con la medida de la DBO_5 de las muestras evaluadas que contienen también el patrón (DBO_{5M}), según la ecuación 4.13.

$$\% inh = \left(\frac{(DBO_{5C} - DBO_{5B}) - (DBO_{5M} - DBO_{5B})}{(DBO_{5C} - DBO_{5B})} \right) \times 100 \quad (\text{ec.4.13})$$

- **Determinación de la inhibición de la luminiscencia de *Vibrio fischeri***

Este método consiste en una medida de toxicidad aguda de muestras líquidas cuyo fundamento es determinar la inhibición de la luminiscencia producida por cultivos de *Vibrio fischeri* (photobacterium phosphoreum, NRRL B-11177) mediante un ensayo de lotes, mezclando en una cubeta volúmenes iguales de la muestra a analizar, o de sucesivas diluciones, con una suspensión de bacterias luminiscentes. La medida de la intensidad de la luminiscencia se realiza con el Luminómetro BioFix® descrito en el apartado anterior (4.2).

El criterio para la evaluación del ensayo es la disminución de la luminiscencia medida tras unos tiempos de contacto de 15 min (y opcionalmente se puede medir a los 30 min y 5 min) y se expresa como dosis letal 50 (DL_{50}) o CE_{50} (la concentración de agente que produce la reducción del 50% de la luminiscencia inicial) (Onorati F. y col., 2004).

El porcentaje de inhibición (%inh) se calcula por la ecuación 4.14:

$$\% inh = \left(\frac{I_0 - I_i}{I_0} \right) \times 100 \quad (\text{ec. 4.14})$$

donde:

I_0 es la intensidad de luminiscencia inicial de la suspensión de bacterias.

I_i es la intensidad de luminiscencia de cada muestra medida después de transcurridos 15 min o 30 min de contacto con la muestra analizada.

Las bacterias son de la especie *Vibrio fischeri*, bacteria gram negativa de origen marino y caracterizada por su bioluminiscencia (capacidad de generar luz cuando está viva). La presencia de contaminantes en contacto con la bacteria afectará a su respiración celular y disminuirá, por tanto, el grado de emisión de luminiscencia. Se presentan comercialmente liofilizadas y se pueden mantener a una temperatura de entre -18°C a -20°C.

En primer lugar, antes de empezar el ensayo deben regenerarse las bacterias. Para ello, se saca el cultivo liofilizado del congelador inmediatamente antes de su utilización y se añade 1 mL de agua ultrapura a 3 °C en el recipiente que contiene las bacterias liofilizadas (en nuestro caso tubo BioFix® Lumi) para evitar el deterioro de las células durante la rehidratación. Es importante añadir el agua rápidamente para que las bacterias entren en contacto totalmente con el agua, no siendo crítica la exactitud del volumen añadido.

A continuación, se prepara la suspensión de cultivo, añadiendo 11 mL de la solución regeneradora (primero unos 6 mL con posterior agitación del tubo y seguidamente, los otros 5 mL restantes siguiendo las instrucciones del fabricante). Esta solución regeneradora está compuesta por: 20 g de NaCl, 2.035 g de MgCl₂·6H₂O y 0.30 g de KCl todo disuelto en 1 cL de agua ultrapura. Esta suspensión de bacterias ya regeneradas debe conservarse en el refrigerador a 3 °C. Transcurridos unos 5 min de reposo, se pueden preparar ya las disoluciones de ensayo, que deberán tener un pH comprendido entre 6 y 8.5. De lo contrario, debería ajustarse con HCl o NaOH (0.1 ó 1 N).

Las muestras a ensayar deben prepararse previamente para que presenten una concentración de NaCl del 2 % para evitar problemas con las bacterias debido a su naturaleza (de hipo o hiperosmoticidad de las bacterias).

A continuación, se reparten 500 µL de la solución regenerada de bacterias en los respectivos tubos (proporcionados por el fabricante) según el número de análisis (generalmente 20). A continuación, y manteniendo estos tubos en un frigotermostato a 15 °C, a intervalos de tiempo equivalentes a los que se utilizarán posteriormente para

la medida de la luminiscencia, se añade a cada tubo 500 μ L de las muestras a analizar o de diluciones de ellas.

En el lote de tubos preparado debe de haber dos tubos con sustancia de referencia de la inhibición (en nuestro caso 2.2 mg/L de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ produce un 31.29% de inhibición según certificado de calidad del fabricante).

Tras un tiempo aproximado de 1 minuto, se mide la intensidad de la luminiscencia de todos los tubos para determinar la intensidad inicial de la suspensión de bacterias. Esta medida queda grabada internamente en el Luminómetro. Transcurridos 15 minutos, se mide la intensidad de todos los tubos y se anota (en nuestro caso el equipo convertía directamente la medida en %). De esta manera, se da por concluido el ensayo.

Para obtener la dosis letal 50 (DL_{50}) o CE_{50} (concentración del tóxico que produce una inhibición, calculada o interpolada, de la bioluminiscencia del 50 % comparada con la de un ensayo en blanco) de los plaguicidas puros y comerciales, se han preparado disoluciones con diferentes concentraciones de materia activa que se han empleado para realizar el ensayo. Para determinar la DL_{50} o CE_{50} , se calcula la relación concentración/efecto para cada tiempo de exposición utilizando un análisis por regresión lineal. De esa ecuación lineal se calcula, de forma directa o interpolando, aquel valor que suponga el 50 % del efecto inhibitorio sobre la bioluminiscencia inicial. Si la relación concentración/efecto no se puede ajustar a una recta, se puede estimar gráficamente el valor de la CE_{50} utilizando un sistema con dobles coordenadas logarítmicas.

MÉTODOS DE ANÁLISIS DE LA BIODEGRADABILIDAD

La biodegradabilidad se define como la descomposición de un compuesto químico o de la materia orgánica en presencia de oxígeno para formar dióxido de carbono, agua y sales minerales (mineralización) y producir nueva biomasa.

Para determinar la biodegradabilidad de una solución, son varios los métodos que se pueden emplear. En esta Tesis Doctoral, se han realizado medidas de biodegradabilidad de modo paralelo con distintos métodos para posteriormente comparar resultados. Se ha empleado la DBO_{st}, DBO₅, relación DBO₅/DQO y el Test de Zahn-Wellens.

Estos métodos permiten obtener medidas de biodegradabilidad en diferentes tiempos, esto es, la DBO_{st} (short-time) permite obtener valores de biodegradabilidad relativos a corto plazo o inmediatos, la DBO₅ y la relación DBO₅/DQO, la consideraremos como una medida de biodegradabilidad a medio plazo (ya que se requieren 5 días para realizar el ensayo) y el Test de Zahn-Wellens, como medida a largo plazo (por los 28 días de duración del ensayo).

- **Medida de la Demanda Bioquímica de Oxígeno a tiempo corto (DBO_{st})**

En este método, se utiliza el mismo equipo que se empleaba para la medida de la toxicidad descrito en el apartado 4.4. Por ello, también se emplean fangos activos que vuelven a ejercer el papel de reactivo.

En este caso, el principio de respirometría utilizado por el equipo se basa en el consumo de oxígeno por parte de los microorganismos contenidos en los fangos activos cuando degradan un compuesto orgánico, supuesto como única fuente de carbono y de energía, a excepción de los propios fangos. A este valor lo designaremos como “respiración” (OUR) y a la velocidad de consumo de oxígeno la llamaremos “tasa de respiración” (OUR) y se mide en mgO₂/L-h. La respiración se mide en el respirómetro BM3-LAB (apartado 4.2) con una sonda de membrana para la medida del oxígeno disuelto. Para este ensayo, se debe tener en cuenta, al igual que en el caso de la medida de la toxicidad, la tasa de respiración endógena (OUR_{end}) y la tasa de respiración básica (OUR_b). El equipo BM3-LAB utilizado crea un respirograma para OUR que representa el consumo de oxígeno frente al tiempo y a partir del respirograma calcula la biodegradabilidad (figura 4.24).

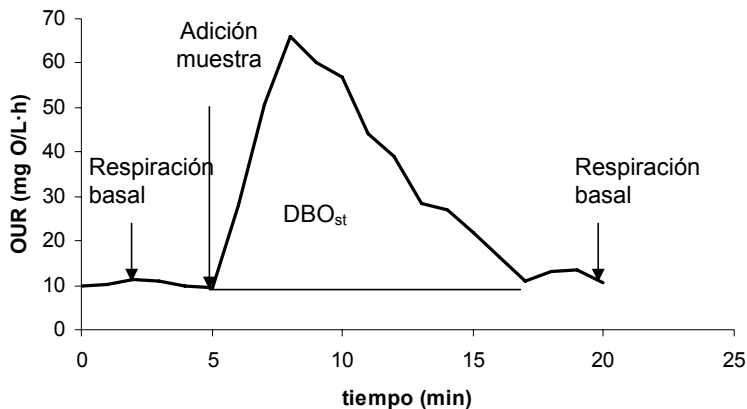


Figura 4.24. Respirograma para el cálculo de la DBO_{st}

Para el ensayo de la biodegradabilidad por la medida de la demanda bioquímica de oxígeno a tiempo corto (DBO_{st}), se introducen 500 mL de fangos activos (aireados durante un mínimo de 24 horas) en el reactor batch del equipo. A continuación, se ceba el equipo. Después de esperar que el fango se sitúe a un nivel constante de respiración básica se añaden 5 mL de la muestra a evaluar, provocando un aumento brusco del consumo de oxígeno por el fango activo y un progresivo descenso de éste durante un tiempo que dependerá de la biodegradabilidad de la muestra añadida.

Una vez oxidada la muestra a evaluar, el consumo de oxígeno volverá a estabilizarse en una respiración básica (que puede ser o no la misma que la inicial). El equipo en ese momento, detiene el experimento y calcula de forma directa la DBO_{st} , integrando el área que representa la relación respiración/tiempo desde que se añade la muestra a evaluar hasta que se considera que los fangos activos han vuelto a una respiración básica estable. Si esta nueva tasa de respiración básica se estabiliza y permanece relativamente cercana a la respiración básica original de los fangos activos (alrededor de un 10%) el equipo detecta de forma automática el fin del ensayo.

El respirómetro dispone de un sistema de calibración interna que corrige el efecto de la dilución de la muestra (5 : 500) con lo que el valor de la DBO_{st} ofrecido es ya el de la muestra problema. Con experimentos anteriores, se ha comprobado que los datos sufren una gran variabilidad principalmente debido a la dificultad de determinar la vuelta

a la respiración endógena y por lo tanto el fin del ensayo. Por este motivo, los datos deben interpretarse de una manera cualitativa (Amat A.M. y col. 2003 b) sin dar valores absolutos.

Por último, es importante destacar que al realizar distintos experimentos para el cálculo de la DBO₅, se debe de renovar el volumen de fango activo (incluyendo un proceso de vaciado, lavado y nuevamente cebado del equipo respirométrico) por otro procedente del mismo lote (edad, aireación, nutrientes, etc.). De este modo, se evita que los restos del ensayo realizado interfieran en los experimentos posteriores.

- **Medida de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅)**

Para la medida de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) que ya se ha definido anteriormente en el apartado “Determinación de la inhibición de la demanda bioquímica de oxígeno”, utilizamos diferentes biómetros que contengan el volumen adecuado de muestra problema (164 mL). A estas botellas o biómetros se les añaden las disoluciones necesarias para que se produzca la degradación de la materia orgánica por las bacterias: 1 mL de la disolución tamponada de nutrientes y 1 mL de las diferentes disoluciones de sales minerales (ver apartado anterior, “Determinación de la inhibición de la demanda bioquímica de oxígeno”). También se añade 1 mL de inóculo procedentes de los fangos activos de un proceso de tratamiento biológico. En este caso, es recomendable añadir un inhibidor de la nitrificación (0.1% de volumen), como la N-Aliltiourea. Con el objeto de verificar la calidad del agua de dilución sin inóculo y la limpieza de los materiales, se debe utilizar un blanco de agua de dilución con las mismas cantidades y reactivos que todos los demás biómetros, a excepción del patrón y las muestras a evaluar. Al cabo de cinco días, se obtienen los valores de forma directa por el Oxitop®.

- **Relación entre la Demanda Bioquímica de Oxígeno y la Demanda Química de Oxígeno (DBO₅/DQO)**

Este método se fundamenta en la relación entre la medida de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) y la demanda química de oxígeno (DQO) y mide la biodegradabilidad final de compuestos orgánicos a una concentración dada, mediante la acción de los microorganismos, utilizando un ensayo biológico y un ensayo de tipo químico (ver apartado 4.4).

La medida de la biodegradabilidad se obtiene relacionando los valores de la DBO₅ y la DQO obtenidos, para las diferentes muestras de ensayo, tal que un valor superior a 0,4 en la relación DBO₅/DQO (ecuación 4.15) indicaría una elevada biodegradabilidad (Contreras S. y col. 2003, Guhl W. y col. 2006).

$$\frac{DBO_5}{DQO} \geq 0.4 \quad (\text{ec. 4.15})$$

Cuanto mayor sea el valor de este cociente mayor será la biodegradabilidad de la muestra evaluada. De forma análoga, y si los valores de la DBO_{st} son suficiente elevados, se podría relacionar la DBO_{st}/DQO (Amat A.M. y col. 2003) para determinar la biodegradabilidad de las muestras. Con esta relación, se podría corregir el efecto del distinto estado de oxidación de la materia orgánica sobre la DBO₅.

- **Método de Zahn-Wellens**

Este análisis está basado en la norma ISO 9888, 1999 y OCDE 302-B, que evalúa la calidad del agua, estudiando la biodegradabilidad aerobia final de compuestos orgánicos en medio acuoso por acción de microorganismos. Por tanto, se puede considerar un ensayo de biodegradabilidad a largo plazo.

El método se fundamenta en la medida de la concentración de carbono orgánico disuelto (COD) a lo largo de un periodo de 28 días. Este método puede aplicarse a compuestos orgánicos solubles en agua (que no sean susceptibles de transformarse en metabolitos insolubles), no volátiles o con baja presión de vapor en las condiciones del ensayo y que no presenten acción inhibitoria sobre los microorganismos del ensayo (de ser así se podría diluir la muestra o utilizar un inóculo pre-adaptado al tóxico).

En este ensayo, la mezcla acuosa contiene un medio inorgánico, un fango activado como inóculo y un compuesto orgánico patrón como única fuente de carbono y energía, aparte del fango. La cantidad de muestra a evaluar se selecciona de modo que el valor de COD esté entre 50 y 400 mg/L (dependiendo de su solubilidad en agua). La medida del COD se realiza al principio y al final del ensayo (normalmente a los 28 días) y a intervalos regulares en el transcurso del mismo. Se debe tomar una muestra 3 horas después del inicio, para permitir controlar una adsorción significativa

del compuesto a medir sobre el lodo activado. El método debe realizarse en la oscuridad y a una temperatura comprendida entre 20 y 25 °C.

El medio inorgánico es el mismo que el utilizado en el apartado 4.4 (Inhibición de la DBO₅) pero aquí se añaden 10 mL/L de las disoluciones de nutrientes tamponada y 1 mL/L de cada una de las disoluciones de sales minerales. Si durante el experimento variara el pH de la mezcla, podría ser necesario un aumento de la capacidad amortiguadora del medio, aumentando hasta 100 mL/L la disolución tamponada.

En la realización de cada ensayo, es necesario que exista al menos un compuesto a evaluar, un compuesto de referencia (en este caso dietilenglicol en una concentración de unos 300 mgC/L) y el ensayo en blanco realizado con agua ultrapura. El volumen final establecido en el procedimiento es de 2 L, con 2/3 de agua ultrapura y añadiendo 20 mL de disolución de nutrientes tamponada, 1 mL de cada una de las disoluciones de sales minerales, inóculo hasta alcanzar una concentración de 1 g/L y compuesto a ensayar hasta obtener una concentración de COD entre 50 y 400 mg/L enrasando finalmente hasta 2 L también con agua ultrapura. El montaje de ensayo se puede apreciar en la figura 4.25.

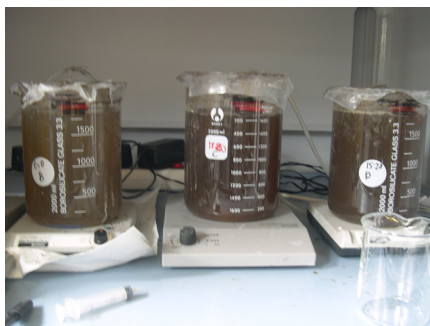


Figura 4.25. Montaje para el método de Zahn-Wellens

El valor de pH de la mezcla durante el ensayo debe estar entorno a 7. Para comenzar el experimento, los recipientes con agitación magnética se airean y se incuban a la temperatura adecuada. Es importante que durante el proceso el fango esté bien aireado y no decante. Para compensar las pérdidas de agua por evaporación, se verifica el volumen del medio en los recipientes antes de cada toma de muestra y, en caso de ser necesario, se completa con agua ultrapura.

El cálculo de la biodegradación (D) se obtiene a partir de la ecuación 4.16.

$$D = \left(1 - \frac{COD_t - COD_b}{COD_i - COD_{bi}} \right) \times 100 \quad (\text{ec. 4.16})$$

tal que

COD_t es el carbono orgánico disuelto, en mg/L, de la muestra a tiempo t

COD_b es el carbono orgánico disuelto, en mg/L, del blanco a tiempo t

COD_i es el carbono orgánico disuelto, en mg/L, de la muestra a tiempo t_1 , 3 horas

COD_{bi} es el carbono orgánico disuelto, en mg/L, del blanco a tiempo t_1 , 3 horas

Si el valor de la primera muestra (transcurridas unas 3 h) difiere significativamente (> 20%) del valor de la muestra antes del inicio del experimento, se debe reflejar que se ha producido una adsorción por los fangos activados en el ensayo estático. Si fuera menor a ese 20%, se toma la pérdida de COD al cabo de 28 días como valor válido para obtener el porcentaje de biodegradación del compuesto. Si el porcentaje de degradación de la muestra de referencia es mayor del 70% a los 14 días, se considerará válido, si no es el caso, es conveniente repetir el análisis utilizando, por ejemplo, otro inóculo.

4.5 REACCIONES DE FOTOCATÁLISIS CON TiO_2 Y FOTO-FENTON

CONTROLES DE FOTÓLISIS

La forma de proceder fue la misma con todos los plaguicidas, tanto puros como comerciales. Los experimentos se realizaron con luz solar natural. Como reactores, se utilizaron vasos de precipitados de vidrio calidad pyrex de 250 mL de capacidad. Se prepararon disoluciones de plaguicida (250 mL) con 0.05 g/L de materia activa (concentración establecida por ser habitual en las aguas residuales provenientes de las aguas de lavado de envases de plaguicidas, aguas de la industria química, etc.) a diferentes pH: pH propio de la disolución (ya que los ensayos de fotocatalisis con TiO_2 se realizan a este pH) y pH ácido (entre 2.7 y 2.9, óptimo para el proceso foto-Fenton) para comprobar si el plaguicida se degradaba en condiciones ácidas. De este modo, cuando el plaguicida experimente degradación se podrá saber qué porcentaje es debido a la fotólisis y cuál al proceso de fotocatalisis o foto - Fenton. Para ajustar el

pH, se empleó H₂SO₄ 2N. Las disoluciones se mantuvieron con agitación mecánica constante de 600 r.p.m. durante todo el ensayo. Las reacciones con luz solar directa se realizaron en días completamente soleados durante 5 horas, iniciándose a las 10 horas y finalizando a las 15 horas. Durante el ensayo, y previo enrase con agua destilada para compensar las pérdidas por evaporación, se tomaron sucesivas muestras que se analizaron mediante HPLC para el análisis de la concentración de principio activo.

CONTROLES DE HIDRÓLISIS

Se procedió de la misma forma con todos los plaguicidas tanto puros como comerciales. Se realizaron ensayos paralelos con una solución 0.05 g/L de principio activo a diferentes pH: pH propio de la disolución, pH básico y pH ácido, que se mantuvieron en la oscuridad durante siete días. Se prepararon diferentes disoluciones de 250 mL de la disolución de plaguicida y se ajustó el pH con H₂SO₄ 2N (muestra ácida) ó NaOH (muestra básica). Se utilizaron vasos de precipitados de vidrio calidad pyrex de 250 mL de capacidad como reactores abiertos. Las disoluciones se mantuvieron en agitación mecánica constante de 600 r.p.m. durante todo el ensayo. Previo enrase con agua destilada para compensar las pérdidas por evaporación, se tomaron sucesivas muestras que se analizaron mediante HPLC para analizar la posible degradación del contaminante.

COMPROBACIÓN DE LA EXISTENCIA DE SUSTANCIAS VOLÁTILES

Se prepararon 250 mL de una disolución de 0.05 g/L de principio activo que se mantuvo en la oscuridad en agitación mecánica constante de 600 r.p.m. durante 24 horas. Se tomaron una muestra al inicio del ensayo (0 horas) y otra a las 24 horas que se analizaron por COD para comprobar el descenso de materia orgánica debida a la pérdida de sustancias volátiles presentes en la disolución. Se procedió del mismo modo con todos los plaguicidas tanto puros como comerciales.

CONTROLES DE ADSORCIÓN SOBRE EL TiO₂

Para determinar la posible adsorción del plaguicida al fotocatalizador en los diferentes tiempos ensayados, se prepararon disoluciones de plaguicida de 250 mL con 0.05 g/L de materia activa y se realizaron ensayos paralelos con diferentes concentraciones de TiO₂ (0.2, 0.5, 1 g/L). Como reactores, se utilizaron vasos de precipitados de vidrio calidad pyrex de 250 mL. Las disoluciones se mantuvieron en constante agitación

mecánica a 600 r.p.m. en la oscuridad durante 24 horas. Se tomó una muestra inicial (sin fotocatalizador), una a los 5 minutos y otra a las 24 horas (previo enrase con agua destilada para compensar las pérdidas por evaporación) del inicio del experimento. Todas las muestras tomadas se analizaron por COD para comprobar la adsorción del compuesto al TiO₂.

ENSAYOS DE FOTOCATÁLISIS CON TiO₂

- **Ensayos en laboratorio**

Condiciones de ensayo

Se actuó del igual modo con todos los plaguicidas. Se estableció una concentración de principio activo de 0.05 g/L y se realizaron ensayos de fotocatalisis con diferentes cantidades de TiO₂ (0.2, 0.5 y 1 g/L) para comprobar la influencia de la cantidad de fotocatalizador en la reacción de degradación del plaguicida. Como reactores solares abiertos, se emplearon vasos de precipitados de vidrio calidad pyrex de 250 mL. Las disoluciones se mantuvieron en constante agitación mecánica a 600 r.p.m.

Se realizaron dos tipos de ensayo, unos en los que se empleó un simulador solar (apartado 4.3) y otros en los que se utilizó la radiación solar natural. Las reacciones con luz solar directa se realizaron en días completamente soleados durante 5 horas iniciándose los experimentos a las 10 horas y finalizando a las 15 horas.

Metodología del ensayo

Los ensayos en simulador solar se realizaron añadiendo la cantidad correspondiente de fotocatalizador y se tomaron muestras a diferentes tiempos que fueron analizadas mediante HPLC, previa filtración, para seguir el descenso de la concentración de principio activo.

En los experimentos con radiación solar directa, las disoluciones en constante agitación mecánica se expusieron al sol en la azotea de la Universidad. Durante el ensayo, y previo enrase con agua destilada para compensar las pérdidas por evaporación, se tomaron sucesivas muestras que, tras ser filtradas, se analizaron mediante HPLC para el análisis del principio activo, mediante COD para comprobar la mineralización del contaminante y mediante respirometría empleando fangos activos para seguir su detoxificación.

- **Ensayos en planta piloto**

Condiciones de ensayo

En los ensayos de cinética degradación del contaminante, se estableció una concentración de principio activo de 0.05 g/L para todos los plaguicidas y se emplearon, dos cantidades diferentes de TiO_2 (0.2 y 0.5 g/L TiO_2) que permitieran determinar la mejor opción para tratar el plaguicida (aquella que obtuviese resultados de degradación en el menor tiempo de irradiación). Estudios previos demuestran que excesivas cantidades de TiO_2 provocan un efecto de dispersión de la luz que impide que los fotones sean adsorbidos por el TiO_2 y se puedan generar radicales hidroxilo (Malato S. y col. 2002). Los ensayos se realizaron en planta piloto de tipo CPC de 4 L, 27 L ó 35 L según el caso (descripción en apartado 4.3.).

Metodología del ensayo

Se siguió el mismo procedimiento en todos los experimentos de fotocatalisis heterogénea. En primer lugar, se llena la planta con agua destilada añadiéndose la cantidad deseada de contaminante cuya degradación se quiere estudiar. Se acciona la bomba para que la disolución recircule por la planta alcanzándose la completa homogeneización de la mezcla transcurridos 15 minutos. Esta etapa se lleva a cabo con los concentradores tapados para evitar cualquier efecto de la radiación sobre la disolución. En este punto, se toma una muestra para comprobar la concentración de contaminante presente en el sistema. Seguidamente, se añade la cantidad correspondiente de catalizador, 200 mg/L ó 500 mg/L de TiO_2 (según el caso) y se deja recircular el sistema en oscuridad otros 15 minutos para asegurar que la suspensión sea homogénea. En este momento, se toma la muestra que servirá como muestra inicial (eliminando posible efecto de adsorción) y se destapan los concentradores iniciándose el proceso de fotocatalisis heterogénea. A continuación, se toman sucesivas muestras, normalmente y según la capacidad de la planta, cada 15 minutos hasta la desaparición del principio activo y cada 30 minutos para las siguientes hasta mineralización o detoxificación.

- **Cálculo de velocidades de reacción (TiO_2)**

El cálculo de las velocidades de degradación de plaguicidas estudiados se ha llevado a cabo usando el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H). En los experimentos de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 , el análisis de los datos según

este modelo supone que las reacciones son superficiales, lo cual está bastante aceptado (Herrmann J.M., 1999 y 1994, Pelizzetti E.y col. 1993, Turchi C.S. y col. 1990, Hoffmann M.R. y col. 1995). La velocidad de reacción se define entonces según la ecuación 4.18.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \times K \times C}{1 + K \times C + \sum_{i=1}^m K_i \times C_i}, \quad (i = 1, \dots, m) \quad (\text{ec.4.18})$$

Donde i es el número de intermedios formados durante la degradación (se incluye en la sumatoria también el agua), k_r es la constante de la reacción, K es la constante de adsorción del orgánico en el catalizador, C es la concentración instantánea de orgánico, C_i es la concentración instantánea de cada intermedio (tipo i) de los que puedan formarse y K_i su constante de adsorción sobre el catalizador (Fernández P. 2003). Considerando que la concentración de intermedios de reacción es siempre baja ($C_i \ll C$), lo cual es admisible siempre que la concentración inicial de orgánico sea pequeña (en los ensayos de los diferentes plaguicidas $C \leq 0.05$ g/L), se puede obviar el término correspondiente a los intermedios obteniéndose la ecuación 4.19:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (\text{ec.4.19})$$

Si la concentración inicial de contaminante es suficientemente pequeña, el término $1+K \cdot C$ puede aproximarse a 1, y su integral relaciona la concentración de contaminante orgánico presente en la disolución con el tiempo transcurrido en el proceso fotocatalítico (ecuación 4.20):

$$\text{Ln}\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_r \cdot K \cdot t \quad (\text{ec.4.20})$$

Dependiendo del tipo de ensayo que se realice (en laboratorio o en planta piloto), el tiempo de tratamiento se sustituirá por el tiempo de iluminación durante la fotocatalisis siendo t (min), para los ensayos realizados en laboratorio con simulador solar o empleando la radiación solar, o t_{30W} (min) para los ensayos realizados en planta piloto (tiempo normalizado en el que se ha tenido en cuenta la radiación UV incidente,

explicado en apartado 4.4). De este modo, se obtiene la relación entre la concentración de contaminante y el tiempo (t o t_{30w}) (ecuación 4.21):

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k \cdot t \quad (\text{ec.4.21})$$

Según esto, la pendiente de la gráfica del $\ln(C/C_0)$ frente al tiempo, proporciona la constante aparente (k_{ap}) o constante cinética de pseudo primer orden (k).

ENSAYOS DE FENTON Y FOTO-FENTON

• Ensayos en laboratorio

Condiciones de ensayo

Se actuó del mismo modo para todos los plaguicidas. Se estableció una concentración de principio activo de 0.05 g/L y se emplearon vasos de precipitados de vidrio calidad pyrex de 250 mL como fotoreactores solares. Las disoluciones se mantuvieron en constante agitación mecánica a 600 r.p.m. Se empleó Fe^{2+} en una concentración de 20 mg/L (sales de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), concentración empleada en base a estudios previos realizados con otros plaguicidas (Maldonado Rubio M.I. y col. 2006, Lapertot M. y col. 2006). El pH se estableció entre 2.7 y 2.9 considerado óptimo para foto-Fenton (Safarzadeh-Amiri A. y col. 1996, Pignatello J.J. 1992). Se mantuvo constante la cantidad de H_2O_2 en el 200% de la cantidad estequiométrica necesaria para oxidar toda la materia orgánica correspondiente al plaguicida puro (Maldonado Rubio M.I. y col. 2006).

Metodología del ensayo

En primer lugar, se acidificó la disolución con H_2SO_4 2N hasta alcanzar un pH entre 2.7 y 2.9 considerado óptimo para foto-Fenton. Posteriormente, se añadió al reactor el Fe^{2+} al tiempo que se dosificaba la cantidad correspondiente de H_2O_2 ($t = 0$ min). La disolución se mantuvo en constante agitación.

Se realizaron dos ensayos con cada plaguicida para comprobar las diferencias en la velocidad de degradación del principio activo: un ensayo de Fenton, en el que se

tomaron todas las muestras a partir de la disolución en oscuridad, y otro de foto-Fenton, en el que a partir de $t = 0$ min se iluminó la disolución empleando un simulador solar (apartado 4.3). Se tomaron muestras a diferentes tiempos que se analizaron mediante HPLC para el seguimiento de la concentración de principio activo.

- **Ensayos en planta piloto**

Condiciones de ensayo

Se actuó del mismo modo para todos los plaguicidas así como para la mezcla de los mismos. Se estableció una concentración de principio activo de 0.05 g/L y se empleó Fe^{2+} en una concentración de 20 mg/L, concentración seleccionada en base a estudios previos realizados con otros plaguicidas (Maldonado Rubio M.I. y col. 2006, Lapertot M. y col 2006). El pH se estableció entre 2.7 y 2.9 considerado óptimo para foto-Fenton (Safarzadeh-Amiri A. y col. 1996, Pignatello J.J. 1992). Los ensayos realizaron en planta piloto de tipo CPC de 4 L, 27 L ó 35 L según el caso (descripción en apartado 4.3).

En esta Tesis Doctoral, se realizaron dos tipos de ensayos de foto-Fenton, unos orientados a evaluar la cinética de degradación de cada contaminante individualmente y de la mezcla de ellos, y otros destinados a la toma de muestras para la realización de ensayos biológicos de toxicidad y biodegradabilidad a diferentes tiempos del tratamiento. Entre ambos, la única diferencia en el procedimiento fue la adición de peróxido de hidrógeno. En el caso de los experimentos cinéticos, la cantidad de H_2O_2 añadida se mantuvo en un intervalo de concentración de 200 mg/L - 500 mg/L en el reactor durante todo el ensayo para que no se agotase (Oller I. y col. 2007). En cambio, en los ensayos cuyas muestras iban destinadas a ensayos biológicos (inhibición, biodegradabilidad) se dosificó de forma controlada el H_2O_2 , añadiendo pequeñas cantidades de la misma después de cada muestra a medida que el peróxido iba consumiéndose, con objeto de asegurar la ausencia de peróxido en las muestras a analizar.

Metodología del ensayo

En primer lugar, se llena la instalación, con los concentradores tapados, con agua destilada (según la planta piloto que vaya a emplearse) añadiéndose la cantidad deseada de contaminante cuya degradación se quiere estudiar. Se acciona la bomba de la planta para alcanzar la completa homogeneización de la mezcla. Transcurridos 15

minutos de recirculación, se toma una muestra para comprobar la concentración inicial de las sustancias añadidas. A continuación, se ajusta el pH de la disolución entre 2.7 y 2.9 considerado óptimo para foto-Fenton y se adiciona la cantidad de sal de hierro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) necesaria para obtener la concentración de Fe^{2+} deseada (20 mg/L). Transcurridos 15 minutos de homogeneización, se toma una muestra para el control de la cantidad de hierro disuelta y se adicionan 100 mL de peróxido de hidrógeno. En este punto, comienza la etapa del proceso Fenton en oscuridad que se mantiene durante 15 minutos. A continuación, se toma una muestra para evaluar la degradación y mineralización ocurrida durante esta etapa y se destapan los CPC, iniciándose el proceso foto-Fenton. A partir de este momento, en los ensayos de cinética, la toma de muestras se realiza cada 15 minutos hasta que se elimina por completo el/los principio/s activo/s inicial/es y, posteriormente cada 30 minutos. En los ensayos biológicos se toma la muestra cuando ya no quedan restos de H_2O_2 (esto se comprueba empleando un test de peróxidos (apartado 4.1)) realizándose, a continuación, los ensayos oportunos de inhibición y biodegradabilidad.

5.-RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

5.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

5.1 ELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PLAGUICIDAS

Para la selección de los compuestos objeto de estudio de esta Tesis Doctoral, se realizó un minucioso estudio de los principales plaguicidas utilizados en los campos de la Comunidad Valenciana, en concreto en plantaciones de cítricos que, como ya se comentó, actualmente constituyen la producción vegetal más importante de la región. Para ello, se consultaron los *boletines de avisos* que publica mensualmente la Consellería de agricultura, pesca y alimentación de la Generalitat Valenciana (www.gva.es): en ellos, la Consellería aconseja a los agricultores sobre los plaguicidas a utilizar para cada cultivo en cada época del año. Con esta información se confeccionó una lista extensa con todos los plaguicidas recomendados. Con objeto de contrastar datos, se acudió a varias de las cooperativas existentes en nuestra comunidad y se les solicitó una lista de los productos más vendidos para el tratamiento de cítricos.

Con todo ello, se elaboró una lista de plaguicidas potencialmente interesantes que centrarán el desarrollo de esta Tesis Doctoral, seleccionando, para cada principio activo, un producto comercial del mismo (tabla 5.1):

MATERIA ACTIVA	NOMBRE COMERCIAL
Metidatión	ULTRACID® (Syngenta)
Malatión	LUQSATION (Luqsa)
λ - cihalotrina	KARATE KING (Syngenta)
Mancoceb	MANCOFIT (Agrofit)
Metil-oxidemetón	METASYSTOX® (Bayer)
Lufenurón	Match-5 (EC) (Syngenta)
Paracuat	DIPIRIL (Afrasa)
Pirimicarb	APHOX (Syngenta)
Fosetil	ALIETTE WG (Bayer)
Carbaril	SEVNOL® (Mafa)
Etoprofos	MOCAP (Bayer)
Clorpirifos	CLOSAR- 48 (Sarabia SA)
Dimetoato	LAITION® (Lainco)

Tabla 5.1. Primera búsqueda de plaguicidas para su tratamiento

A continuación, se seleccionaron los plaguicidas en base a la solubilidad del principio activo teniendo en cuenta que fuese superior a 0.05 g/L (a 20 - 25°), para descartar los compuestos que presentasen solubilidades muy bajas en agua, ya que ello imposibilitaría el tratamiento y seguimiento adecuado de las reacciones (tabla 5.2). También, se tuvo en cuenta su disponibilidad en el mercado (tanto del producto técnico como del producto comercial) y su toxicidad (se seleccionaron aquéllos que resultaran más tóxicos y, por tanto, más interesantes para su estudio).

En primer lugar, se adquirieron los plaguicidas comerciales y se realizaron los primeros ensayos de toxicidad. Se empleó un respirómetro de fangos activos (apartado 4.2) con el que se realizaron los ensayos de inhibición de la actividad de una muestra de fangos de la EDAR municipal (tabla 5.2); la elección de este equipo para determinar la toxicidad se hizo en base a la semejanza de su funcionamiento a una depuradora convencional. Los ensayos de respirometría se realizaron empleando 1 L de fangos en los que se vertió 0.1 g de plaguicida comercial directamente al reactor. La inhibición se determinó teniendo en cuenta la tasa máxima y la tasa final de respiración de los fangos (apartado 4.4).

La tabla 5.2 muestra los resultados obtenidos en los ensayos de inhibición de fangos activos y la solubilidad de los principios activos.

MATERIA ACTIVA	NOMBRE COMERCIAL	TOXICIDAD (0.1 g/L)	SOLUBILIDAD (mg/L) (materia activa)
Metidati6n	ULTRACID ®	78.6%	221
Malati6n	LUXATION	26.3%	125
λ- cihalotrina	KARATE KING	0%	50
Mancoceb	MANCOFIT	90%	13,1
Metil-Oxidemet6n	METASISTOX ®	60%	550
Paracuat	DIPIRIL 10	64%	626
Pirimicarb	APHOX	47%	INSOLUBLE
Fosetil	ALIETTE WG	0%	11.360
Carbaril	SEVNOL®	85%	113
Etoprofos	MOCAP G	0%	750
Clorpirifos	CLOSAR- 48	40 %	INSOLUBLE
Dimetoato	LAITION®	80%	39.800

Tabla 5.2. Toxicidad y solubilidad de los plaguicidas elegidos en primer lugar

Con las premisas anteriores, la selección final de los plaguicidas objeto de estudio fue la siguiente:

MATERIA ACTIVA	NOMBRE COMERCIAL
Metidación	ULTRACID® (40% p/v)
Metil-oxidemetón	METASYSTOX® (25% p/v)
Carbaril	SEVNOL® (85% p/p)
Dimetoato	LAITON® (40% p/v)

Tabla 5.3. Listado definitivo de los plaguicidas empleados

Con objeto de estudiar y comparar las diferencias entre el compuesto puro y el comercial, se consiguió de los fabricantes el principio activo de los plaguicidas comerciales seleccionados a excepción del principio activo del Metasystox®, el Metil Oxidemetón, no disponible por no ser estable químicamente.

Para determinar la posible influencia de los aditivos comerciales de la formulación comercial, se realizaron de nuevo ensayos de inhibición de la respirometría de los plaguicidas puros y comerciales, en la concentración que se mantendría fija durante todo el estudio. Los ensayos de inhibición mediante respirometría se realizaron con disoluciones de 0.05 g/L de cada plaguicida puro y comercial (en las que se tuvo en cuenta el porcentaje de materia activa de cada uno) y se llevaron a cabo vertiendo 250 mL de disolución a 500 mL de fangos (apartado 4.4). En la tabla 5.4, se exponen los resultados de inhibición obtenidos, calculando la inhibición corregida para evitar el efecto de dilución de los fangos:

MATERIA ACTIVA	%Inhibición corregida	NOMBRE COMERCIAL	%Inhibición corregida
Metidación	21	ULTRACID® (40%p/v)	48
Metil-Oxidemetón	-	METASYSTOX® (25%p/v)	69
Carbaril	30	SEVNOL® (85%p/v)	27
Dimetoato	41	LAITON® (40%p/v)	57

Tabla 5.4. Toxicidad medida mediante respirometría de los plaguicidas seleccionados

De los datos de la tabla 5.4 se extrae que, la mayoría de los plaguicidas comerciales poseen mayor toxicidad que sus principios activos, esto se debe a que los aditivos añadidos a la formulación comercial presentan una toxicidad adicional para los fangos activos. Sin embargo, existe una excepción: el Carbaril y el Sevnol® poseen toxicidades muy similares, incluso el producto comercial resulta ser algo menos tóxico que su principio activo (probablemente debido al error experimental). Esta semejanza puede deberse a que el Sevnol® es el plaguicida que mayor porcentaje de principio activo presenta (Carbaril 85%p/p), con un COD extra formado por compuestos en su mayoría inorgánicos y por tanto el más similar en composición.

En resumen, los plaguicidas seleccionados para el estudio en esta Tesis Doctoral, están ampliamente utilizados en la producción de cítricos de la Comunidad Valenciana. Son del tipo organofosforado (Metidatión, Dimetoato, Metil Oxidemetón), y sus respectivas formulaciones comerciales (Ultracid®, Laition® y Metasystox®), y del tipo carbamato (Carbaril) cuya formulación comercial es el Sevnol®. Todos ellos, presentan una solubilidad en agua mayor de 3 mg/L y en general presentan un tiempo de vida frente a la hidrólisis y fotólisis (expresado en días) superior a 14, con lo que estos plaguicidas están clasificados según la US EPA 1998 como productos potencialmente contaminantes para el medio ambiente. Además, los diferentes plaguicidas seleccionados están considerados según la US EPA 1998 y la Organización Mundial de la Salud (WHO) en la categoría de elevada toxicidad o muy peligroso (Metidatión, Dimetoato, Metil Oxidemetón) y moderada toxicidad o moderadamente peligroso (Carbaril), siendo no sólo perjudiciales para la salud humana sino potencialmente mortales y acumulables en peces, moluscos, insectos, anfibios, entre otros (todo ello puede consultarse en las fichas técnicas), con lo que es importante evitar que los recursos hídricos queden contaminados con estos productos persistentes (COP) (http://www.pesticideinfo.org/Search_Chemicals.jsp). Cobra por ello importancia, el estudio de los tratamientos de oxidación avanzada para tratar las aguas que contienen dichos plaguicidas o la mezcla de ellos, con la intención de que sirvan como pretratamiento para su posterior acople con un tratamiento biológico convencional.

5.2 DETERMINACIÓN DE LA DOSIS LETAL 50 (DL₅₀)

Comprobada la toxicidad de los plaguicidas puros y comerciales mediante inhibición de la respirometría, se consideró conveniente determinar la dosis letal 50 (DL₅₀) de cada uno de ellos: concentración específica de muestra que provoca una inhibición del 50% de luminiscencia de las bacterias *Vibrio fischeri* (método ampliamente utilizado) (apartado 4.4).

DETERMINACIÓN DE LA DL₅₀ MEDIANTE LA INHIBICIÓN DE LA LUMINISCENCIA DE LA *VIBRIO FISCHERI*

- **Determinación de la DL₅₀ en plaguicidas puros**

Se determinó la DL₅₀ de los plaguicidas puros empleando el método de la inhibición de luminiscencia de *Vibrio fischeri*. Se prepararon disoluciones de 250 mL con diferentes concentraciones de principio activo y se realizaron ensayos de inhibición de *Vibrio fischeri* con cada una de ellas.

Los resultados vienen representados en la figura 5.1 y muestran que el Carbaril presenta la DL₅₀ más baja (4 mg/L) por lo que resulta ser el plaguicida más tóxico para la *Vibrio fischeri*, le siguen el Dimetoato con DL₅₀ = 40 mg/L y el Metidatió, DL₅₀ = 50 mg/L.

- **Determinación de la DL₅₀ en plaguicidas comerciales**

Del mismo modo, se realizaron ensayos de inhibición mediante *Vibrio fischeri* con las formulaciones comerciales. Se prepararon disoluciones con diferentes concentraciones de principio activo (se tuvo en cuenta la pureza de la formulación comercial) de cada uno de ellos.

A partir de los resultados obtenidos (figura 5.1), se observa que el Sevnol® es el compuesto con mayor toxicidad puesto que es el que presenta la menor DL₅₀ (2 mg/L). A continuación, le siguen en orden de toxicidad el Ultracid® con una DL₅₀ de 6 mg/L y el Metasystox® y Laition® con una DL₅₀ de 11 y 17 mg/L respectivamente. El Laition® es, por tanto, el menos tóxico de los cuatro.

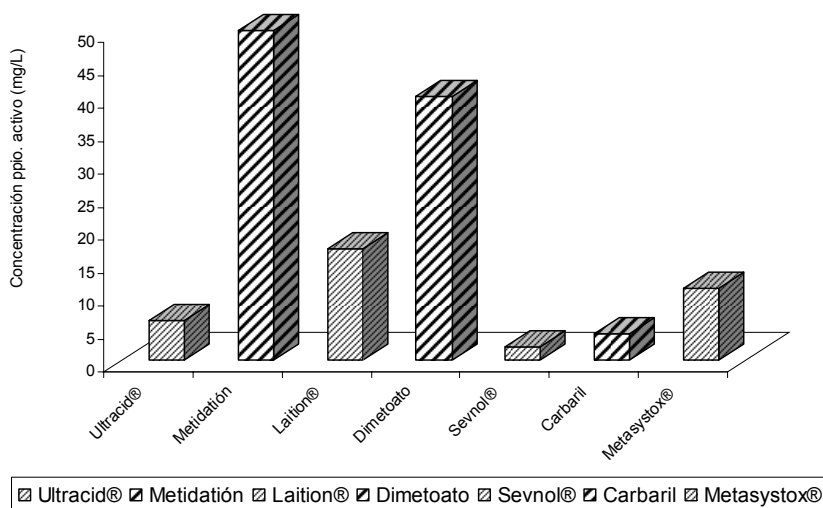


Figura 5.1. Comparativa obtenida mediante inhibición de la luminiscencia de la *Vibrio fischeri* entre los resultados de DL₅₀ obtenidos entre plaguicidas puros y comerciales.

Los plaguicidas comerciales resultan ser más tóxicos que sus respectivas materias activas lo cual puede deberse a que los aditivos de la formulación comercial presentan toxicidad adicional para la *Vibrio fischeri*. También, se observa que el Sevnol® y su principio activo presentan el valor de DL₅₀ más bajo y muy similar (2 y 4 mg/L respectivamente). Este comportamiento es lógico ya que, como se vio anteriormente, el Sevnol® es el plaguicida comercial que mayor porcentaje de principio activo presenta (el 85% p/p) frente al 40% p/v que tienen el Laition® o el Ultracid®, en los que se observan notables diferencias entre las toxicidades del principio activo puro y sus correspondientes formulaciones comerciales.

En los capítulos siguientes, se exponen los resultados de los estudios de degradación de los plaguicidas puros y sus correspondientes compuestos comerciales realizados empleando dos técnicas de oxidación avanzada: fotocátalisis con TiO₂ y foto-Fenton. Los resultados se presentan organizados por estudios realizados con cada plaguicida: materia activa y su correspondiente formulación comercial. A continuación, se exponen comparaciones entre varios parámetros (cinéticas de degradación, toxicidades, biodegradabilidad, etc) y finalmente, para finalizar los estudios, se exponen los resultados de la mezcla de los cuatro plaguicidas comerciales.

5.3 METIL-OXIDEMETÓN Y METASYSTOX® (25% p/v METIL-OXIDEMETÓN)

No se dispone del principio activo puro ya que no es químicamente estable, por lo que todos los ensayos se realizaron con el producto comercial.

METASYSTOX® (METIL OXIDEMETÓN 25% p/v)

- ENSAYOS PRELIMINARES EN LABORATORIO

- *Resumen de las características generales del Metasystox®*

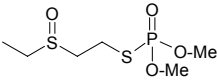
Metasystox® (Metil Oxidemetón 25% p/v) 	
Nº Registro fitosanitario	11846
Uso/Tipo	Acaricida, insecticida
Clasificación química	Organofosforado
Solubilidad	550 mg/L (Metil Oxidemetón)
Clasificación (R.D. 255/2003)	T: Tóxico N: Peligroso para el medio ambiente
Ámbito de utilización	Cultivos de cítricos (entre otros) y plantaciones agrícolas
DL ₅₀ <i>Vibrio fischeri</i>	11 mg/L

Tabla 5.5. Resumen de características generales del Metasystox® (Metil-Oxidemetón 0.05 g/L)

• **CONTROLES: ENSAYOS DE FOTÓLISIS, HIDRÓLISIS Y COMPROBACIÓN DE LA PRESENCIA DE COMPUESTOS VOLÁTILES**

Teniendo en cuenta que los ensayos de fotocatalisis con TiO_2 se desarrollan a pH propio de la disolución de plaguicida y que en el proceso foto-Fenton es necesario establecer el pH entorno a 2.8, se realizaron controles con el producto comercial a estos pHs: ensayos de fotólisis (a pH ácido, 2.95 y propio de la disolución, 4.6) y ensayos en la oscuridad de hidrólisis (a pH ácido, básico, neutro y propio de la disolución). De este modo, se quiso comprobar si el principio activo se degradaba como consecuencia del proceso de oxidación o por la influencia del pH tras 7 días en la oscuridad en el ensayo de hidrólisis, o tras 5 horas en exposición solar (como se explicó en el apartado 4.5). Se tomaron muestras a diferentes tiempos, según cada ensayo, que se analizaron mediante HPLC para determinar el descenso en la concentración de principio activo.

También, se realizaron ensayos para comprobar la posible presencia de compuestos volátiles en el Metasystox®. Para ello, se tomó una muestra inicial que se analizó mediante COD y una tras 24 horas de agitación en oscuridad (apartado 4.5).

Todos los ensayos se realizaron preparando disoluciones de Metasystox® (Metil-Oxidemetón 0.05 g/L). Los resultados de estos ensayos se exponen en las tablas 5.6, 5.7, 5.8.

Ensayo de fotólisis		
pH	Concentración Metil Oxidemetón (Metasystox®) (mg/L)	
	t = 0 h	t = 5 h
4.6 (propio disolución)	50	47.58
2.95	50	49.90

Tabla 5.6. Concentración de Metil Oxidemetón (HPLC) tras el ensayo de fotólisis de las disoluciones de 0.05 g/L de Metil Oxidemetón a diferentes pH.

El resultado del ensayo de fotólisis (tabla 5.6) muestra que el compuesto puro no sufre fotólisis durante el tiempo que dura el ensayo (5 h), tanto a su pH natural como en las disoluciones acidificadas hasta condiciones de foto-Fenton.

Ensayo de hidrólisis				
pH	Concentración Metil Oxidemetón (Metasystox®) (mg/L)			
	t = 0 días	t = 1 día	t = 5 días	t = 7 días
4.6 (propio disolución)	48	45.9	45.6	45.3
2.95	48	46.26	46.4	45.6
6.3	48	44.5	42.5	40.7
9.41	48	44.5	44.1	44.5

Tabla 5.7. Resultados de HPLC del ensayo de hidrólisis en oscuridad de las disoluciones de 0.05 g/L de Metil Oxidemetón a diferentes pH.

Los ensayos de hidrólisis en la oscuridad (tabla 5.7) muestran que la mayor degradación del principio activo se produce a pH 6.3 siendo este descenso del 15%. Al resto de pH ensayados, el principio activo no sufre hidrólisis durante el tiempo del experimento ya que el descenso observado en la concentración del mismo puede considerarse despreciable (<10%). Su persistencia y toxicidad inicial justifican su tratamiento mediante PPOA como la de fotocátalisis con TiO₂ o un tratamiento foto-Fenton.

Comprobación de la presencia de sustancias volátiles			
pH	COD (mg/L) Metasystox®		
	t = 0 h	t = 24 h	Descenso (%)
4.6 (propio disolución)	70.85	42.26	40.3 %

Tabla 5.8. Resultados de COD de una disolución de Metil Oxidemetón (0.05 g/L) para comprobar la posible presencia de compuestos volátiles.

Se comprueba (tabla 5.8) la presencia de compuestos volátiles en el compuesto comercial, como se observa por el descenso de COD tras 24 h de ensayo en oscuridad (40.3%); en ningún caso es justificado por la pérdida de principio activo (<10%): la disolución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) presenta un COD debido al principio activo de 14.63 mg/L y el resto hasta llegar a 70.85 mg/L (esto es, 56.22 mg/L) se atribuye a los aditivos añadidos en la formulación comercial.

- **FOTOCATÁLISIS CON TiO₂**

Ensayos en laboratorio

Controles en oscuridad

Con objeto de comprobar la posible adsorción del plaguicida al fotocatalizador (apartado 4.5), se realizaron controles paralelos en oscuridad con disoluciones de Metasystox® (0.05 g/L de Metil Oxidemetón) conteniendo diferentes cantidades de TiO₂ (0.2, 0.5 y 1 g/L). Las disoluciones con TiO₂ se mantuvieron en constante agitación mecánica en reactores cilíndricos abiertos de 250 mL durante 24 horas. Las muestras se analizaron por COD para determinar el descenso de materia orgánica: se tomó una muestra inicial de la disolución (sin TiO₂), una con TiO₂ a los 5 minutos y finalmente otra muestra a las 24 horas. Los resultados se exponen en la tabla 5.9.

Ensayo de adsorción sobre el TiO ₂			
TiO ₂ (g/L)	COD (mg/L)		
	t = 0 min (sin TiO ₂)	t = 5 min	t = 24 h
0.2	70.85	57.47	37.70
0.5	70.85	53.25	37.00
1.0	70.85	43.41	32.35

Tabla 5.9. Resultados de COD del ensayo de adsorción en oscuridad de las disoluciones de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L).

En tan sólo 5 min, se produce un considerable descenso del COD atribuible en parte, a la pérdida de compuestos volátiles presentes en la disolución y a la adsorción del plaguicida sobre el TiO₂. Esta disminución es más acusada conforme se incrementa la cantidad de fotocatalizador añadido (0.2, 0.5 y 1 g/L): aumenta desde el 18.88% para 0.2 g/L hasta un 38.72% de adsorción con 1 g/L de TiO₂. Al cabo de 24 h, se observa un descenso mayor del COD inicial que también aumenta conforme a la cantidad de TiO₂: 46.78%, 47.77% y 54.34% respectivamente.

Ensayos realizados con simulador solar

Con objeto de obtener una reproducibilidad en las condiciones de irradiación que permitiera calcular y comparar las constantes cinéticas aparentes (k) fijando la

concentración de plaguicida y variando la cantidad de fotocatalizador, se realizaron estudios previos empleando el simulador solar de laboratorio descrito anteriormente (apartado 4.3) y reactores cilíndricos abiertos de 250 mL. Se hicieron ensayos con Metasystox® en los que la concentración de materia activa se fijó en 0.05 g/L y se varió la cantidad de fotocatalizador (0.2 y 0.5 g/L de TiO₂) (apartado 4.5). El descenso del principio activo se siguió mediante HPLC. Los resultados se representan en la figura 5.2.

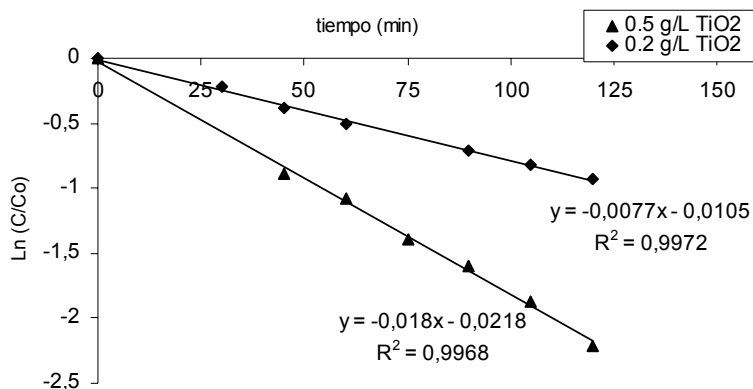


Figura 5.2. Cinética de degradación mediante fotocatalisis en simulador solar del Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) empleando 0.2 y 0.5 g/L de TiO₂.

La velocidad de degradación del Metil Oxidemetón se calculó a partir de los datos mostrados en la figura 5.9. Se llevó a cabo usando el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (apartado 4.5), suponiendo que las reacciones son superficiales. Puesto que la concentración de contaminante es, en todos los casos, suficientemente pequeña, el modelo L-H se puede simplificar y asimilarse a una cinética aparente de primer orden. Los valores de la constante aparente o pseudo constante de primer orden (k) se obtienen a partir de la ecuación 4.21:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k \cdot t \quad (\text{ec.4.21})$$

Donde C es la concentración de plaguicida, k es la constante cinética de pseudo primer orden y t es el tiempo de iluminación (expresado en minutos).

Se concluye que, en los ensayos con simulador solar de laboratorio la pseudo constante de primer orden (k) aumenta con la cantidad de fotocatalizador añadido, siendo

aproximadamente el doble al emplear la mayor concentración de fotocatalizador: $k = 0.0176 \text{ min}^{-1}$ para 0.5 g/L de TiO_2 frente a $k = 0.0077 \text{ min}^{-1}$ empleando 0.2 g/L de TiO_2 . De cualquier modo, estos ensayos deberán realizarse con radiación solar en condiciones experimentales y mayor tiempo de reacción antes de determinar la cantidad de TiO_2 más adecuada para el tratamiento del plaguicida.

Estudio de la fotodegradación solar del Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L)

❖ Seguimiento de la degradación del principio activo (Metil Oxidemetón, HPLC), mineralización del compuesto (COD) y ensayos de inhibición (respirometría)

Con objeto de estudiar la relación entre la degradación del principio activo, la mineralización y la detoxificación de la disolución (figura 5.3) alcanzados con el tratamiento a escala de laboratorio (antes de pasar a planta piloto), se realizaron ensayos de fotocatalisis con TiO_2 empleando la radiación solar y reactores cilíndricos abiertos de 250 mL.

Los experimentos se realizaron con disoluciones de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) y 0.2, 0.5 y 1.0 g/L de TiO_2 . Se tomaron muestras a distintos tiempos para seguir la degradación del plaguicida (mediante HPLC), la materia orgánica (mediante COD) y se realizaron análisis de toxicidad de las muestras (mediante respirometría).

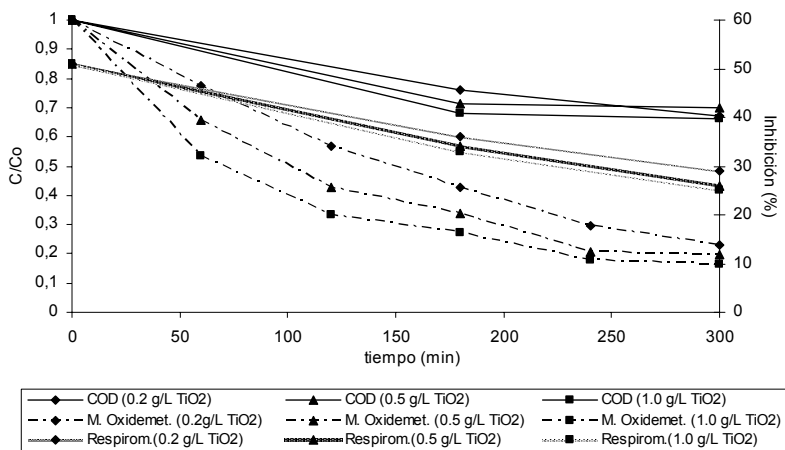


Figura 5.3. Detoxificación solar de una solución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) con diferentes cantidades de dióxido de titanio (0.2, 0.5 y 1.0 g/L TiO_2). Concentración relativa de Metil Oxidemetón y COD en el eje izquierdo y % inhibición en eje derecho.

Al final del proceso ($t = 300$ min) se obtuvo un grado de mineralización muy similar para las tres concentraciones de TiO_2 : 33% para 0.2 g/L, 30% para 0.5 g/L y 34% para 1.0 g/L de TiO_2 . Por otro lado, los ensayos de inhibición muestran una detoxificación progresiva con el tratamiento directamente relacionada con el descenso del principio activo, esto es, una inhibición del 29% para 0.2 g/L de TiO_2 corresponde con un 78% de eliminación de principio activo, un 26% de inhibición para 0.5 g/L de TiO_2 se corresponde con un 80% de pérdida de Metil Oxidemetón y la menor inhibición (25%) se obtiene en el experimento que produce la mayor degradación de materia activa (83% Metil Oxidemetón). A pesar de ello, la diferencia entre el empleo de las diferentes concentraciones no es significativa con lo que se considera 0.2 g/L de TiO_2 la mejor opción para el tratamiento de fotocátalisis, ya que conlleva un menor empleo de fotocatalizador con resultados muy similares.

Ensayos de fotodegradación en planta piloto de 27 L: Metasystox®

Para comprobar la eficiencia del proceso y su posible extrapolación a mayor escala, se realizaron ensayos de fotodegradación solar de una disolución de Metasystox® en planta piloto pre-industrial solar de tipo CPC (apartado 4.3).

❖ Seguimiento de la degradación del principio activo (HPLC), mineralización del compuesto (COD)

Se realizaron 2 ensayos de fotocátalisis solar con disoluciones de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) y dos concentraciones de TiO_2 (0.2 y 0.5 g/L). Se tomaron muestras en distintos tiempos que se analizaron por COD (para determinar el grado de mineralización alcanzado) y HPLC (para seguir el descenso de la concentración de materia activa). Los ensayos se realizaron conforme al apartado (4.5).

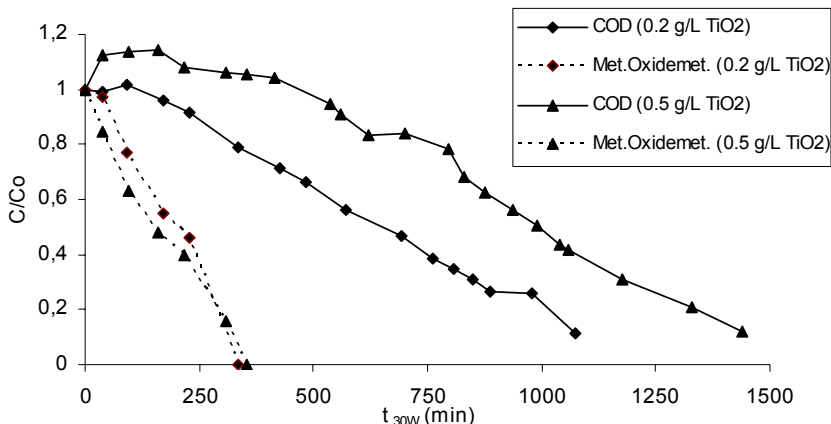


Figura 5.4. Fotodegradación solar de una disolución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) en planta piloto de 27 L empleando diferentes cantidades de dióxido de titanio (0.2 g/L TiO₂ y 0.5 g/L TiO₂): concentración relativa de Metil Oxidemetón y COD representado frente a t_{30W} (min).

Los resultados se exponen en la figura 5.4 e indican que la degradación del principio activo se produce en tiempos muy semejantes para ambas cantidades de TiO₂: t_{30W} = 336 min para 0.2 g/L y t_{30W} = 354 min para 0.5 g/L. En cambio, si se observa la mineralización de compuesto, las diferencias entre el empleo de una u otra cantidad de fotocatalizador son más significativas: se obtiene el 80% de mineralización t_{30W} = 1000 min para 0.2 g/L y t_{30W} = 1330 min para 0.5 g/L, es decir, utilizando una menor cantidad de TiO₂ se consigue reducir los tiempos de tratamiento en 330 min. Esto puede ser debido a que el tratamiento se realiza en planta piloto de tipo CPC y está demostrado que se produce un efecto de la dispersión de la luz al aumentar la cantidad de fotocatalizador que no favorece que los fotones sean adsorbidos por el TiO₂ para generar los radicales hidroxilo (Malato S. y col. 2002), con lo que la reacción de degradación se ralentiza.

Del mismo modo que en apartados anteriores, se calcularon las cinéticas de degradación de ambas reacciones (apartado 4.5) obteniéndose valores de constantes cinéticas de primer orden: $k = 0.0035 \text{ min}^{-1}$ para 0.2 g/L de TiO₂ y $k = 0.0044 \text{ min}^{-1}$ empleando 0.5 g/L de TiO₂.

Con objeto de comparar la eficacia del tratamiento en términos de oxidación, se calculó, a partir de las muestras tomadas (con 0.2 y 0.5 g/L de TiO₂), el estado de

oxidación del carbono (EOC). Este parámetro se calcula con la ecuación 5.1, en la que COD_0 es el carbono orgánico disuelto inicial de la disolución y la DQO es la demanda química de oxígeno de cada muestra (ambos expresados en mg/L); es importante destacar que en la ecuación se tiene en cuenta el CO_2 que se mineraliza. Por tanto, este parámetro determina el progreso de la oxidación y ofrece una idea de cómo avanza el grado de oxidación de los compuestos presentes en la mezcla inicial (Arques A. y col., 2007). También se calculó el estado de oxidación medio (EOM) de los compuestos disueltos (Scott J.P. y col. 1995, Mantzavinos D. y col. 2004), que indica variaciones en la composición de la disolución que podrían traducirse en cambios en la biodegradabilidad/toxicidad del efluente (Sarria V. y col. 2003). Este parámetro se determina con la ecuación 5.2; similar a la empleada para el cálculo del EOC pero con la diferencia de que, en este caso, el COD es el carbono orgánico disuelto de cada muestra, con lo que en el cálculo sólo se emplea la materia orgánica que permanece en disolución. Por tanto, el EOM indica variaciones en la composición de la materia orgánica disuelta en lugar de la eficiencia del proceso de oxidación.

En la figura 5.5, se representan los valores de COD, DQO y Metil Oxidemetón en términos relativos (eje izquierdo) frente a t_{30W} (min). En el eje derecho, se representan los valores de EOC y EOM también frente a t_{30W} (min).

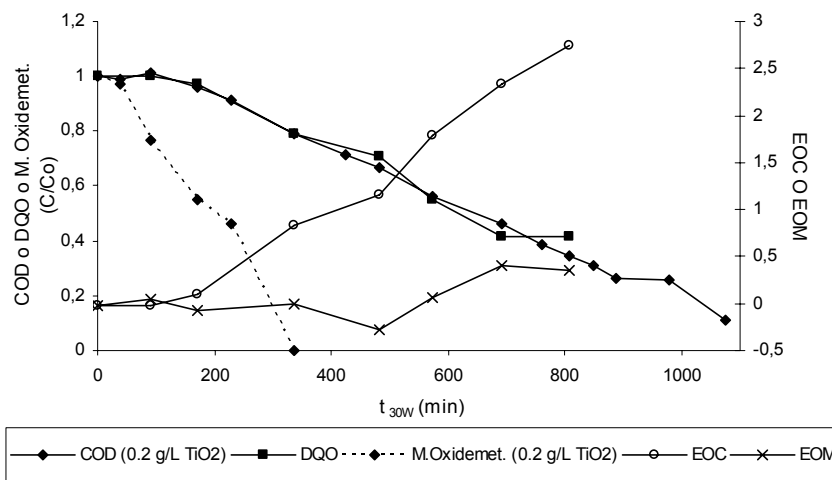


Figura 5.5. Fotodegradación de una disolución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) mediante radiación solar empleando 0.2 g/L de TiO_2 . Eje Y izquierdo, en unidades relativas, concentración de Metil Oxidemetón (M. Oxidemet), DQO y COD. Eje Y derecho, EOM y EOC.

El EOC presenta una tendencia ascendente en todo el tratamiento: aumenta desde valores iniciales de -0.01 hasta +2.74. El máximo grado de oxidación del carbono correspondería con un valor de +4, sin embargo, no se alcanza porque hasta el momento ($t_{30W} = 806$ min) no se ha llegado a la mineralización completa, aún queda un 34% del COD inicial no oxidado.

Por otro lado, el EOM presenta, al principio de la reacción, valores bajos más o menos estables hasta que, a partir de $t_{30W} = 482$ min, momento en que ya se ha eliminado por completo el principio activo y los compuestos en disolución ya están parcialmente oxidados, empieza una tendencia ascendente: la DQO disminuye a mayor velocidad que el COD ya que se oxida el contaminante generando intermedios pero no mineralizando (oxidación total) hasta que el EOM logra estabilizarse ($t_{30W} = 692$ min). Esto sucede porque llega un momento en que se alcanza un equilibrio entre las moléculas que se oxidan (reflejándose en la DQO) y aquellas que pasan a la atmósfera en forma de CO_2 (descendiendo también el COD). A partir de que el EOM permanece estable, el estado de oxidación de la mezcla puede considerarse muy avanzado y tiempos de tratamientos más largos no van a producir cambios importantes en la disolución, por lo que podría considerarse este momento como adecuado para plantear el acoplamiento de la disolución a un proceso biológico convencional (EDAR).

$$EOC = 4 - 1.5 \frac{DQO}{COD_0} \quad (\text{ec. 5.1})$$

$$EOM = 4 - 1.5 \frac{DQO}{COD} \quad (\text{ec.5.2})$$

Las mismas tendencias en el EOC se observan cuando se aumenta la cantidad de TiO_2 a 0.5 g/L (figura 5.6) llegando a alcanzarse valores de $EOC = +3.3$. Sin embargo, se observa que al principio de la reacción (entre $t_{30W} = 95$ y 218 min) se produce un descenso en el valor del EOC que luego se recupera para ser continuamente ascendente. Esto puede ser debido a la adsorción inicial sobre el TiO_2 (comprobada en estudios previos en laboratorio) y desorción posterior (más acusada en el caso de 0.5 g/L de TiO_2), que se produce durante los primeros minutos del tratamiento y que viene reflejado a partir de $t_{30W} = 39$ min en el aumento del COD y la DQO. Es decir, con el aumento aparente de la DQO y el valor fijo de COD_0 se tiene como resultado un descenso momentáneo del EOC.

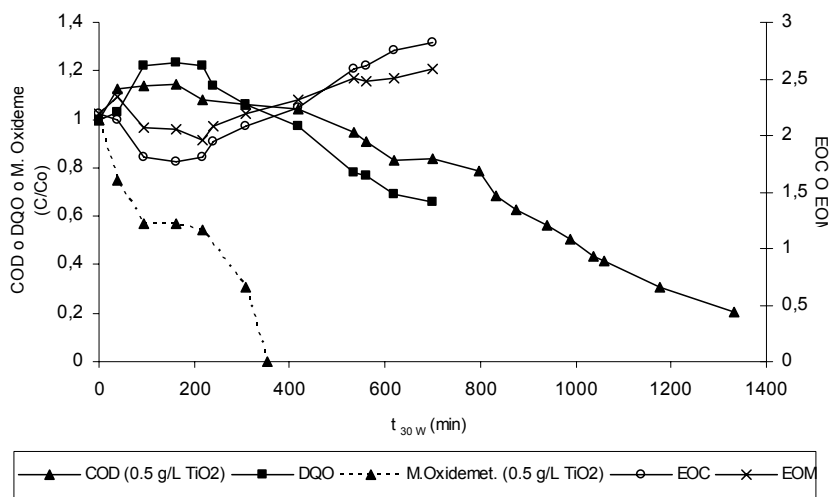


Figura 5.6. Fotodegradación de una disolución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) mediante radiación solar empleando 0.5 g/L de TiO_2 . Eje Y izquierdo, en unidades relativas, concentración de Metil Oxidemetón (M. Oxidemet.), DQO y COD. Eje Y derecho, EOM y EOC.

Observando los valores de EOM, al igual que en el caso anterior, también se aprecian aumentos iniciales de este parámetro hasta que empieza a estabilizarse en $\text{EOM} = 2.6$ ($t_{30w} = 700$ min), momento en el que podría ser factible el acoplamiento de la disolución tratada con un sistema biológico. Los tiempos de tratamiento, por tanto, son prácticamente los mismos con las dos cantidades de TiO_2 .

❖ Seguimiento del pH y conductividad

Se midió el pH y la conductividad de cada una de las muestras tratadas. Los resultados de las figuras 5.7 y 5.8 muestran una disminución conforme avanza el tratamiento en el valor del pH en ambos casos (0.2 y 0.5 g/L de TiO_2), contrariamente a lo que ocurre con la conductividad. Ambos hechos se explican por la formación de moléculas de cadena corta (ácidos carboxílicos) a partir de la fotodegradación del Metasystox®, cuya aparición se traduce en un descenso del pH y un aumento en la conductividad.

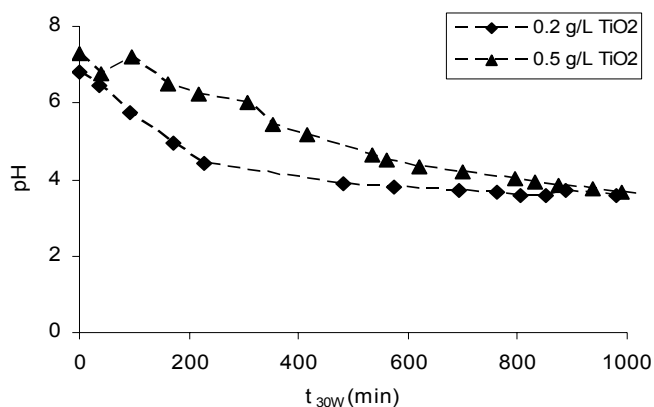


Figura 5.7. Variación del pH en las muestras tratadas mediante fotocátalisis solar de una disolución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) con 0.2 y 0.5 g/L de TiO₂ tras diferentes tiempos de tratamiento.

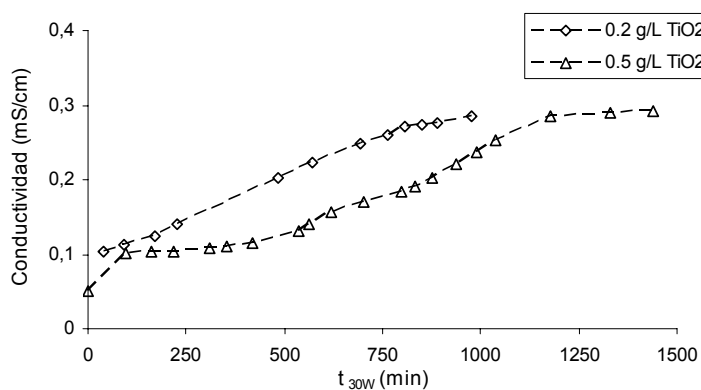


Figura 5.8. Variación de la conductividad en las muestras tratadas mediante fotocátalisis solar de una disolución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) con 0.2 y 0.5 g/L de TiO₂ tras diferentes tiempos de tratamiento.

❖ Medidas de tensión superficial

Los tensoactivos son compuestos habituales en las formulaciones comerciales de plaguicidas porque se emplean en parte para facilitar la solubilidad de la materia activa. Estos compuestos suelen presentar problemas ya que son compuestos difícilmente metabolizables por los microorganismos de las depuradoras. Por ello, es interesante el estudio de la tensión superficial que permite determinar o cuantificar la

existencia de estas especies. Teniendo en cuenta que la presencia de tensoactivos disminuye la tensión superficial y que este valor en el agua destilada es de 72 mN/m, se hicieron medidas (empleando un tensiómetro, apartado 4.2) de las sucesivas muestras tomadas en los ensayos con 0.2 y 0.5 g/L de TiO_2 para observar su variación con el tratamiento. Los resultados se exponen en la figura 5.9.

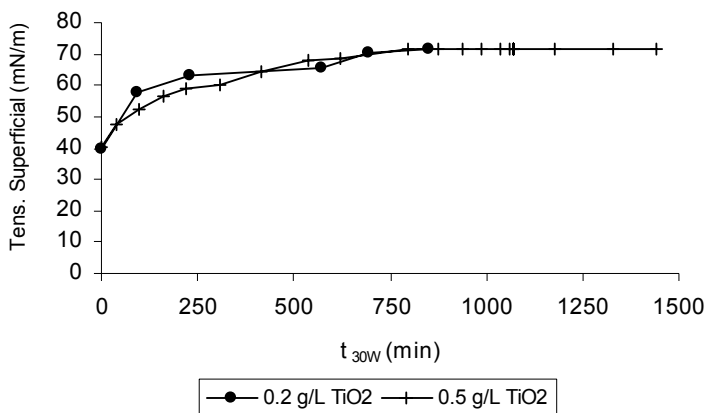


Figura 5.9. Variación de la tensión superficial en las muestras tratadas mediante fotocátalisis solar de una disolución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) con 0.2 y 0.5 g/L de TiO_2 tras diferentes tiempos de tratamiento.

Partiendo de la tensión superficial propia del Metasystox® (40 mN/m), mediante el tratamiento con las dos concentraciones de fotocatalizador, se alcanza el valor del agua (72 mN/m). Esto significa que la fotocátalisis consigue eliminar también los compuestos con carácter tensoactivo presentes en la formulación comercial del Metasystox®.

Teniendo en cuenta todos los ensayos anteriores, y debido a la similitud entre los resultados obtenidos entre 0.2 y 0.5 g/L de TiO_2 , se adoptó definitivamente la cantidad de 0.2 g/L de TiO_2 como la dosis más adecuada de fotocatalizador para tratar disoluciones de Metasystox®. Por tanto, los ensayos que se exponen a continuación se realizaron con esta cantidad de TiO_2 .

❖ Determinación de intermedios mediante cromatografía de gases-masas

Se analizaron, por cromatografía de gases-masas, las muestras obtenidas del ensayo de fotocátalisis con 0.2 g/L de TiO_2 con la finalidad de obtener información acerca de

los intermedios formados en la reacción y establecer relaciones entre los resultados de este ensayo y los ensayos biológicos que se realizarían posteriormente.

Se analizó una muestra de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) sin tratar y se detectaron cantidades considerables de clorobenceno (aditivo presente en la formulación comercial). Además, aparecieron cantidades apreciables de demeton metil (parte menos oxidada del principio activo que ya ha sufrido algún cambio en su estructura debido a la temperatura de inyección del gases-masas). Se observó que, en las muestras tratadas (figura 5.5), conforme avanzaba el tratamiento se eliminaba el clorobenceno (en $t_{30W} = 218$ min) y parte de la molécula tiofosforada del Metil Oxidemetón disminuía progresivamente hasta el final del proceso. En cambio, a partir de $t_{30W} = 218$ min se detectó clorofenol (de elevada toxicidad) (Contreras S y col. 2003, Pera-Titus M. y col. 2004) que se había formado y permanecido hasta $t_{30W} = 498$ min. A partir de ese momento, el clorofenol se había eliminado por completo no detectándose en la muestra tomada en $t_{30W} = 600$ min. A mayores tiempos de tratamiento, la mayoría de compuestos detectados fueron compuestos de bajo peso molecular.

❖ Ensayos biológicos

Se realizaron ensayos de toxicidad y biodegradabilidad de las muestras tratadas con objeto de encontrar el tiempo de tratamiento de fotocátalisis más adecuado para el acoplamiento con un proceso biológico posterior y comprobar si existe una buena correlación con los datos extraídos a partir de los valores de EOM. Se emplearon varias técnicas tanto para los ensayos de toxicidad como para los de biodegradabilidad (apartado 4.4) con el fin de ampliar al máximo la validez de unas medidas complicadas por la naturaleza de seres vivos que tienen los reactivos que se emplean. Se intentaron establecer diferencias y semejanzas entre ellas y a partir de la interpretación de los resultados para determinar el momento en el que sería posible el acople de la disolución tratada a un proceso biológico.

Ensayos de toxicidad

Tras el estudio de fotodegradación del plaguicida, se realizaron ensayos para determinar la detoxificación conseguida con el proceso de fotocátalisis. Para ello, se emplearon dos técnicas diferentes (apartado 4.4): la inhibición de fangos activos (respirometría) y la inhibición de la luminiscencia de la bacteria *Vibrio fisheri*.

- Ensayos de respirometría

Se realizaron ensayos de respirometría de las muestras tratadas empleando un respirómetro de fangos activos (apartado 4.2). Los resultados aparecen en la figura 5.10 en la que se representa la inhibición de la OUR frente a t_{30W} (min). Se observa que la disolución de Metasystox® presenta una toxicidad inicial atribuible al principio activo y probablemente a los aditivos de la formulación comercial detectados mediante cromatografía de gases-masas (Clorobenceno en su mayoría). Esta toxicidad disminuye con el tratamiento fotocatalítico, pero no se elimina por completo al degradarse el principio activo en $t_{30W} = 336$ min, sino que se necesita alargar el tratamiento hasta $t_{30W} = 850$ min. Los resultados obtenidos mediante gases-masas indican que conforme avanza la degradación del Metasystox® se elimina el Metil Oxidemetón y algunos aditivos, pero se forman compuestos organoclorados como el clorofenol (detectado a partir de $t_{30W} = 218$ min) que ralentizan la detoxificación de la solución. La parte tiosforada de la molécula que queda disminuye linealmente hasta $t_{30W} = 850$ min y probablemente sea responsable de la toxicidad residual observada. Sin embargo, la toxicidad no disminuye linealmente, se observa un descenso brusco desde $t_{30W} = 498$ min hasta $t_{30W} = 600$ min. Este descenso puede ser atribuible a la eliminación por completo de los compuestos organoclorados, principales responsables de la inhibición de fangos activos. La completa detoxificación se obtiene a $t_{30W} = 850$ min, momento en que no se detectan ni compuestos organoclorados, ni la parte tiosforada de la molécula de Metil Oxidemetón.

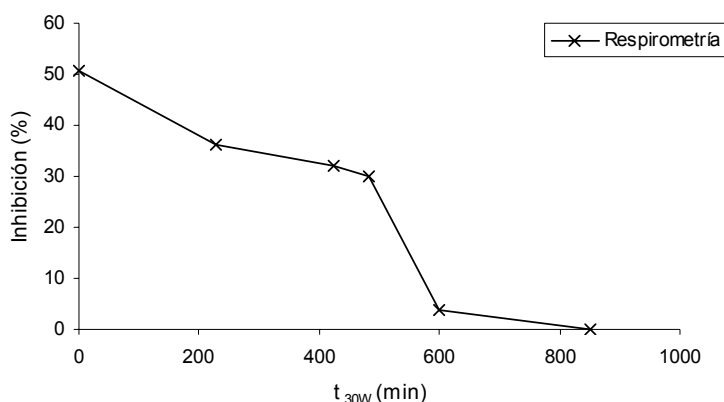


Figura 5.10. Valores de inhibición obtenidos mediante respirometría para una solución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) después de diferentes periodos de radiación solar con TiO_2 (0.2 g/L).

○ Ensayos de inhibición de la *Vibrio fischeri*

Se realizaron ensayos de toxicidad aguda e inmediata empleando un método más sensible la bacteria *Vibrio fischeri*.

Los resultados obtenidos (figura 5.11) indican que se produce una detoxificación de las muestras analizadas con el tiempo de tratamiento: partiendo de un valor inicial de 65% de inhibición se llega a un 5% de toxicidad en $t_{30W} = 806$ min (valor muy bajo si se tiene en cuenta la sensibilidad de la bacteria empleada en este método). Al igual que en el caso anterior, también se observa descenso brusco en la inhibición a partir de $t_{30W} = 498$ min.

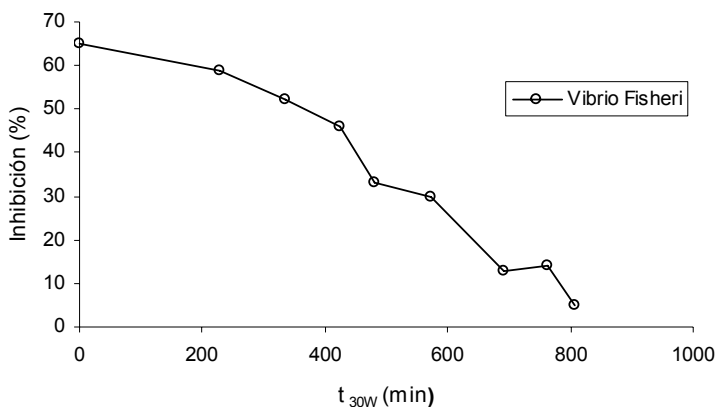


Figura 5.11. Valores de inhibición obtenidos mediante *Vibrio fischeri* para una solución de Metasytox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) después de diferentes periodos de radiación solar con TiO_2 (0.2 g/L).

Teniendo en cuenta la elevada sensibilidad de este ensayo, puede considerarse que el tratamiento de fotocatalisis consigue eliminar la toxicidad de la disolución de Metasytox® puesto que los valores de inhibición que se alcanzan no son significativos.

Al comparar los dos métodos empleados (figura 5.12), se observa claramente que la toxicidad disminuye con el tiempo de tratamiento, con la degradación completa del principio activo y de los compuestos organoclorados, sin embargo, se aprecian diferencias cuantitativas en los valores de inhibición obtenidos en cada técnica: los mayores valores de inhibición se obtienen mediante el método de la *Vibrio fischeri* debido a la sensibilidad de la bacteria empleada. Los valores de inhibición más bajos

se han obtenido utilizando fangos activos que, al estar formados por diferentes microorganismos presentes en los reactores biológicos de las plantas de tratamiento (EDAR), han sufrido adaptaciones anteriores ante el efecto de otros contaminantes. En cualquier caso, a partir de un tiempo de tratamiento de $t_{30W} = 600$ min, la toxicidad en ambos casos es muy poco significativa, coincidiendo este momento con el aumento del EOM observado anteriormente (figura 5.12).

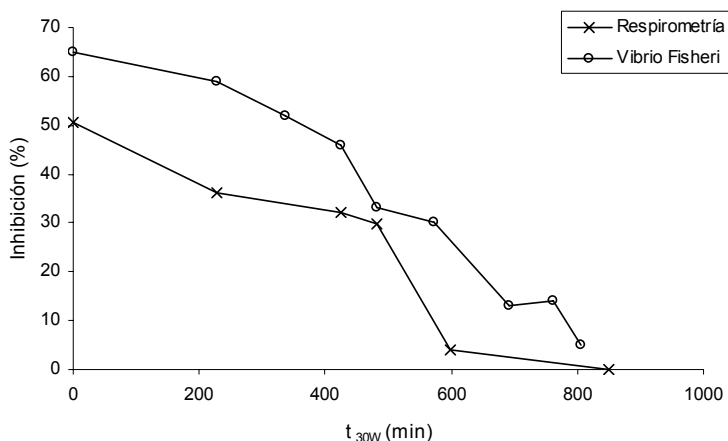


Figura 5.12. Comparación entre valores de inhibición obtenidos para una solución de Metasytox® (Metil Oxidemetón 0.05g/L) por distintas técnicas de inhibición (respirometría e inhibición de la *Vibrio fischeri*) después de diferentes periodos de radiación solar con TiO_2 (0.2 g/L).

Ensayos de biodegradabilidad

Los experimentos anteriores demostraron que el tratamiento de fotocatalisis era capaz de detoxificar disoluciones que contuvieran Metasytox®. Sin embargo, la fotocatalisis solar también debía conseguir que la materia orgánica en la disolución que se iba oxidando aumentara su biodegradabilidad.

Por ello, se realizaron diferentes ensayos de biodegradabilidad (apartado 4.4): DBO_5 y el test de Zahn-Wellens (técnicas explicadas en el apartado 4.4).

○ Ensayos de DBO_5 y relación DBO_5/DQO

En primer lugar, se realizaron ensayos de DBO_5 para comprobar la cantidad de materia orgánica biodegradable presente en la solución. La figura 5.13 muestra el

aumento de este parámetro con la degradación del Metil Oxidemetón, alcanzando un valor máximo y estable de $DBO_5 = 40 \text{ mgO}_2/\text{L}$ en $t_{30W} = 692 \text{ min}$.

La relación DBO_5/DQO proporciona una nueva medida de biodegradabilidad que tiene en cuenta el grado de oxidación de los diferentes compuestos presentes en la mezcla, de manera que, si el valor de este cociente es mayor o igual que 0.4 la disolución puede considerarse biodegradable (ec. 4.15). Se calculó este cociente para cada una de las muestras.

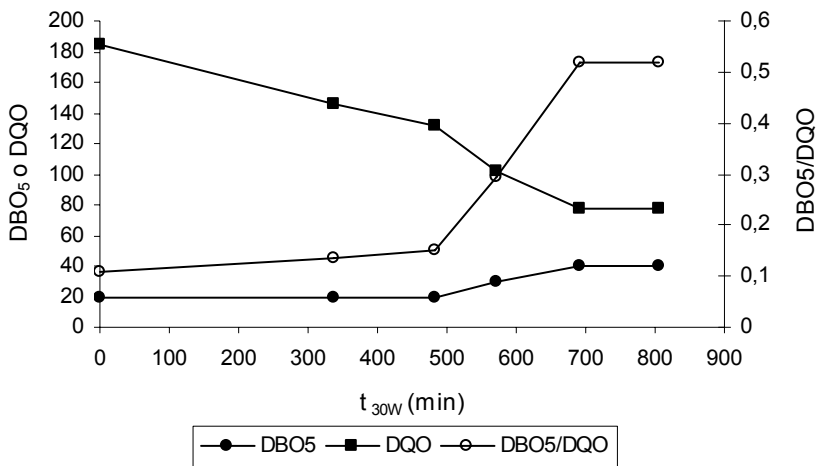


Figura 5.13. Representación de la BOD_5 , la relación DBO_5/DQO y la DQO de una disolución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) después de diferentes tiempos de irradiación en presencia de TiO_2 (0.2 g/L).

Los resultados se representan en la figura 5.13 en la que se observan valores iniciales bajos de la DBO_5 ($20 \text{ mgO}_2/\text{L}$) y del cociente $DBO_5/DQO = 0.1$ que indican que la solución de Metasystox® sin tratar no es biodegradable. A medida que avanza el proceso de fotocátalisis y eliminado ya el Metil Oxidemetón junto a algunos aditivos no biodegradables ($t_{30W} = 336 \text{ min}$), la solución de plaguicida comienza a aumentar su biodegradabilidad. A $t_{30W} = 692 \text{ min}$, se había comprobado por cromatografía de gases masas la eliminación de intermedios tóxicos y de aditivos halogenados, como clorobenceno y clorofenol, lo que permite el aumento de la relación DBO_5/DQO que llega a estabilizarse en 0.5. A partir de este momento, periodos más largos de irradiación no suponen un gran aumento en la biodegradabilidad de la solución, por lo que no tendría sentido prolongar más el tratamiento de fotocátalisis. Este tiempo

($t_{30W} = 692$ min) coincide con el dato obtenido anteriormente para el EOM (figura 5.14). Además, si recordamos los ensayos de inhibición, a partir de $t_{30W} = 600$ min ya no existía toxicidad en las muestras mediante fangos activos y mediante *Vibrio fischeri* la toxicidad no era significativa. Por tanto, con los datos obtenidos hasta el momento, podría decirse que, a partir de aproximadamente $t_{30W} = 692$ min no tendría sentido prolongar el proceso fotocatalítico siendo factible el acoplamiento de la solución a un tratamiento biológico convencional.

o Test de Zahn-Wellens

Se realizó el test de Zahn-Wellens de las muestras tratadas a diferentes tiempos. Este test es un método analítico de biodegradabilidad a largo plazo (28 días) que permite evaluar la evolución de este parámetro en la solución del Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) durante del proceso de fotocatalisis. El test emplea el dietilenglicol como patrón de control basándose en su elevada biodegradabilidad.

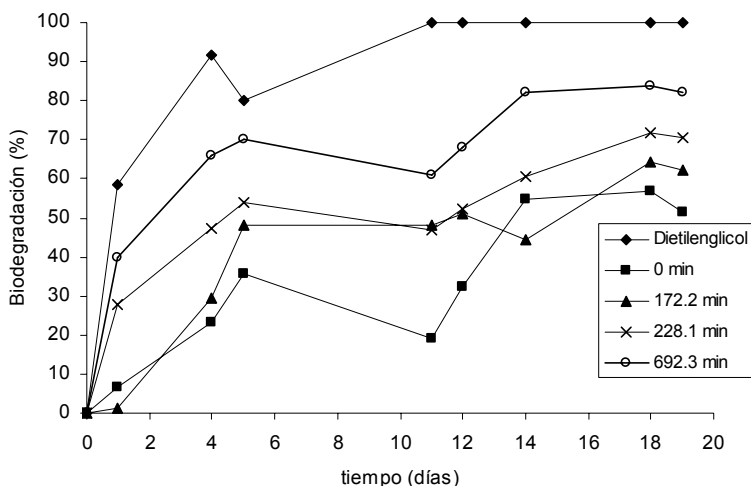


Figura 5.14. Resultados obtenidos en el test de Zahn-Wellens realizado con una solución de Metasystox® (0.05 g/L de Metil Oxidemetón) a diferentes tiempos: $t_{30W} = 0$ min (sin tratar) y tras $t_{30W} = 172.2$ min, 228.1 min y 692.3 min de tratamiento. Se empleó como patrón el dietilenglicol.

Los resultados del ensayo (figura 5.14) muestran las mismas tendencias que las obtenidas en ensayos anteriores: la muestra no tratada no presenta biodegradabilidad alguna ya que no llega al 70% de biodegradación ni al final de los 20 días de experimento. La muestra tratada por fotocatalisis $t_{30W} = 172.2$ min no mejora su biodegradabilidad y, tras un tratamiento de $t_{30W} = 228.1$ min se consigue un ligero

aumento de la biodegradabilidad al final del proceso biológico, que sólo llega al 71% tras 18 días de análisis, por lo que esta muestra podría considerarse muy lentamente biodegradable. En ambas muestras, aún se detecta Metil Oxidemetón en disolución además de otros compuestos organoclorados que posiblemente sean los responsables de la nula o baja biodegradabilidad. En cambio, la muestra tratada $t_{30W} = 692.3$ min presenta claramente mayor biodegradabilidad ya que alcanza el 70% de biodegradación en tan sólo 12 días: esta muestra no posee restos de principio activo ni de sustancias organocloradas en disolución. Se comprueba, por tanto, que durante el proceso fotocatalítico se han formado compuestos que presentan una mayor biodegradabilidad y que el tiempo de acoplamiento más adecuado a un proceso biológico posterior es $t_{30W} = 692$ min.

- FOTO-FENTON

Ensayos Preliminares en laboratorio

Controles: Ensayos de fotólisis e hidrólisis

Se realizaron controles de fotólisis e hidrólisis a pH óptimo de foto-Fenton (ver ensayos previos en laboratorio, tablas 5.6 y 5.7) comprobando que el plaguicida a este pH no se degradaba y, por tanto, su oxidación en los tratamientos de foto-Fenton se debería al mismo y no al pH de la disolución.

Ensayos en laboratorio

Los ensayos en laboratorio se realizaron en simulador solar empleando los procesos Fenton y foto-Fenton (apartado 4.3) para comprobar la efectividad de ambas en el tratamiento del Metasystox®.

Ensayos realizados con simulador solar

Se hicieron ensayos paralelos de Fenton (en oscuridad) y foto-Fenton (irradiado en simulador solar) con disoluciones de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) para comprobar el efecto de la radiación solar en el Metil Oxidemetón. Los ensayos se desarrollaron conforme a la metodología explicada en el apartado experimental (4.5): la cantidad de Fe^{2+} (20 mg/L) se mantuvo constante así como la cantidad de H_2O_2 añadida, fijada en el 200% de la cantidad estequiométrica (cantidad optimizada en estudios previos, apartado 4.5). El pH se estableció entorno a 2.8, óptimo para el proceso de Fenton y foto-Fenton. Se tomaron sucesivas muestras que se analizaron mediante HPLC para el seguimiento de la concentración del principio activo.

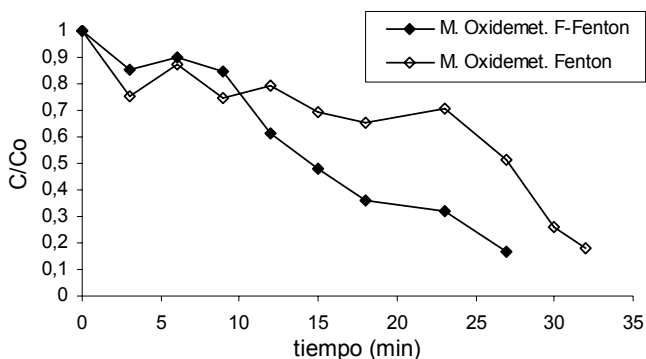


Figura 5.15. Ensayo de Fenton y foto-Fenton en simulador solar de una disolución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L).

Los resultados obtenidos (figura 5.15) muestran que, en los primeros minutos de reacción, la degradación del Metil Oxidemetón es muy similar en ambos procesos. Sin embargo, a partir de $t = 9$ min de tratamiento las diferencias son mayores, ya que empleando el proceso Foto-Fenton se produce un descenso muy acusado del principio activo (del 80%), mientras que mediante Fenton necesitamos $t = 31$ min para obtener la misma degradación. Esta diferencia se debe al efecto de la irradiación que favorece el paso de Fe^{+3} a Fe^{+2} (Pignatello J.J. y col., 2006) con lo que aumenta la reacción de degradación del contaminante.

Estudio de la fotodegradación solar del Metasystox® en planta piloto de 4 L.

Con el fin de comprobar el comportamiento en la degradación del Metasystox® en planta piloto de detoxificación de tipo CPC (apartado 4.3), se realizaron ensayos de foto-Fenton empleando la planta de 4 L.

❖ Seguimiento del principio activo (Metil Oxidemetón) y de la mineralización del Metasystox®

Se prepararon 4 L de una disolución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L). Los ensayos se realizaron conforme se explicó en el apartado 4.5: los puntos señalados en la figura 5.16 como 1, 2 y 3 corresponden a la adición de H_2SO_4 para el ajuste del pH entorno a 2.8 (pH óptimo para el proceso Fenton y foto-Fenton), a la adición del catalizador (20 mg/L de Fe^{2+}) y a la adición de H_2O_2 respectivamente. Estos tres puntos corresponden a las tres etapas del proceso que ocurren en oscuridad manteniendo el fotorreactor tapado con unas cubiertas de lona opaca que impiden el paso de la radiación colocadas sobre los captadores. A partir del punto 3, hasta que el fotorreactor se ilumina, tiene lugar la etapa de Fenton. Desde este momento ($t_{30W} = 0$ min), empieza el proceso foto-Fenton. Durante el proceso se intentó mantener la concentración de peróxido de hidrógeno entre 200 mg/L y 500 mg/L para que hubiera siempre exceso de oxidante durante el ensayo de cinética de degradación y se realizaron valoraciones de H_2O_2 y de Fe^{2+} (apartado 4.4). Se tomaron muestras a diferentes tiempos desde el inicio del ensayo que se analizaron por COD (para determinar el grado de mineralización alcanzado) y HPLC (para seguir el descenso de materia activa).

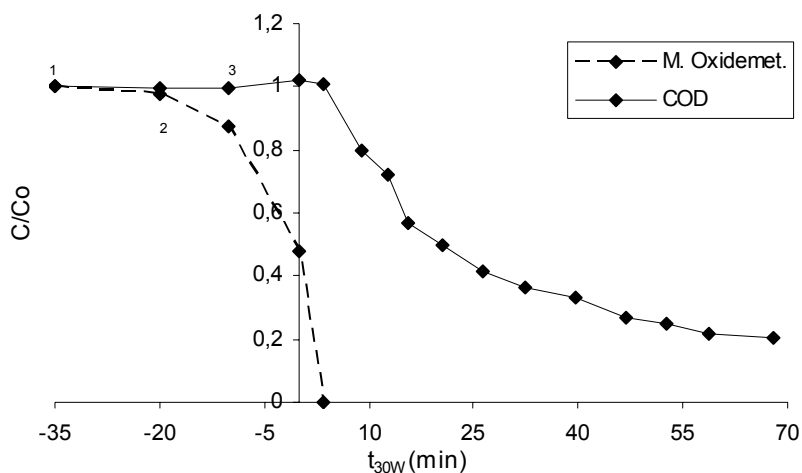


Figura 5.16. Ensayo de Fenton y foto-Fenton en planta piloto de 4 L de una disolución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L)

Los resultados del ensayo (figura 5.16) muestran un descenso del 50% de principio activo en el proceso de Fenton que alcanza el 100% a los $t_{30W} = 5$ min de tratamiento de foto-Fenton. En cambio, no sucede lo mismo con la mineralización del Metasystox®; hasta que no empieza el proceso foto-Fenton ($t_{30W} = 0$ min) no se observa descenso alguno en el COD: se requieren $t_{30W} = 68$ min para eliminar el 80% del COD en disolución.

Estudio de la fotodegradación solar del Metasystox® en planta piloto de 35L.

Con objeto de comprobar la posibilidad del escalado de estos ensayos a planta pre-industrial con mayores volúmenes de contaminante, se realizaron ensayos de foto-Fenton de una disolución de Metasystox® en planta detoxificación de tipo CPC de 35 L (apartado 4.3).

❖ Seguimiento del principio activo (Metil Oxidemetón) y de la mineralización del Metasystox®

Se prepararon 35 L de una disolución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) y se realizaron los ensayos conforme se explicó en el apartado 4.5: los puntos señalados en la figura 5.17 como 1, 2 y 3 corresponden a la adición de H_2SO_4 para el ajuste del

pH entorno a 2.8; a la adición del catalizador (20 mg/L de Fe^{2+}) y a la adición de H_2O_2 respectivamente. A partir del punto 3, hasta que el fotorreactor se ilumina, tiene lugar la etapa de Fenton y desde tiempo ($t_{30W} = 0$ min), empieza el proceso foto-Fenton. En todo momento, se intentó mantener la concentración de peróxido de hidrógeno entre 200 mg/L y 500 mg/L para que hubiera siempre exceso de oxidante durante el ensayo de cinética de degradación. Se tomaron continuamente muestras desde el inicio del ensayo que se analizaron mediante HPLC y COD realizándose también valoraciones de H_2O_2 y de Fe^{2+} (apartado 4.4).

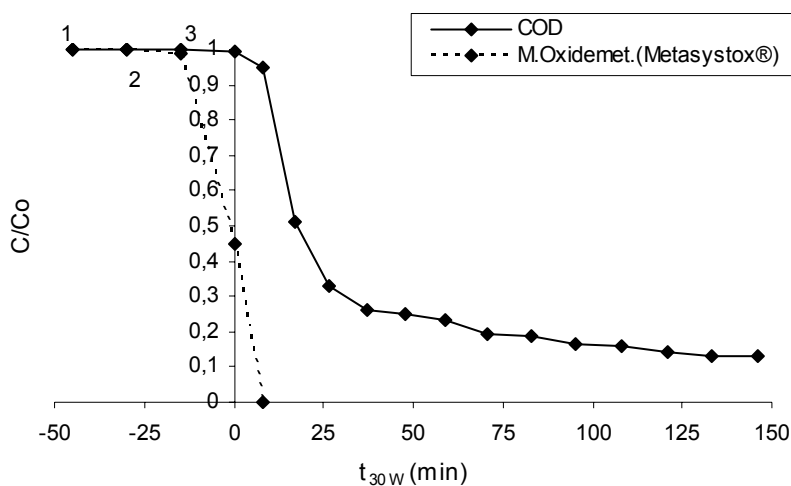


Figura 5.17. Ensayo de Fenton y foto-Fenton en planta piloto de 35 L de una disolución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L).

Los resultados del ensayo (figura 5.17) indican (al igual que en el apartado anterior) que, se observa en la reacción de Fenton, una degradación del Metil Oxidemetón del 55% a los $t_{30W} = 26$ min que alcanza el 100% en el tratamiento de foto-Fenton. Por otro lado, el COD no mineraliza en Fenton y a partir de $t_{30W} = 8$ min desciende rápidamente en la reacción de foto-Fenton mineralizando el 80% del COD inicial en $t_{30W} = 37$ min. Desde este momento y hasta el final del ensayo, este parámetro apenas experimenta cambios.

CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO METASYSTOX®

- El plaguicida comercial Metasystox con un 25% p/v de Metil Oxidemetón, contiene aditivos de carácter orgánico entre los que se encuentran compuestos tóxicos, muy difíciles de degradar (clorobenceno).
- La fotocatalisis con TiO_2 degrada por completo el Metil Oxidemetón ($t_{30W} = 336$ min) en tiempos mucho menores que los requeridos para su mineralización ($t_{30W} = 1000$ min para obtener un descenso del 80% en el COD). Esto se debe a la naturaleza de los aditivos y los intermedios generados resistentes a la fotodegradación.
- La cantidad de TiO_2 más adecuada para tratar disoluciones con Metasystox® es de 0.2 g/L para la concentración de principio activo estudiada.
- En la fotodegradación se forman intermedios de cadena corta que desciende el pH en 3 unidades.
- La tensión superficial inicial ($\tau = 44$ mN/m) indica la presencia de cantidades importantes de moléculas con carácter tensoactivo difíciles de degradar. Son necesarios $t_{30W} = 700$ min de tratamiento para que τ alcance el valor del agua destilada ($\tau = 72$ mN/m), lo que indica que la fotocatalisis elimina también en parte estas especies.
- La detoxificación de la disolución (mediante respirometría e inhibición de la luminiscencia de la *Vibrio fischeri*) se consigue en $t_{30W} = 805$ min momento en el que se ha degradado por completo el principio activo y no se detectan por cromatografía iónica de gases-masas intermedios tóxicos. Los compuestos organoclorados como el clorofenol detectado como intermedio, ya ha sido oxidado.
- Pese a que en un tiempo de tratamiento con TiO_2 de $t_{30W} = 612$ min se consiguen valores de DBO_5/DQO de 0.4, es a partir de $t_{30W} = 692$ min cuando esta relación se estabiliza en 0.5 y la DBO_5 alcanza su máximo, con lo que sería más adecuado considerar este tiempo para el acople de la disolución tratada a un proceso biológico. El Test de Zahn-Wellens verifica la biodegradabilidad de la muestra obteniéndose un 70% de biodegradación para este tiempo de tratamiento en sólo 12 días.
- El proceso Fenton consigue degradar por completo el Metil Oxidemetón, sin embargo no es capaz de mineralizar el plaguicida, mientras que el proceso foto-Fenton consigue mineralizar el 80% del COD inicial en $t_{30W} = 37$ min.

- El proceso foto-Fenton es más efectivo que el TiO_2 para degradar y mineralizar disoluciones con Metasystox®, reduciendo los tiempos de tratamiento en un 92% para la eliminación completa del principio activo y en un 96% para la mineralización del 80% del COD.
- El empleo de la planta CPC reduce considerablemente (respecto a la escala de laboratorio) los tiempos de tratamiento aumentando la eficiencia del proceso tanto en fotocátalisis con TiO_2 como en el proceso Fenton. Estas mejoras pueden atribuirse al óptimo aprovechamiento de la radiación solar por los colectores cilindro parabólicos.

5.4 DIMETOATO (98%) y LAITON® (40% p/v Dimetoato)

DIMETOATO

- ENSAYOS PRELIMINARES EN LABORATORIO

- Resumen de las características generales del Dimetoato (98%)

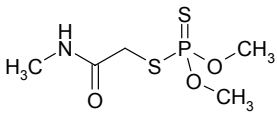
 <p>Dimetoato (98%)</p>	
Uso/tipo	Insecticida
Clasificación química	organofosforado
Solubilidad	39.800 mg/L
Clasificación de la toxicidad según la WHO	II, Moderadamente peligroso
Acción	Ingestión, Contacto
DL ₅₀ <i>Vibrio fischeri</i>	40 mg/L

Tabla 5.10. Resumen de características generales del Dimetoato (98%)

- **CONTROLES: ENSAYOS DE FOTÓLISIS, HIDRÓLISIS Y COMPROBACIÓN DE LA PRESENCIA DE COMPUESTOS VOLÁTILES**

Debido a que la fotocatalisis con TiO₂ se realiza a pH propio de la disolución de plaguicida y en el proceso foto-Fenton es necesario establecer el pH entorno a 2.8 (pH óptimo para este proceso, apartado 4.5), se realizaron controles con el Dimetoato a estos pHs: ensayos de fotólisis (a pH 2.83 y propio de la disolución, 5.42) y ensayos en la oscuridad de hidrólisis (a pH 2.83, básico y propio de la disolución, 5.42) determinándose en ambos casos la concentración de Dimetoato (apartado 4.5) para comprobar si el principio activo se degradaba debido a la influencia del pH tras 7 días en la oscuridad (hidrólisis) o tras 5 horas en exposición solar (fotólisis). Así mismo, se realizaron ensayos con objeto de observar el posible carácter volátil del plaguicida

mediante medidas de COD tomadas tras 24 h en agitación en la oscuridad (apartado 4.5). Para las tres reacciones se prepararon disoluciones de Dimetoato (0.05 g/L). Los resultados de estos ensayos se exponen en las tablas 5.11, 5.12, 5.13.

Ensayo de fotólisis		
pH	Concentración de Dimetoato (mg/L)	
	t = 0h	t = 5h
2.83	49.38	47.62
5.42 (propio disolución)	50.88	51.77

Tabla 5.11. Resultados de HPLC del ensayo de fotólisis de las disoluciones de Dimetoato 0.05 g/L a diferentes pH.

Los resultados de la tabla 5.11 muestran que el compuesto puro no sufre fotólisis durante el tiempo de ensayo (5 h) ni a su pH natural ni en las disoluciones acidificadas hasta condiciones de foto-Fenton.

Ensayo de hidrólisis				
pH	Concentración de Dimetoato (mg/L)			
	t = 0 días	t = 1 día	t = 3 días	t = 7 días
2.82	54.66	54.77	54.78	54.84
5.42 (propio disolución)	54.28	54.95	54.04	54.48
9.69	54.28	54.71	55.33	54.36

Tabla 5.12. Resultados de HPLC del ensayo de hidrólisis en oscuridad de las disoluciones de Dimetoato 0.05 g/L a diferentes pH.

En la tabla 5.12 se muestra que el Dimetoato no sufre hidrólisis durante los 7 días del experimento a ningún pH estudiado con lo que resulta interesante su tratamiento mediante un POA.

Comprobación de la presencia de sustancias volátiles			
pH	COD (mg/L)		
	t = 0 h	t = 24 h	Descenso (%)
2.83	13.76	14.53	0%
5.42 (propio disolución)	14.27	14.69	0%

Tabla 5.13. Resultados de COD de una disolución de Dimetoato 0.05 g/L tras 24 h en oscuridad para comprobar la presencia de compuestos volátiles.

Se determinó la concentración de carbono inicial de la disolución de Dimetoato (0.05 g/L) mediante COD y tras 24 h de agitación mecánica constante en la oscuridad. Los resultados del ensayo (tabla 5.13) demuestran que el Dimetoato no posee carácter volátil.

- **FOTOCATÁLISIS CON TiO₂**

Ensayos en laboratorio

Controles en oscuridad

Con el fin de comprobar la posible adsorción del plaguicida al fotocatalizador (apartado 4.5), se realizaron ensayos paralelos en oscuridad con disoluciones de Dimetoato (0.05 g/L) conteniendo diferentes cantidades de TiO₂ (0.2, 0.5 y 1 g/L). Las disoluciones con TiO₂ se mantuvieron en constante agitación mecánica durante 24 horas. Las muestras se analizaron por COD para determinar el posible descenso de materia orgánica: se tomó una muestra inicial de la disolución (sin TiO₂), una con TiO₂ a los 5 minutos y finalmente otra muestra a las 24 horas. Los resultados se exponen en la tabla 5.14 e indican que no se produce adsorción del plaguicida al fotocatalizador (<1%).

Ensayo de adsorción sobre el TiO ₂			
TiO ₂ (g/L)	COD (mg/L)		
	t = 0 min	t = 5 min	t = 24 h
0.2	14.92	14.55	14.53
0.5	14.92	14.93	14.00
1.0	14.92	14.37	14.67

Tabla 5.14 Resultados de COD del ensayo de adsorción de las disoluciones de Dimetoato 0.05 g/L.

Ensayos realizados con simulador solar

Para obtener una reproducibilidad en las condiciones de irradiación que permitiera calcular y comparar las constantes cinéticas (k) para una concentración fijada de plaguicida y variando la cantidad de fotocatalizador, se realizaron estudios previos empleando el simulador solar de laboratorio descrito anteriormente (apartado 4.3).

Para ello, se realizaron 2 ensayos con Dimetoato (0.05 g/L): uno empleando 0.2 g/L de TiO_2 y otro con 0.5 g/L de TiO_2 . Se tomaron sucesivas muestras que se analizaron mediante HPLC para cuantificar el descenso del principio activo (figura 5.18).

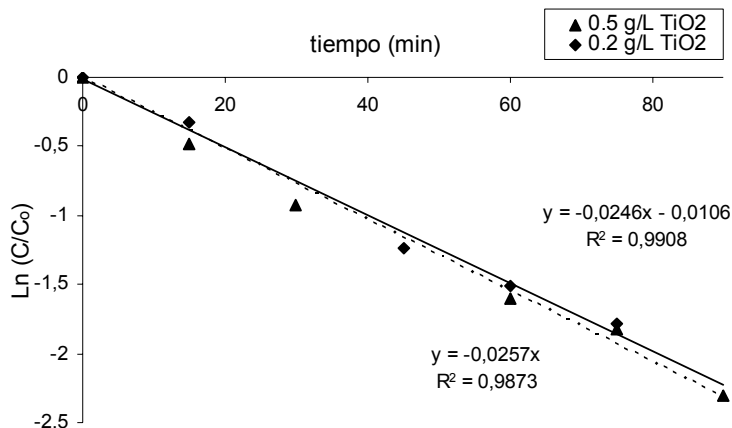


Figura 5.18. Ensayo de fotocatalisis en simulador solar del Dimetoato 0.05 g/L empleando 0.2 y 0.5 g/L de TiO_2 .

Se calcularon las cinéticas de pseudo primer orden de estas reacciones (apartado 4.5): $k = 0.0246 \text{ min}^{-1}$ para 0.2 g/L de TiO_2 y $k = 0.0259 \text{ min}^{-1}$ para 0.5 g/L de TiO_2 , muy similares en ambos casos, con lo que se concluye que el empleo de 0.2 ó 0.5 g/L de TiO_2 no influye significativamente en la velocidad de degradación del Dimetoato.

De cualquier modo, para determinar la cantidad de TiO_2 más adecuada para el tratamiento del plaguicida, estos ensayos deberán realizarse con radiación solar en condiciones experimentales y mayor tiempo de reacción.

Estudio de la fotodegradación solar del Dimetoato (0.05 g/L)

❖ Seguimiento de la degradación del Dimetoato (HPLC), mineralización del Laition® (COD) y ensayos de inhibición (respirometría)

Se realizaron ensayos de fotocatalisis con TiO_2 empleando la radiación solar y reactores cilíndricos abiertos de 250 mL, con el fin de estudiar la relación entre la degradación del Dimetoato, la mineralización y la detoxificación de la disolución (figura 5.19) alcanzados con el tratamiento a escala de laboratorio antes de pasar a planta piloto.

Los experimentos se realizaron con disoluciones de Dimetoato (0.05 g/L) y diferentes cantidades de fotocatalizador (0.2, 0.5 y 1.0 g/L). Se tomaron muestras a distintos tiempos para seguir la degradación del plaguicida (mediante HPLC), la materia orgánica (mediante COD) y la toxicidad de las muestras (mediante respirometría) (figura 5.19).

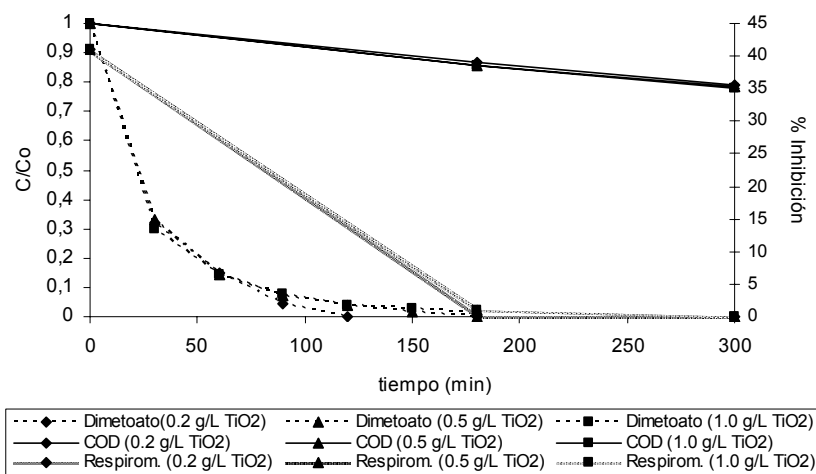


Figura 5.19. Detoxificación solar de una solución de Dimetoato (0.05 g/L) con diferentes cantidades de dióxido de titanio (0.2, 0.5 y 1.0 g/L TiO₂). Concentración relativa de Dimetoato y COD en el eje izquierdo y %inhibición (respirometría) en eje derecho.

Los resultados obtenidos muestran la detoxificación total de las soluciones con el tratamiento: eliminado el plaguicida se consigue eliminar la toxicidad de las soluciones de Dimetoato ($t = 180$ min), a pesar de no conseguirse la mineralización completa en los $t = 300$ min de tratamiento.

Ensayos en planta piloto de 4 L

❖ Seguimiento de la degradación del Dimetoato (HPLC) y mineralización del compuesto (COD)

Con el fin de comparar los resultados obtenidos en los ensayos en simulador con experiencias en planta piloto de tipo CPC, se realizaron dos ensayos de fotocatalisis con diferentes cantidades de TiO₂, empleando la radiación solar y una planta piloto de 4 L de capacidad (apartado experimental 4.3). Se prepararon disoluciones de

plaguicida en las que se mantuvo fija la concentración de principio activo (Dimetoato 0.05 g/L) y se varió la cantidad de TiO_2 (0.2 y 0.5 g/L). Se tomaron muestras a distintos tiempos que se analizaron mediante COD (para determinar el grado de mineralización alcanzado) y HPLC (para seguir el descenso de materia activa). Los resultados se muestran en la figura 5.20.

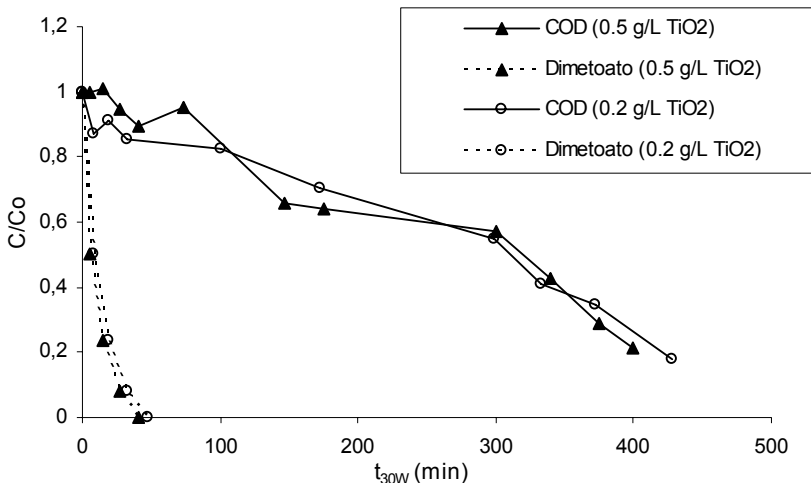


Figura 5.20. Fotodegradación solar de una disolución Dimetoato (0.05 g/L) en una planta solar de 4 L empleando diferentes cantidades de dióxido de titanio (0.2 g/L y 0.5 g/L TiO_2): concentración relativa de Dimetoato y COD representado frente a t_{30W} (min).

Como se muestra en la figura 5.20, la degradación del principio activo y la mineralización del compuesto se produce, para ambas concentraciones de TiO_2 , en tiempos muy similares: la degradación del Dimetoato en $t_{30W} = 47$ min para 0.2 g/L y $t_{30W} = 40$ min para 0.5 g/L mientras que el descenso del 80% de COD se obtiene en $t_{30W} = 420$ min para 0.2 g/L y $t_{30W} = 400$ min para 0.5 g/L. Estas similitudes en cuanto a velocidad de degradación del Dimetoato coinciden con las tendencias previamente observadas en los ensayos realizados con simulador solar. No existen diferencias significativas entre el empleo de una u otra cantidad de TiO_2 (0.2 g/L ó 0.5 g/L), por lo que se considera 0.2 g/L de TiO_2 la cantidad más adecuada a emplear ya que, aumentando la cantidad de catalizador no se consiguen obtener menores tiempos de degradación del contaminante. Se aprecia el óptimo aprovechamiento de la radiación solar que se logra en la planta CPC, ya que el tiempo de tratamiento para la eliminación del principio activo se reduce a la tercera parte.

Se calcularon las cinéticas de degradación de ambas reacciones (apartado 4.5) del mismo modo que en apartados anteriores, obteniéndose valores de $k = 0.0767 \text{ min}^{-1}$ para 0.2 g/L de TiO_2 y $k = 0.0927 \text{ min}^{-1}$ empleando 0.5 g/L de TiO_2 .

Ensayos de fotodegradación en planta piloto de 35 L: Dimetoato

❖ Seguimiento de la degradación del Dimetoato (HPLC) y mineralización del compuesto (COD)

Con objeto de observar la influencia de la planta piloto al tratar mayores volúmenes de disolución, se realizaron ensayos en planta piloto de tipo CPC pre-industrial con 35 L de capacidad. Se preparó una disolución con 0.05 g/L de Dimetoato y se realizó el ensayo con la cantidad de TiO_2 previamente establecida (0.2 g/L). Se tomaron diferentes muestras que fueron analizadas mediante HPLC para seguir el descenso de materia activa y mediante COD, para observar la mineralización alcanzada con el tratamiento. Los resultados se muestran en la figura 5.21.

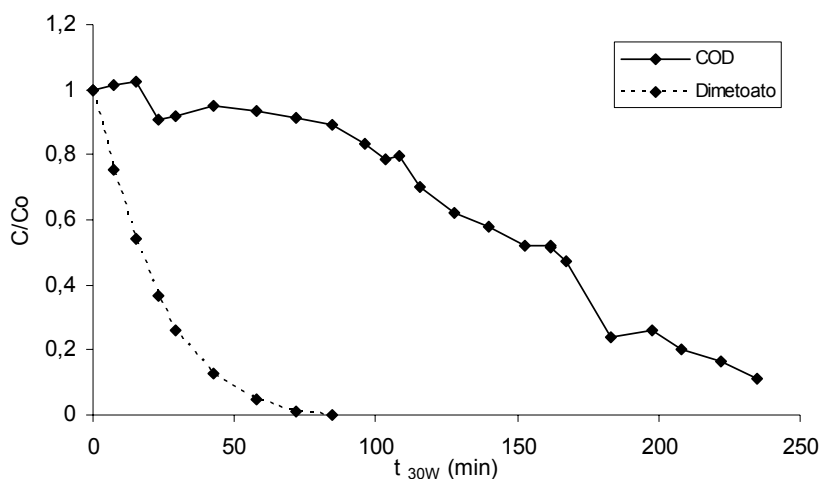


Figura 5.21. Fotodegradación solar de una disolución Dimetoato (0.05 g/L) en una planta solar de 35 L empleando 0.2 g/L de dióxido de titanio: concentración relativa de Dimetoato y COD representado frente a t_{30W} (min).

Se observan las mismas tendencias que en el ensayo anterior salvo que, aunque la degradación completa del Dimetoato ($t_{30W} = 85 \text{ min}$) no experimenta grandes variaciones, la mineralización del 80% de COD inicial se produce en menor tiempo de tratamiento $t_{30W} = 210 \text{ min}$.

❖ **Medidas de tensión superficial**

Con objeto de comprobar si el Dimetoato presentaba carácter tensoactivo, se realizaron ensayos de tensión superficial de una muestra no tratada empleando un tensiómetro (apartado 4.2). Se obtuvieron valores próximos al valor del agua destilada (72 mN/m) con lo que se llega a la conclusión que el principio activo, por sí mismo, no manifiesta carácter tensoactivo.

❖ **Ensayos de toxicidad por inhibición de respirometría**

Se realizaron ensayos de inhibición mediante respirometría para determinar la detoxificación obtenida al final del tratamiento y compararla con la toxicidad inicial de la disolución del Dimetoato (0.05 g/L). Se analizaron las muestras iniciales y las muestras tratadas hasta una mineralización del 80% ($t_{30W} = 400$ min para 0.2 g/L y $t_{30W} = 420$ min para 0.5 g/L). Los ensayos se realizaron empleando un respirómetro de fangos activos (apartado 4.2).

El tratamiento fotocatalítico consiguió detoxificar por completo la solución de Dimetoato ya que, partiendo de un valor de inhibición inicial de plaguicida sin tratar del 41%, se obtuvieron valores de toxicidad no significativos para las dos concentraciones de fotocatalizador.

- FOTO-FENTON

Ensayos Preliminares en laboratorio**Controles: Ensayos de fotólisis e hidrólisis**

Los controles de fotólisis e hidrólisis se han descrito previamente (tablas 5.11 y 5.12) y los resultados demuestran que el Dimetoato no sufre hidrólisis a pH ácido con lo que resulta interesante el estudio de su degradación mediante un proceso foto-Fenton.

Ensayos en laboratorio**Ensayos realizados con simulador solar**

Se realizaron ensayos de Fenton (en oscuridad) y foto-Fenton (irradiado en simulador solar) de una disolución de Dimetoato 0.05 g/L para comprobar el efecto de la radiación en la degradación del Dimetoato. La cantidad de Fe^{2+} (20 mg/L) se mantuvo constante así como la cantidad de H_2O_2 a añadir, fijada en el 200% de la cantidad estequiométrica (optimizada en estudios anteriores). El pH se estableció entorno a 2.8, óptimo para el proceso de Fenton y foto-Fenton (apartado 4.5). Se tomaron muestras durante el proceso que se analizaron mediante HPLC para el seguimiento de la degradación del Dimetoato. Los resultados se muestran en la figura 5.22.

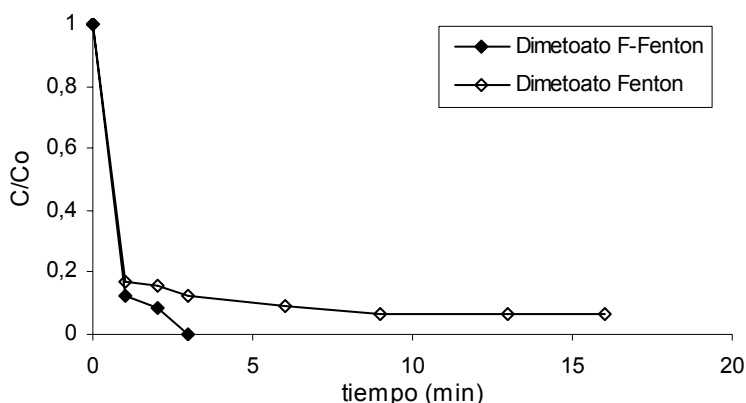


Figura 5.22. Ensayo de Fenton y foto-Fenton en simulador solar de una disolución de Dimetoato (0.05 g/L).

Se aprecia un rápido descenso del Dimetoato en el primer minuto de tratamiento mediante ambas técnicas, Fenton y foto-Fenton, siendo del 88% en el ensayo de foto-Fenton y algo menor (83%) en el Fenton. Sin embargo, pese a que este descenso es acusado en ambos procesos, sólo en el proceso foto-Fenton se consigue eliminar la totalidad del principio activo (100% de degradación en 3 min); el proceso de Fenton, en cambio, (más lento en degradación) no consigue degradar el Dimetoato más del 94%, permaneciendo el 4% de plaguicida estable desde los 9 hasta los 16 min de duración del ensayo (los resultados presentan una tendencia asintótica).

Estudio de la fotodegradación solar del Dimetoato 0.05 g/L en planta piloto de 35L.

Con objeto de comprobar la eficacia del proceso sobre volúmenes mayores de disolución de plaguicida, se realizaron ensayos en planta pre-industrial de tipo CPC de 35 L de capacidad.

❖ Seguimiento del Dimetoato y de la mineralización de la solución

Se prepararon 35 L de una disolución de Dimetoato 0.05 g/L y se realizaron los ensayos conforme se explicó en el apartado 4.5: los puntos señalados en la figura 5.23 como 1, 2 y 3 corresponden a la adición de H_2SO_4 para el ajuste del pH entorno a 2.8 (pH óptimo para el proceso Fenton y foto-Fenton, apartado 4.5), a la adición del catalizador (20 mg/L de Fe^{2+}) y a la adición de H_2O_2 respectivamente. Estos tres puntos corresponden a las tres etapas que ocurren en oscuridad. A partir del punto 3, hasta que el fotorreactor se ilumina, tiene lugar la etapa de Fenton. Desde este momento ($t_{30W} = 0$ min), empieza el proceso foto-Fenton.

Como se observa en la figura 5.23, se tomaron sucesivas muestras desde el inicio del ensayo que se analizaron por COD (para determinar el grado de mineralización alcanzado) y HPLC (para seguir el descenso de materia activa).

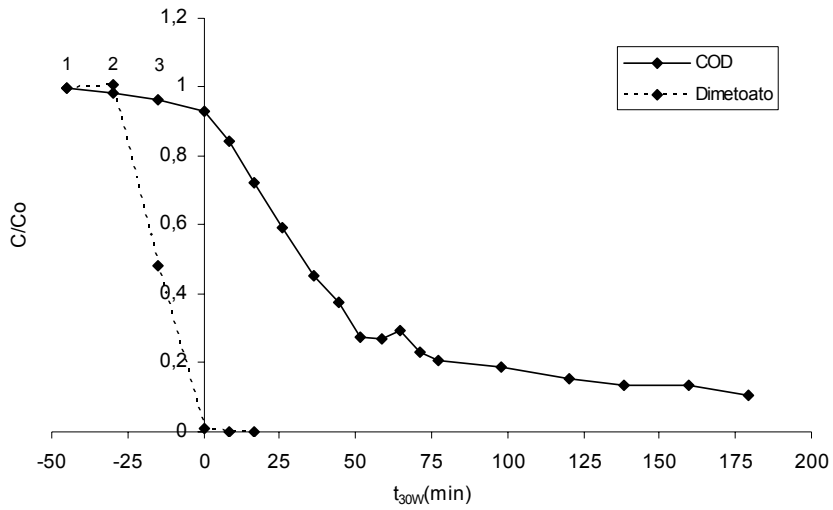


Figura 5.23. Ensayo de foto-Fenton en planta piloto de 35 L de una solución de Dimetoato 0.05 g/L.

Se consigue prácticamente la total degradación del Dimetoato durante la etapa de Fenton, en cambio, el COD apenas desciende en este tramo. Es en la etapa de Foto-fenton cuando hay eliminación de la materia orgánica alcanzando el 80% de mineralización en $t_{30W} = 76$ min.

LAITION® (40% p/v DIMETOATO)

- **ENSAYOS PRELIMINARES EN LABORATORIO**

- **Resumen de las características generales del Laition®**

Laition ® (40% p/v Dimetoato)	
Nº Registro fitosanitario	12367
Uso/Tipo	Acaricida, insecticida
Clasificación química	Organofosforado
Solubilidad	39.800 mg/L (Dimetoato)
Clasificación (R.D. 255/2003)	Xn: Nocivo N: Peligroso para el medio ambiente
Ámbitos de utilización	Cultivos de cítricos (entre otros), plantaciones agrícolas, jardinería exterior, etc
DL ₅₀ <i>Vibrio fischeri</i>	6 mg/L

Tabla 5.15. Resumen de características generales del Laition® (Dimetoato 0.05 g/L)

- **CONTROLES: ENSAYOS DE FOTÓLISIS, HIDRÓLISIS Y COMPROBACIÓN DE LA PRESENCIA DE COMPUESTOS VOLÁTILES**

Se realizaron controles de fotólisis empleando radiación solar y ensayos en la oscuridad de hidrólisis con el producto comercial. Los ensayos se realizaron tanto al pH empleado en el proceso de fotocatalisis con TiO₂ (pH propio de la disolución) como al pH necesario para el proceso foto-Fenton (pH entorno a 2.8, optimizado para este proceso). El objetivo de estos controles era comprobar si el principio activo se degradaba como consecuencia del proceso de oxidación o por la influencia del pH,

tras 7 días en la oscuridad (hidrólisis) o 5 horas en exposición solar (fotólisis) (apartado 4.5).

Se realizaron ensayos para comprobar la presencia de compuestos volátiles en el Laition® en oscuridad (apartado 4.5), ya que se trata de un producto comercial formado por un 40% p/v de principio activo y en el 60% p/v restante pueden haber compuestos volátiles a tener en cuenta para las medidas de COD realizadas de ensayos posteriores.

Todos los ensayos se realizaron preparando disoluciones de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L). Los resultados de estos ensayos se exponen en las tablas 5.16, 5.17, 5.18.

Ensayo de fotólisis		
pH	Concentración de Dimetoato (Laition®) (mg/L)	
	t = 0 h	t = 5 h
6.53 (propio disolución)	49	48.58
2.8	49	49.3

Tabla 5.16. Concentración de Dimetoato (HPLC) tras el ensayo de fotólisis de las disoluciones de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) diferentes pH.

El resultado del ensayo de fotólisis (tabla 5.16) muestra que el compuesto puro no presenta fotólisis durante el tiempo de ensayo (5 horas), ni a su pH natural ni en las disoluciones acidificadas hasta condiciones de foto-Fenton.

Ensayo de hidrólisis				
pH	Concentración de Dimetoato (Laition®) (mg/L)			
	t = 0 días	t = 1 día	t = 5 días	t = 7 días
6.53 (propio disolución)	48.78	48.93	49.19	49.54
2.83	48.78	48.51	47.4	48.60
9.00	48.78	48.54	47.16	48.15

Tabla 5.17. Resultados de HPLC del ensayo de hidrólisis en oscuridad de las disoluciones de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) a diferentes pH.

En los ensayos de hidrólisis en oscuridad se siguió la concentración de Dimetoato mediante HPLC durante 7 días (tabla 5.17) descartando la hidrólisis del plaguicida a ningún pH ensayado.

Comprobación de la presencia de sustancias volátiles			
pH	COD (mg/L)		
	t = 0 h	t = 24 h	Descenso (%)
6.53 (propio disolución)	54.32	19.67	64 %

Tabla 5.18. Resultados de COD de una disolución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) para comprobar la presencia de compuestos volátiles.

Se determinó la concentración inicial de carbono (COD) de la solución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) para comprobar la presencia de volátiles (tabla 5.18). Se tomó una muestra inicial y otra tras 24 horas, que se analizaron por COD comprobando que el Laition® presenta sustancias volátiles en su formulación, como queda demostrado por el descenso del 64% de COD observado tras 24 horas de ensayo. En ningún caso esta disminución de COD se justifica por la pérdida de principio activo (<1%): la disolución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) presenta un porcentaje en carbono debida al principio activo del 23% y el 77% restante corresponde a aditivos presentes en la formulación comercial, entre los que se encuentran aditivos de carácter volátil.

- **FOTOCATÁLISIS CON TiO₂**

Ensayos en laboratorio

Controles en oscuridad

Se realizaron controles en oscuridad con disoluciones de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) conteniendo diferentes cantidades de TiO₂ (0.2, 0.5 y 1 g/L) para observar la posible adsorción del plaguicida al fotocatalizador (apartado 4.5). Las disoluciones con TiO₂ se mantuvieron en constante agitación mecánica en vasos de precipitados de 250 mL durante las 24 horas de experimento. Las muestras se analizaron por COD para determinar el descenso de materia orgánica: se tomó una muestra inicial de la disolución (sin TiO₂), una con TiO₂ a los 5 minutos y finalmente otra muestra a las 24

horas. Los resultados se exponen en la tabla 5.19 e indican que en 5 min apenas se produce un descenso del COD para las diferentes concentraciones de TiO₂ (el mayor descenso observado es inferior al 4%).

Ensayo de adsorción sobre el TiO ₂			
TiO ₂ (g/L)	COD (mg/L)		
	t = 0 min	t = 5 min	t = 24 h
0.2	54.32	53.94	29.92
0.5	54.32	52.24	32.78
1.0	54.32	53.38	34.34

Tabla 5.19. Resultados de COD del ensayo de adsorción en oscuridad de las disoluciones de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L).

Sin embargo, al cabo de 24 horas se observa que el descenso en el COD es mayor cuanto menor es la cantidad de TiO₂, siendo del 45% para 0.2 g/L, 40% para 0.5 g/L y 37% con 1 g/L de TiO₂. Esto puede ser debido, a la adsorción del compuesto sobre el TiO₂ y a la presencia de compuestos volátiles en el Laition® (tabla 5.19), cuya evaporación se ve favorecida cuanto menor es la cantidad de TiO₂. En ningún caso estas pérdidas son atribuibles al principio activo (tabla 5.14).

Ensayos realizados con simulador solar

Con objeto de obtener una reproducibilidad en las condiciones de irradiación que permitiera calcular y comparar las constantes cinéticas (k) fijando la concentración de plaguicida y variando la cantidad de fotocatalizador, se realizaron estudios previos empleando el simulador solar de laboratorio (descrito en el apartado 4.2). Para ello, se realizaron ensayos con Laition® en los que la concentración de materia activa se fijó en 0.05 g/L y se varió la cantidad de fotocatalizador (0.2 y 0.5 g/L de TiO₂). Se tomaron muestras durante el ensayo que se analizaron mediante HPLC para seguir el descenso del Dimetoato (materia activa).

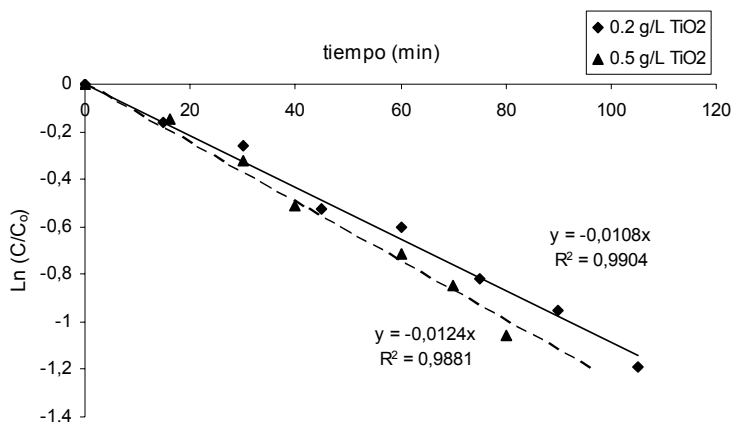


Figura 5.24. Ensayo de fotocatalisis en simulador solar del Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) empleando 0.2 y 0.5 g/L de TiO₂.

A partir de los resultados anteriores (figura 5.24), se calcularon las cinéticas de pseudo primer orden de las reacciones (apartado 4.5) siendo, en ambos casos, muy similar el valor de la pendiente: $k = 0.0108 \text{ min}^{-1}$ para las muestras ensayadas con 0.2 g/L de TiO₂ y $k = 0.0124 \text{ min}^{-1}$ en el caso de utilizar 0.5 g/L de TiO₂. No existen, por tanto, diferencias significativas en la velocidad de degradación del contaminante empleando 0.2 ó 0.5 g/L de TiO₂ y los resultados no se diferencian demasiado de los obtenidos al tratar el principio activo puro, únicamente ocurren a mayor velocidad.

Sin embargo, para determinar la cantidad de TiO₂ más adecuada para el tratamiento del contaminante, se realizaron ensayos similares con radiación solar en condiciones experimentales y mayor tiempo de reacción.

Estudio de la fotodegradación solar del Laition® (Dimetoato 0.05 g/L)

❖ Seguimiento de la degradación del Dimetoato (HPLC), mineralización del Laition® (COD) y ensayos de inhibición (respirometría)

Con el fin de estudiar la relación entre la degradación del principio activo, la mineralización y la detoxificación de la disolución (figura 5.25) alcanzados con el tratamiento a escala de laboratorio (antes de pasar a planta piloto), se realizaron

ensayos de fotocatalisis con TiO_2 empleando la radiación solar y reactores cilíndricos abiertos de 250 mL.

Los experimentos se realizaron con disoluciones de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) y 0.2, 0.5 y 1.0 g/L de TiO_2 . Se tomaron muestras a distintos tiempos para seguir la degradación del plaguicida (mediante HPLC), la materia orgánica (mediante COD) y la toxicidad de las muestras (mediante respirometría).

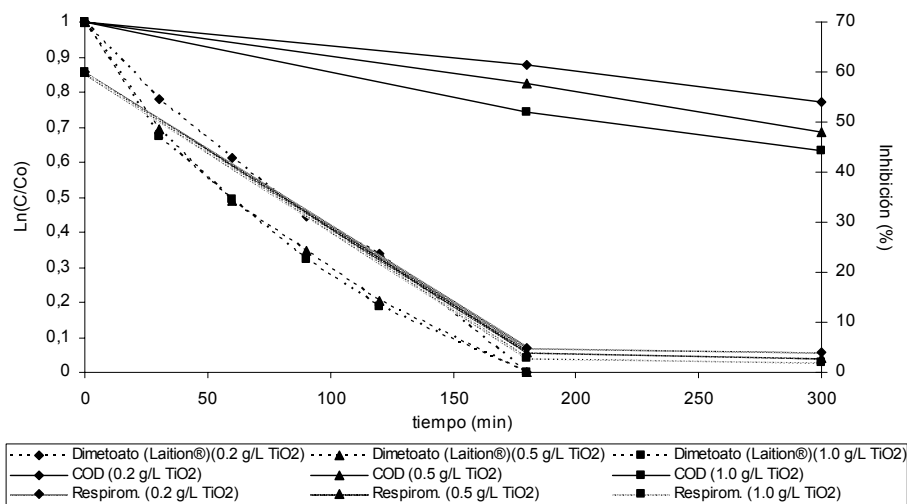


Figura 5.25. Detoxificación solar de una solución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) con diferentes cantidades de dióxido de titanio (0.2, 0.5 y 1.0 g/L TiO_2). Concentración relativa de Dimetoato y COD en el eje izquierdo y %inhibición (respirometría) en eje derecho.

Tras $t = 180$ min, en los tres casos la materia activa se ha eliminado por completo. A pesar de ello, el COD apenas ha disminuido respecto al COD inicial de la disolución. Al final del tratamiento ($t = 300$ min) se consigue una disminución del carbono orgánico del 23%, 32% y 37%, según la cantidad de TiO_2 empleada (0.2, 0.5 ó 1.0 g/L TiO_2) respectivamente. En cuanto a los ensayos de inhibición, se observa claramente que, una vez eliminado el principio activo, los productos de fotodegradación poseen, en los tres casos, una toxicidad poco significativa para los fangos activos existiendo por tanto una relación directa entre la degradación del principio activo y la detoxificación de la solución.

Ensayos de fotodegradación en planta piloto de 27 L: Laition®

Se realizaron ensayos de fotodegradación del Laition® en planta piloto para comprobar la eficiencia del proceso y su posible extrapolación a escala pre-industrial.

❖ **Seguimiento de la degradación del principio activo (HPLC), mineralización del compuesto (COD), análisis mediante cromatografía de gases masas (GC-MS)**

Se realizó el ensayo de fotocatalisis solar de una disolución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) y la cantidad de TiO₂ considerada como mejor opción en ensayos anteriores (0.2 g/L), ya que cantidades mayores de fotocatalizador favorecen la dispersión de la luz (Malato S. y col. 2002). Se tomaron muestras en distintos tiempos que se analizaron por COD (para determinar el grado de mineralización alcanzado), HPLC (para seguir el descenso de materia activa) y DQO (para determinar el grado de oxidación de los compuestos).

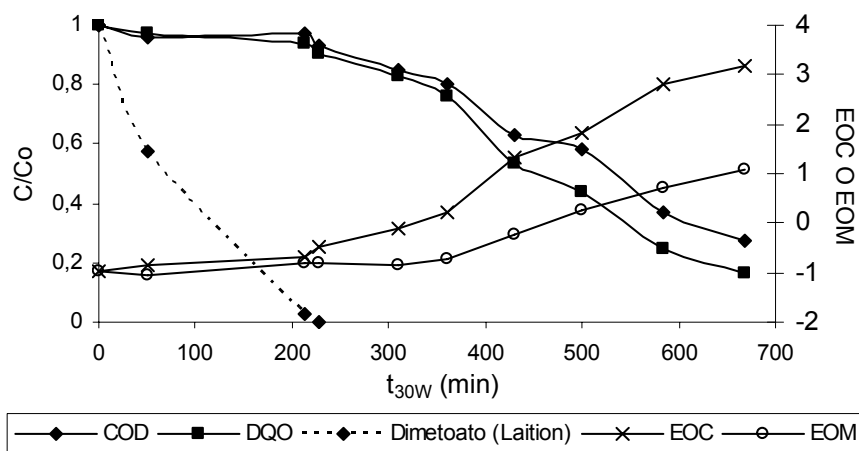


Figura 5.26. Fotodegradación de una disolución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) mediante radiación solar empleando 0.2 g/L de TiO₂. Eje Y izquierdo, en unidades relativas, concentración de Dimetoato, DQO y COD. Eje Y derecho, EOM y EOC.

Los resultados del ensayo (figura 5.26) muestran la degradación completa de la materia activa en $t_{30w} = 228$ min. La mineralización y oxidación química del compuesto siguen la misma tendencia descendente, más acusada a partir de la eliminación total del principio activo (Dimetoato). Ello podría deberse a los intermedios formados o a la

presencia de otros compuestos orgánicos presentes en la formulación comercial que, en el inicio del proceso de degradación no fueran fácilmente oxidables pero una vez oxidada la molécula inicial, mineralizan fácilmente. Los análisis de GC-MS realizados en una muestra sin tratar de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) determinan la existencia de aditivos como el xileno y ciloheptanona principalmente.

Se calculó la pseudo constante de primer orden de la reacción anterior a partir del modelo de Langmuir-Hinshelwood (apartado 4.5) obteniéndose el valor de $k = 0.0175 \text{ min}^{-1}$.

Para comprobar la efectividad del proceso en términos de oxidación, se calculó el estado de oxidación del carbono (EOC) (Arques A. y col., 2007) (ec. 5.1) que determina el progreso de la oxidación en la disolución y ofrece una idea de cómo avanza el grado de oxidación de los compuestos presentes en la mezcla inicial. Por otro lado, los cambios en el estado de oxidación media (EOM) (Sarria V. y col. 2003, Mantzavinos D. y col. 2004) (ec.5.2) son un buen indicador de la eficiencia del proceso de oxidación. Se calcularon ambos parámetros a partir de las muestras tomadas para comparar la efectividad del tratamiento en términos de oxidación.

$$EOC = 4 - 1.5 \frac{DQO}{COD_0} \quad (\text{ec. 5.1})$$

$$EOM = 4 - 1.5 \frac{DQO}{COD} \quad (\text{ec. 5.2})$$

El EOC (figura 5.26) presenta una tendencia ascendente desde valores iniciales de -0.97 hasta +3.2 ($t_{30W} = 668.8 \text{ min}$). A $t_{30W} = 668.8 \text{ min}$ aún queda un COD del 30% por oxidar.

En cuanto al EOM, como se observa en la figura 5.26, en el proceso de degradación se produce una oxidación de la materia orgánica, ralentizada en un principio hasta que se elimina por completo el principio activo, pero continuamente ascendente: al principio de la reacción se tiene un valor de $EOM = -1$ que se mantiene estable hasta que se elimina el Dimetoato. Es entonces cuando empieza a aumentar hasta que finalmente, empieza a estabilizarse en un valor de $EOM = 1.1$ ($t_{30W} = 668 \text{ min}$). A partir de este momento, puede considerarse que el estado de oxidación de la mezcla está muy avanzado y no progresa más, lo cual podría derivar en un descenso más acusado

de la toxicidad y un aumento de la biodegradabilidad. Para comprobarlo, se realizaron ensayos biológicos de inhibición y biodegradabilidad como se verá en apartados posteriores.

❖ Ensayos de tensión superficial

Con el fin de comprobar si el tratamiento de fotocátalisis con TiO_2 era capaz de degradar también los aditivos de carácter tensoactivo presentes en la formulación comercial del Laition®, se realizaron medidas de tensión superficial empleando un tensiómetro (apartado 4.2) de las muestras tomadas en los ensayos anteriores (figura 5.27).

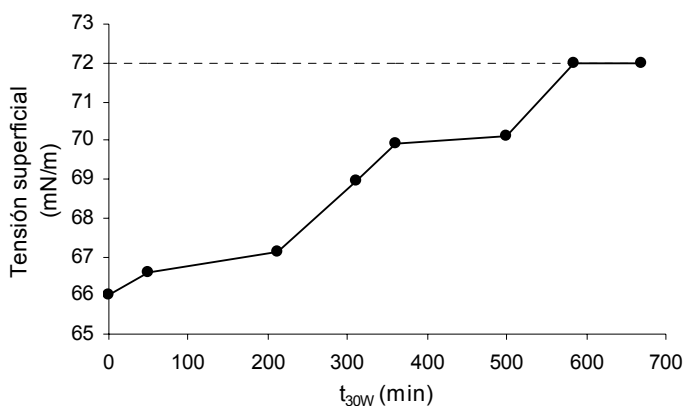


Figura 5.27. Variación de la tensión superficial en las muestras tratadas mediante fotocátalisis solar de una disolución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) con 0.2 g/L de TiO_2 tras diferentes tiempos de tratamiento.

Los resultados de este ensayo vienen representados en la figura 5.27 y muestran la tendencia ascendente de la tensión superficial de la disolución de Laition®. En ella se observa que, partiendo de valores iniciales de 66 mN/m, se alcanza la tensión superficial del agua destilada 72 mN/m en $t_{30w} = 585$ min. En este momento aún no se ha alcanzado la mineralización completa (figura 5.26), lo que indica que parte del COD medido en las muestras anteriores a $t_{30w} = 585$ min corresponde efectivamente a los compuestos tensoactivos que forman parte de la formulación comercial. Por tanto, la fotocátalisis con 0.2 g/L de TiO_2 además de eliminar el principio activo también es capaz de eliminar estos aditivos presentes en la formulación comercial y que suponen un problema en las EDARs, ya que los microorganismos muchas veces no son capaces de degradarlos por completo.

❖ Ensayos biológicos

Teniendo en cuenta que, uno de los objetivos de esta tesis se centra en la búsqueda del tiempo del tratamiento en que es más adecuado el acoplamiento de la fotocatalisis con un tratamiento biológico posterior, se realizaron ensayos de toxicidad y biodegradabilidad de las muestras tratadas. Se emplearon varias técnicas tanto para los ensayos de toxicidad como para los de biodegradabilidad con el fin de ampliar al máximo la validez de unas medidas complicadas por la naturaleza de seres vivos que tienen los reactivos que se emplean. Se intentaron establecer diferencias y semejanzas entre ellas y a partir de la interpretación de los resultados, llegar a obtener al punto en el que se elimina la toxicidad de la solución.

Ensayos de toxicidad

Tras el estudio de degradación del plaguicida, se realizaron ensayos para determinar la detoxificación conseguida mediante el proceso de fotocatalisis. Se emplearon tres técnicas para determinar la toxicidad de las diferentes muestras tomadas durante el tratamiento: la inhibición de fangos activos (respirometría), la inhibición de la DBO_5 y la inhibición de la *Vibrio fischeri* (apartado 4.4).

○ Ensayos de respirometría

Se realizaron ensayos de respirometría (OUR) de las muestras tratadas (figura 5.28) mediante un respirómetro de fangos activos (apartado 4.2).

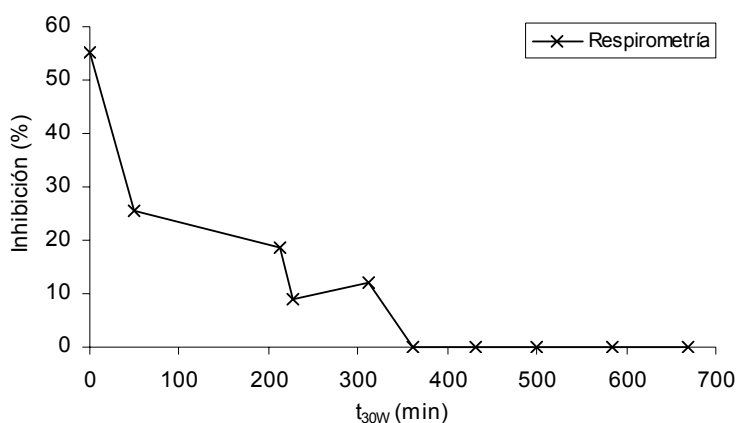


Figura 5.28. Valores de inhibición obtenidos mediante respirometría para una solución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) después de diferentes periodos de radiación solar con TiO_2 (0.2 g/L).

La figura 5.28 muestra los resultados de este ensayo: el descenso en la toxicidad es más acusado en $t_{30W} = 228$ min momento en el que ya se ha eliminado el Dimetoato por completo (figura 5.26). A ese tiempo, la tensión superficial (figura 5.27) experimenta un aumento acusado debido a la degradación de los tensoactivos que conforman la formulación comercial y el EOM (figura 5.26) empieza a aumentar. Por tanto, la inhibición inicial elevada de la OUR podría atribuirse a la presencia del principio activo y a los aditivos que conforman la formulación comercial y que, una vez eliminados o suficientemente degradados, favorecen la disminución progresiva de la toxicidad hasta valores poco significativos (próximos al 4%), lo que indica que los intermedios formados como producto de la fotodegradación no son significativamente tóxicos.

○ Ensayos de inhibición de la DBO_5

Otro método alternativo utilizado para medir la toxicidad es la inhibición de la DBO_5 . Para su cálculo se empleó una mezcla de glutamato/glucosa a la que se añadieron las muestras tomadas a diferentes tiempos de tratamiento. Los resultados se representan en la figura 5.29 e indican que, mediante la fotocatalisis, se consigue una importante detoxificación en la disolución de Laition® desde valores iniciales elevados de 71% hasta un 25% de inhibición al final del proceso. Cabe destacar nuevamente que es a partir de la degradación completa del principio activo ($t_{30W} = 228$ min) cuando se observa un descenso más acusado en la inhibición de la DBO_5 .

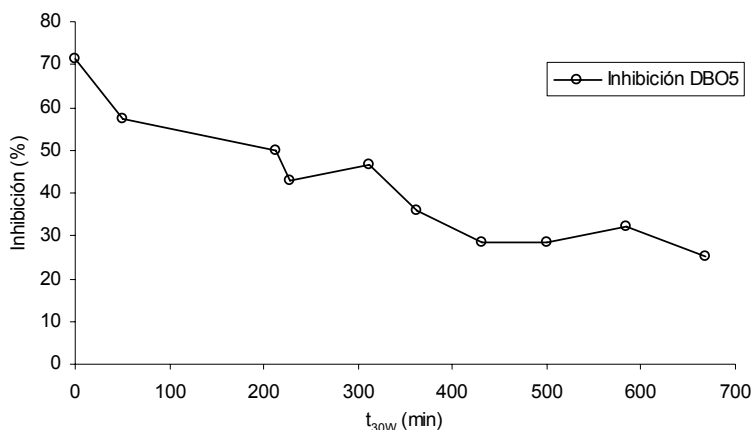


Figura 5.29. Valores de inhibición obtenidos mediante DBO_5 para una solución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) después de diferentes periodos de radiación solar con TiO_2 (0.2 g/L).

○ Ensayos de inhibición de la luminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri*

Con el fin de establecer comparaciones con los métodos anteriores, se realizaron, con las mismas muestras tomadas durante el tratamiento, ensayos de inhibición de la luminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri*. Como se observa en la figura 5.30, la muestra sin tratar presenta una toxicidad muy elevada (100%) que prácticamente no disminuye en todo el tratamiento, siendo del 85% en $t_{30W} = 668$ min. Esto pone nuevamente de manifiesto, la excesiva sensibilidad del método que puede atribuirse a la naturaleza del microorganismo (*V. fischeri*) que se emplea para la evaluación de la toxicidad.

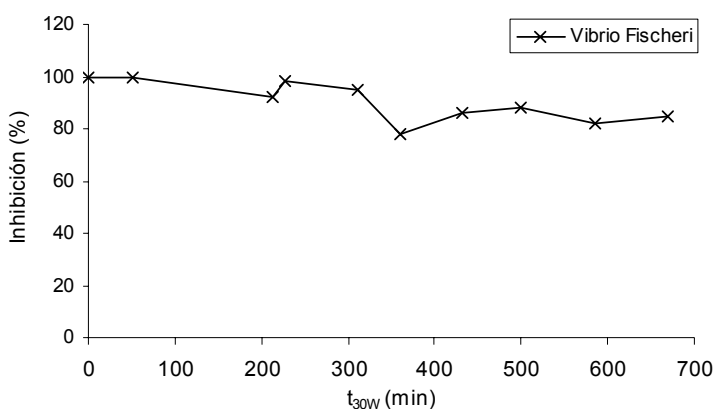


Figura 5.30. Valores de inhibición obtenidos mediante inhibición de la luminiscencia de la *Vibrio fischeri* para una solución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) después de un tratamiento de fotocatalisis con 0.2 g/L de TiO_2 .

Se compararon las tres técnicas de inhibición para establecer semejanzas y diferencias entre los diferentes métodos empleados (figura 5.31).

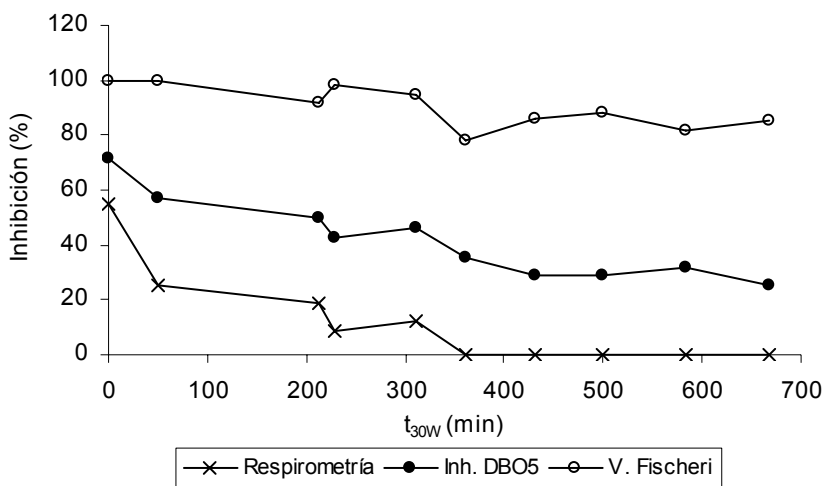


Figura 5.31. Comparación entre los valores de inhibición obtenidos mediante respirometría e inhibición de DBO₅ para una solución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) después de diferentes periodos de radiación solar con TiO₂ (0.2 g/L).

Los valores obtenidos mediante los tres métodos son cualitativamente coincidentes: en los tres se determina un descenso en la toxicidad con el tratamiento. Sin embargo, se observan diferencias cuantitativas: en el método basado en la DBO₅ los valores de inhibición son ligeramente mayores que los obtenidos mediante respirometría. Esto se podría atribuir al efecto de toxicidad latente de algunas especies en los 5 días que permanece el fango en contacto con la muestra, mientras que en los análisis respirométricos se está midiendo una toxicidad instantánea. Aun así, es relevante la coincidencia en las tendencias. Por otro lado, los valores obtenidos mediante la inhibición de la luminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri* también descienden con el tratamiento. Sin embargo, lo hacen de forma mucho más paulatina y presentan los valores mucho mayores debido a la excesiva sensibilidad de la bacteria empleada (*Vibrio fischeri*); a diferencia de los microorganismos provenientes de una EDAR, que han tenido que aclimatarse previamente a otro tipo de contaminantes.

En líneas generales, se observa una disminución de la toxicidad con el tratamiento que, a pesar de no eliminarse por completo al final del proceso según el método de *Vibrio fischeri*, puede ser compatible con un tratamiento biológico una vez se haya eliminado el principio activo y los principales aditivos.

Sin embargo, estos estudios deben complementarse con ensayos de biodegradabilidad para comprobar que no sólo se ha eliminado la toxicidad del contaminante sino que también se ha aumentado su biodegradabilidad.

Ensayos de biodegradabilidad

Con objeto de evaluar la capacidad del tratamiento de fotocátalisis para aumentar la biodegradabilidad de la materia orgánica que quedaba en disolución, se realizaron distintos ensayos de biodegradabilidad a corto plazo (demanda biológica de oxígeno, DBO_{st}), medio plazo (DBO₅, relación DBO₅/DQO) y largo plazo (test de Zahn-Wellens 28 días) (apartado 4.4).

- Ensayos de DBO_{st}

Para obtener de forma inmediata una medida de biodegradabilidad, se midió la DBO_{st} de las muestras tomadas anteriormente empleando un respirómetro de fangos activos.

La figura 5.32 muestra un aumento de la DBO_{st} desde valores próximos a 0 mgO₂/L, al principio del tratamiento, hasta valores de 9 mgO₂/L a partir de $t_{30W} = 228$ min (una vez oxidado el Dimetoato), lo que confirma que los intermedios formados durante el proceso de degradación a partir de este momento resultan ser más biodegradables. Una mayor irradiación favorece el descenso tanto de COD como de DQO (como se vio en la figura 5.26) lo que explica que la DBO_{st} no continuara aumentando.

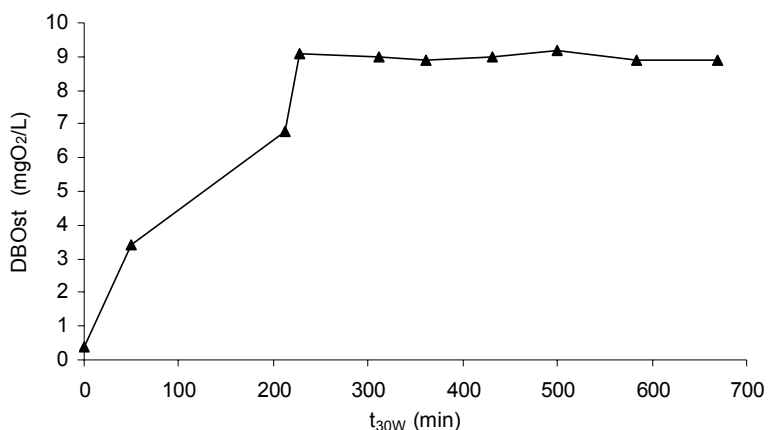


Figura 5.32. Valores de DBO_{st} obtenidos para una disolución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) después de diferentes tiempos de irradiación en presencia de TiO₂ (0.2 g/L).

○ Ensayos de DBO_5 y relación DBO_5/DQO

Se realizaron ensayos de DBO_5 , como medida a medio plazo para comprobar la cantidad de materia orgánica biodegradable en la solución. Los resultados del ensayo (figura 5.33) muestran el aumento de DBO_5 con la degradación del Dimetoato, alcanzando un valor máximo en $t_{30W} = 228$ min (nuevamente, cuando se elimina completamente el principio activo). A partir de este momento, la DBO_5 empieza a descender paralelamente a la oxidación de la materia orgánica, esto es, conforme a un descenso en la DQO . Pese a que la biodegradabilidad a medio plazo es un parámetro importante de medida y puede proporcionar información relevante sobre el proceso de biodegradación de un contaminante en fangos activos, la medida de DBO_5 no considera el grado de oxidación de los diferentes compuestos de una mezcla. De esta forma, al final de los procesos oxidativos puede observarse un leve descenso de la DBO_5 , debido a una mayor oxidación química de la materia orgánica que requiere menos oxígeno para su paso a CO_2 . Por tanto, esta disminución no debe asociarse a una bajada de la biodegradabilidad. Si combinamos estas medidas con la DQO , se puede corregir este problema (Contreras S. y col. 2003, Guhl W. y col. 2006) ya que, estudios realizados con anterioridad proponen que un valor de la relación DBO_5/DQO mayor o igual a 0.4 indica que el compuesto es biodegradable (Goi A. y col. 2004).

Por ello, se calculó el cociente entre la DBO_5 y la DQO para cada una de las muestras del ensayo. Los resultados se muestran en la figura 5.33.

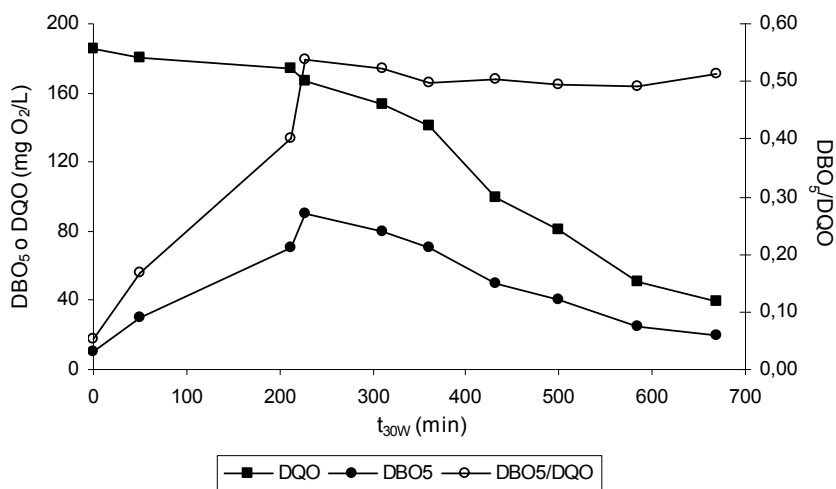


Figura 5.33. Representación de la BOD_5 , la relación DBO_5/DQO y la DQO de una disolución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) después de diferentes tiempos de irradiación en presencia de TiO_2 (0.2 g/L).

Nuevamente, los resultados coinciden con los otros métodos analíticos: el bajo valor del cociente DBO_5/DQO (0.05) indica que la solución de Laition® sin tratar no es biodegradable, pero a medida que avanza el proceso de fotocátalisis, y una vez eliminado el Dimetoato, aumenta el valor del cociente hasta valores de 0.5. Por tanto, a partir de $t_{30W} = 228$ min, periodos más largos de irradiación no suponen un gran aumento en la biodegradabilidad de la solución.

○ Test de Zahn-Wellens

Como último ensayo de biodegradabilidad, se realizó una medida a largo plazo, 28 días: el test de Zahn-Wellens. Se analizaron las muestras tratadas en diferentes tiempos de tratamiento para observar el aumento de la biodegradabilidad de la solución del Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) después del proceso de fotocátalisis con 0.2 g/L de TiO_2 (figura 5.34). La muestras se analizaron mediante COD y, aquéllas que contenían aún principio activo ($t_{30W} = 0$ min y $t_{30W} = 160.6$ min), se analizaron también mediante HPLC, para comprobar si los microorganismos presentes en el fango eran capaces de degradar el Dimetoato durante los 28 días de ensayo.

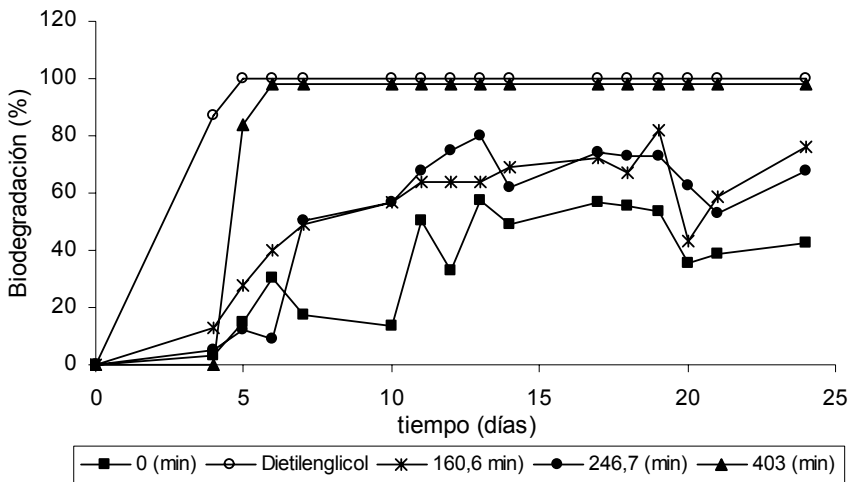


Figura 5.34. Resultados obtenidos en el test de Zahn-Wellens realizado con una solución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) a $t_{30W} = 0$ min (sin tratar) y tratada mediante fotocátalisis solar con (0.2 g/L de TiO_2) tras $t_{30W} = 160.6$ min, 246.7 min y 403 min de tratamiento. Se empleó como patrón el dietilenglicol.

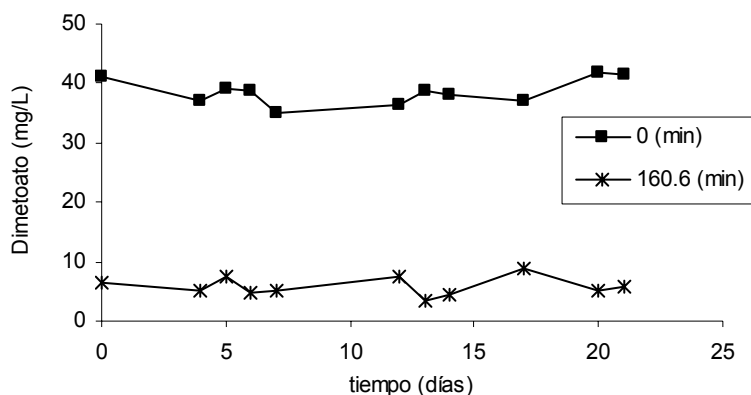


Figura 5.35. Concentración de Dimetoato de las muestras tomadas en el test de Zahn-Wellens.

Como se observa en las figuras 5.34 y 5.35, la muestra sin tratar ($t_{30W} = 0$ min y 40 mg/L de Dimetoato), presenta muy poca biodegradabilidad (entre el 40 y 50%) que no es debida a la metabolización del Dimetoato (ya que durante todo el ensayo se mantiene la concentración inicial de plaguicida) sino a los aditivos de la formulación comercial que suponen un 75% del COD. En la muestra tratada $t_{30W} = 160$ min, quedan 8 mg/L de Dimetoato que también se mantienen inalterados durante todo el experimento pero, pese a ello, esta muestra tratada por fotocatalisis consigue aumentar su biodegradabilidad hasta el 70% en 17 días, con lo que podría considerarse lentamente biodegradable. Este mismo resultado también se obtiene en la muestra tratada durante más tiempo ($t_{30W} = 246$ min): se consigue aumentar la biodegradabilidad hasta el 74% en 12 días con lo que podría considerarse rápidamente biodegradable. Sin embargo, en la muestra tratada durante $t_{30W} = 403$ min (en la que ya no queda de Dimetoato en disolución) es en la que se consigue alcanzar el 100% de biodegradabilidad en tan sólo 6 días de ensayo, con lo que esta muestra final podría considerarse muy rápidamente biodegradable.

Comparando las diversas técnicas de biodegradabilidad estudiadas puede decirse que los resultados del test de Zahn-Wellens muestran las mismas tendencias que las obtenidas mediante los ensayos de biodegradabilidad anteriores: DBO_{st}, DBO₅ y DBO₅/DQO.

Por tanto, las pruebas de toxicidad y biodegradabilidad realizadas muestran que, eliminado el principio activo, no sólo se elimina la toxicidad de la solución sino que los

intermedios formados presentan mayor biodegradabilidad permitiendo el acoplamiento de la solución en $t_{30W} = 228$ min a un proceso biológico posterior.

- **FOTO-FENTON**

Ensayos Preliminares en laboratorio

Controles: Ensayos de fotólisis e hidrólisis

Controles previos de fotólisis e hidrólisis a pH propio de foto-Fenton (ver tablas 5.16 y 5.17) demostraron que el plaguicida a este pH no se degradaba.

Ensayos en laboratorio

En primer lugar, se realizaron ensayos en laboratorio empleando los procesos Fenton y foto-Fenton para comprobar qué técnica era más factible para tratar disoluciones que contuvieran Laition®.

Ensayos realizados con simulador solar

Se realizaron ensayos de Fenton (en oscuridad) y foto-Fenton (por radiación mediante simulador solar, apartado 4.3) de una disolución de Laition (Dimetoato 0.05 g/L). La cantidad de Fe^{2+} (20 mg/L) se mantuvo constante así como la cantidad de H_2O_2 a añadir, fijada en el 200% de la cantidad estequiométrica del plaguicida (concentración optimizada en estudios anteriores, apartado 4.5). El pH se estableció entorno a 2.8, óptimo para el proceso de Fenton y foto-Fenton. Se tomaron sucesivas muestras que se analizaron mediante HPLC para el seguimiento de la degradación del Dimetoato.

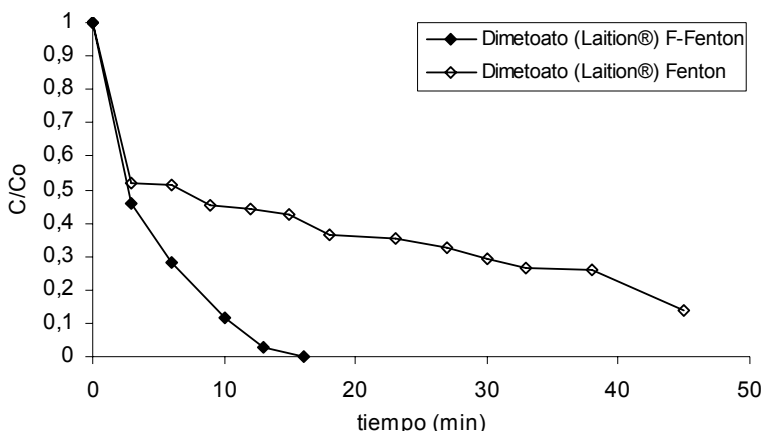


Figura 5.36. Ensayo de Fenton y foto-Fenton en simulador solar del Laition® (Dimetoato 0.05 g/L).

Los resultados de estos ensayos (figura 5.36) muestran que existe una notable diferencia en el tiempo necesario para eliminar el Dimetoato empleando una u otra técnica de oxidación: mientras que mediante tratamiento foto-Fenton el plaguicida necesita tan sólo $t = 18$ min de tratamiento para degradar el 100%, con el proceso Fenton se requirieren $t = 46$ min para que descienda hasta el 90%.

Estudio de la fotodegradación solar del Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) en planta piloto de 35 L.

Con objeto de comprobar la eficacia del proceso foto-Fenton al tratar volúmenes mayores de disolución de plaguicida, se realizaron ensayos de foto-Fenton con una disolución de Laition® en planta piloto de 35 L de capacidad de tipo CPC (planta descrita en el apartado experimental 4.3).

❖ Seguimiento del principio activo (Dimetoato) y de la mineralización del Laition®

Se prepararon 35 L de una disolución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L). Los ensayos se realizaron conforme se explicó en el apartado 4.5: los puntos señalados en la figura 5.37 como 1, 2 y 3 corresponden a la adición de H_2SO_4 para el ajuste del pH entorno a 2.8, a la adición del catalizador (20 mg/L de Fe^{2+}) y a la adición de H_2O_2 respectivamente. Estos tres puntos corresponden a las tres etapas que transcurren en oscuridad. A partir del punto 3, hasta que el fotorreactor se ilumina, tiene lugar la etapa de Fenton. Desde este momento ($t_{30W} = 0$ min), empieza el proceso foto-Fenton.

Se tomaron sucesivas muestras desde el inicio del ensayo que se analizaron mediante COD (para determinar el grado de mineralización alcanzado) y HPLC (para seguir el descenso de materia activa). Los resultados se muestran en la figura 5.37.

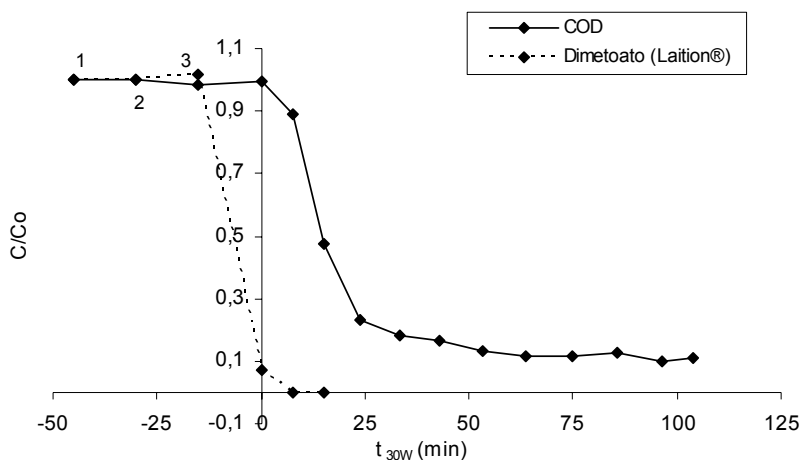


Figura 5.37. Ensayo de foto-Fenton en planta piloto de 35 L de una solución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L).

Durante la etapa de Fenton, se observa una muy significativa degradación del Dimetoato (93%) que requiere de tan sólo $t_{30W} = 8$ min a partir de la etapa en que se ilumina la disolución para obtener la degradación completa. Por otro lado, el COD no desciende en la etapa de Fenton mientras que en Foto-Fenton se observa una rápida mineralización del Laition® durante los primeros minutos del tratamiento alcanzándose el 80% del COD en $t_{30W} = 28$ min.

CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO DIMETOATO/LAITION®

- La fotocatalisis con TiO_2 consigue degradar por completo el Dimetoato y mineralizar la disolución de plaguicida tanto en el producto puro como el comercial (Laition®). Los tiempos de tratamiento para el plaguicida comercial se incrementan respecto al producto puro; aproximadamente tres veces mayores para mineralizar el 80% del COD inicial y para degradar por completo el Dimetoato.
- La cantidad de 0.2 g/L de TiO_2 es la más adecuada para tratar disoluciones con Dimetoato o Laition® en la concentración de principio activo ensayada (0.05 g/L).
- Los aditivos presentes en la formulación comercial (xilenos y ciclohexanona) son los responsables de la inhibición en la reacción de degradación del compuesto, ya que compiten junto con el principio activo por las especies oxidantes generadas.
- Los excipientes del Laition® son tóxicos para los fangos activos (repirometría) ya que incrementan la toxicidad del Dimetoato desde un 41% (para el producto puro) a un 57% para el Laition®. Así mismo, también resultan tóxicos para la bacteria *Vibrio fischeri* disminuyendo la DL_{50} en un 85% (de 40 mg/L a 6 mg/L para el Laition®).
- La fotocatalisis con TiO_2 consigue degradar, además del Dimetoato, los excipientes de la formulación comercial con carácter tensoactivo en $t_{30W} = 585$ min.
- Los procesos fotocatalíticos estudiados eliminan la toxicidad de las disoluciones y aumentan su biodegradabilidad. Esta toxicidad está ligada a la total degradación del Dimetoato ($t_{30W} = 228$ min); a partir de su eliminación completa aparecen intermedios de reacción de toxicidad poco significativa. La detoxificación de la solución coincide con el aumento de la biodegradabilidad de los compuestos formados, observada por el valor del parámetro DBO_5/DQO igual a 0.4 (en $t_{30W} = 228$ min) y las técnicas de biodegradabilidad estudiadas (estabilización de la DBO_{st} en su valor máximo, DBO_5/DQO de 0.5 máximo y estable) que coinciden en $t_{30W} = 228$ min como el momento a partir del cual sería viable un acoplamiento de la disolución a un proceso biológico. El test de Zahn-Wellens ratifica este tiempo como se demuestra en el ensayo de la muestra tratada $t_{30W} = 246$ min.

- El proceso foto-Fenton es mucho más efectivo para degradar el Dimetoato y Laition® que la fotocatalisis con TiO_2 , requiriendo de tiempos de tratamiento mucho menores.
- Aunque los procesos Fenton y foto-Fenton consiguen eliminar por completo el Dimetoato, en el caso del producto comercial, el proceso foto-Fenton es 3 veces más rápido que el Fenton.

5.5 CARBARIL (98%) Y SEVNOL (CARBARIL 85% p/p)

CARBARIL

- ENSAYOS PRELIMINARES EN LABORATORIO

- Resumen de las características generales del Carbaril (98%)

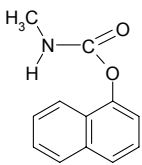
Carbaril (98%)	
Uso/tipo	Insecticida, nematicida
Clasificación química	Carbamato
Solubilidad	113 mg/L
Clasificación Toxicidad según la categoría de la WHO	II, Moderadamente Peligroso
Toxicología	Xn (nocivo), N (carcinogénico cat.3, peligroso para el medio ambiente)
Acción	Ingestión, Contacto
DL ₅₀ <i>Vibrio fischeri</i>	4 mg/L

Tabla 5.20. Resumen de características generales del Carbaril (98%)

- **CONTROLES: ENSAYOS DE FOTÓLISIS, HIDRÓLISIS Y COMPROBACIÓN DE LA PRESENCIA DE COMPUESTOS VOLÁTILES**

Al igual que en los casos anteriores, se realizaron controles del Carbaril para comprobar que el plaguicida se degradaba como consecuencia del proceso de oxidación al que se somete.

Por ello, se realizaron ensayos de fotólisis (a pH ácido, 2.8 y propio de la disolución, 6.4) y ensayos en la oscuridad de hidrólisis (a pH de la disolución, ácido y básico) de

una disolución de Carbaril (0.05 g/L) en los que se determinó la concentración de plaguicida mediante HPLC. Además, se comprobó el posible carácter volátil del Carbaril durante 24 horas en oscuridad. El descenso en la materia orgánica se determinó mediante análisis de COD (metodología de los tres tipos de ensayos explicada en el apartado 4.5). Los resultados de estos experimentos se exponen en las tablas 5.21, 5.22, 5.23.

Ensayo de fotólisis		
pH	Concentración de Carbaril (mg/L)	
	t = 0 h	t = 5 h
6.4	51.00	50.52
2.8	51.00	51.30

Tabla 5.21. Resultados de HPLC del ensayo de fotólisis de las disoluciones de Carbaril (0.05 g/L) a diferentes pH.

Como se observa en la tabla 5.21, el Carbaril no sufre fotólisis durante el tiempo que dura el experimento (5 h), ni a su pH natural ni en la disolución acidificada hasta condiciones de foto-Fenton. Las diferencias en las medidas se deben al error experimental y se consideran despreciables (<1%).

Ensayo de hidrólisis						
pH	Concentración de Carbaril (mg/L)					
	t = 0 días	t = 1 día	t = 2 días	t = 3 días	t = 4 días	t = 7 días
2.8	51.00	51.55	51.23	50.90	50.30	49.80
6.4 (propio disolución)	51.00	50.35	32.70	19.90	8.00	0
9.0	51	0	0	0	0	0

Tabla 5.22. Resultados de HPLC del ensayo de hidrólisis de las disoluciones de Carbaril (0.05 g/L) a diferentes pH.

Los ensayos de hidrólisis en la oscuridad (tabla 5.22) muestran que a pH ácido el Carbaril no presenta hidrólisis. Del mismo modo, y pese a que el plaguicida sufre hidrólisis a pH propio de la disolución y a pH básico, el compuesto principal formado como producto de la hidrólisis, el 1-naftol (Kuo W.S y col. 2008), presenta toxicidad aguda para el medio ambiente (reglamento (CE) 1907/2006); la toxicidad se comprobó

mediante ensayos de respirometría en ambos casos, obteniéndose una toxicidad del 33% y 37%. Persistencia y toxicidad, justifican el tratamiento del Carbaril para su eliminación mediante un POA, como pueda ser un tratamiento de fotocátalisis con TiO_2 o un tratamiento por foto-Fenton.

Comprobación de la presencia de sustancias volátiles			
pH	COD (mg/L)		
	t = 0 h	t = 24 h	Descenso (%)
6.4	36.40	36.29	0%

Tabla 5.23. Resultados de COD de una disolución de Carbaril (0.05 g/L) para comprobar la presencia de compuestos volátiles.

Por otro lado, en los ensayos en oscuridad para la comprobación de la presencia de sustancias volátiles, se observó que el Carbaril no presenta carácter volátil (tabla 5.23), como se demuestra con la permanencia de la materia orgánica en disolución analizada mediante COD tras 24 h de ensayo.

- **FOTOCATÁLISIS CON TiO_2**

Ensayos en laboratorio

Controles en oscuridad

Con el fin de comprobar la posible adsorción del plaguicida puro al fotocatalizador, se realizaron ensayos paralelos de disoluciones de Carbaril (0.05 g/L) con diferentes cantidades de TiO_2 (0.2, 0.5 y 1 g/L) que se mantuvieron en constante agitación mecánica en oscuridad durante el tiempo que duró el experimento (apartado 4.5). Las muestras se analizaron por COD para determinar el posible descenso de materia orgánica: se tomó una muestra inicial de la disolución (sin TiO_2), una con TiO_2 a los 5 min y finalmente otra muestra a las 24 horas. Los resultados se exponen en la tabla 5.24.

Ensayo de adsorción sobre el TiO ₂			
TiO ₂ (g/L)	COD (mg/L)		
	t = 0 min (sin TiO ₂)	t = 5 min	t = 24 h
0.2	34.80	33.50	33.22
0.5	34.80	34.90	33.00
1.0	34.80	34.76	32.40

Tabla 5.24. Resultados de COD del ensayo de adsorción de las disoluciones de Carbaril (0.05 g/L).

Como se aprecia en la tabla 5.24, apenas se produce adsorción sobre el Carbaril ya que la disminución del COD observada no supera el 1% en ningún caso. Del mismo modo, se comprueba una vez más que el plaguicida no presenta carácter volátil, como ya se vio en la tabla 5.23.

Ensayos realizados con simulador solar

Para establecer comparaciones entre cinéticas de degradación con concentración de plaguicida fija y variando la cantidad de fotocatalizador, se empleó un simulador solar de laboratorio (apartado 4.3) que permitiera obtener una reproducibilidad en las condiciones de irradiación. Se realizaron 2 ensayos con disoluciones de Carbaril (0.05 g/L) uno con 0.2 g/L de TiO₂ y otro con 0.5 g/L de TiO₂. Se tomaron sucesivas muestras que se analizaron mediante HPLC. En la figura 5.38 se representa el Ln(C/C₀) de las muestras analizadas frente al tiempo.

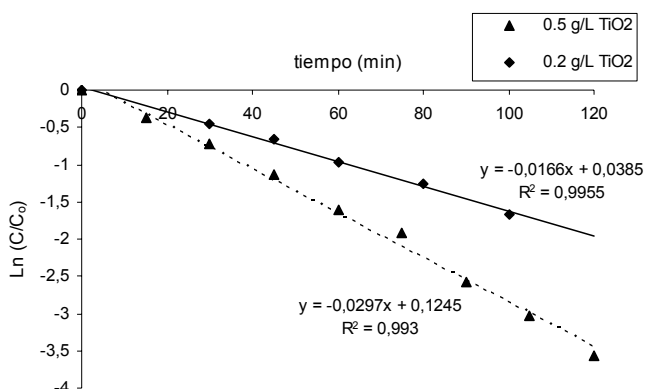


Figura 5.38. Ensayo de fotocatalisis en simulador solar del Carbaril 0.05 g/L empleando 0.2 y 0.5 g/L de TiO₂.

Existe una diferencia significativa en las pendientes entre el empleo de 0.2 y 0.5 g/L de fotocatalizador: $k = 0.0297 \text{ min}^{-1}$ para 0.5 g/L de TiO_2 frente a $k = 0.0166 \text{ min}^{-1}$ para 0.2 g/L de TiO_2 . Se observa claramente una mayor velocidad de degradación del Carbaril empleando la mayor concentración de TiO_2 (0.5 g/L de TiO_2). Sin embargo, se realizan experimentos adicionales en condiciones más reales (con radiación solar) y ampliando el tiempo de reacción antes de determinar la cantidad de TiO_2 más adecuada para el tratamiento del plaguicida.

Estudio de la fotodegradación solar del Carbaril (98%) (0.05 g/L)

❖ Seguimiento de la degradación del Carbaril (HPLC), mineralización del compuesto (COD) y ensayos de inhibición (respirometría)

Se realizaron ensayos de fotocatalisis con TiO_2 empleando la radiación solar y reactores cilíndricos abiertos de 250 mL con el fin de estudiar la relación entre la degradación del Carbaril, la mineralización y la detoxificación de la disolución alcanzados con el tratamiento a escala de laboratorio, antes de pasar a planta piloto. Los experimentos se realizaron con disoluciones de Carbaril (0.05 g/L) y diferentes cantidades de fotocatalizador (0.2, 0.5 y 1.0 g/L). Se tomaron muestras a distintos tiempos para seguir la degradación del plaguicida (mediante HPLC), la materia orgánica (mediante COD) y la toxicidad de las muestras (mediante respirometría) (figura 5.39).

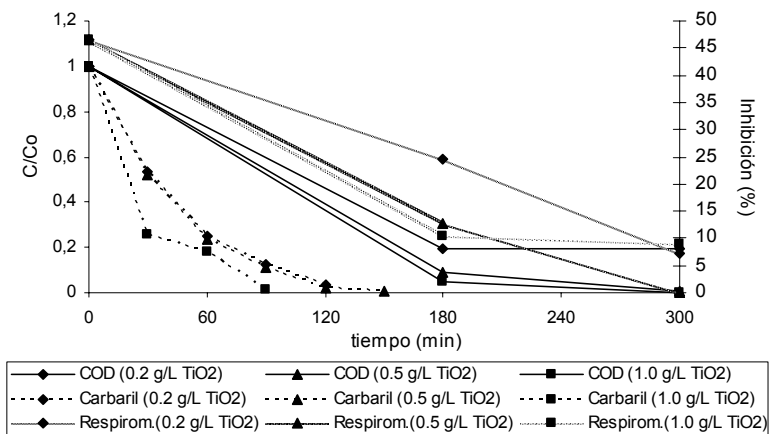


Figura 5.39. Detoxificación solar de una solución de Carbaril (0.05 g/L) con diferentes cantidades de dióxido de titanio (0.2, 0.5 y 1.0 g/L TiO_2). Concentración relativa de Carbaril y COD en el eje izquierdo y %inhibición (respirometría) en eje derecho.

La degradación total del plaguicida se consigue en $t = 90, 150$ y 120 min para $1.0, 0.5$ y 0.2 g/L de TiO_2 respectivamente. Tras la degradación completa del principio activo, la disolución continúa manifestando algo de toxicidad residual, como se observa en los valores del ensayo de respirometría realizados a $t = 180$ min. Los valores de COD y de inhibición para $t = 180$ min muestran una clara relación entre el grado de mineralización para cada cantidad de TiO_2 y la inhibición obtenida. Esto podría deberse a la presencia de aditivos en la formulación comercial y de intermedios, formados durante la degradación del compuesto y causantes de la inhibición observada en los fangos activos. Finalmente en $t = 300$ min, se consigue la mineralización completa en todos los casos salvo para 0.2 g/L de TiO_2 que necesita un mayor tiempo de tratamiento (quedando un COD residual a dicho tiempo de 19%).

Por todo ello, se podría considerar 0.5 g/L de TiO_2 como la cantidad más adecuada a emplear para conseguir resultados de degradación de plaguicida, mineralización y descenso de la toxicidad en los menores tiempos de tratamiento. De cualquier modo, para determinar la cantidad de TiO_2 más adecuada en estas reacciones, los ensayos deberán realizarse empleando otros reactores optimizados, como pueda ser una planta piloto de detoxificación solar, capaz de tratar mayores volúmenes de disolución.

Ensayos de fotodegradación en planta piloto de 4 L: Carbaril

Se realizaron dos experimentos empleando una planta de detoxificación solar de 4 L de tipo CPC (descrita en el apartado experimental 4.3). Se prepararon disoluciones de Carbaril (0.05 g/L), se varió la cantidad de TiO_2 (0.2 y 0.5 g/L) y se utilizó la radiación solar. No se realizaron ensayos con 1.0 g/L de TiO_2 puesto que está demostrado que el efecto de la dispersión de la luz que se produce al aumentar la cantidad de fotocatalizador afecta a su capacidad para generar radicales hidroxilo (Malato S. y col., 2002).

❖ Seguimiento de la degradación del principio activo (HPLC), mineralización del compuesto (COD)

Se prepararon disoluciones de 4 L de Carbaril 0.05 g/L y se realizaron ensayos con 0.2 y 0.5 g/L TiO_2 . Se tomaron muestras en distintos tiempos que fueron analizadas mediante COD y HPLC. Los resultados se muestran en la figura 5.40.

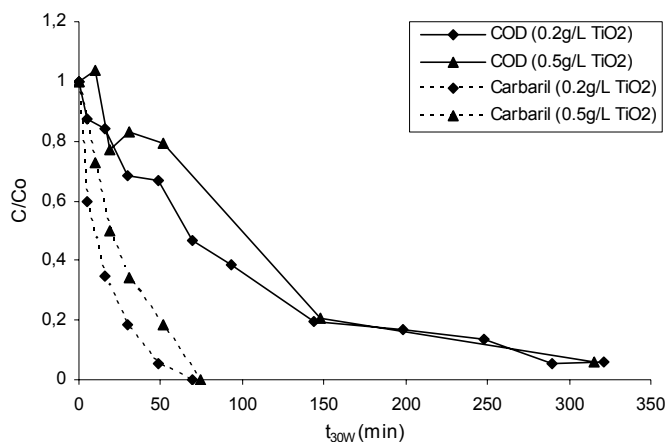


Figura 5.40. Fotodegradación solar de una disolución Carbaril (0.05 g/L) en una planta solar de 4 L empleando diferentes cantidades de dióxido de titanio (0.2 g/L y 0.5 g/L TiO₂): concentración relativa de Carbaril y COD representado frente a t_{30W} (min).

Se observa que, la degradación del principio activo en planta de detoxificación solar se produce en tiempos muy semejantes para ambas concentraciones de fotocatalizador: $t_{30W} = 64.4$ min para 0.2 g/L y $t_{30W} = 79.6$ min para 0.5 g/L. La misma tendencia se observa para la mineralización del contaminante; ambas concentraciones de TiO₂ requieren un tiempo de tratamiento muy similar para alcanzar una mineralización del 95%, $t_{30W} = 321$ min para 0.2 g/L de TiO₂ y $t_{30W} = 316$ min para 0.5 g/L de TiO₂. Un 80% de mineralización se consigue en $t_{30W} = 144$ min para 0.2 g/L y $t_{30W} = 148$ min para 0.5 g/L. Se produce una mejora en la eficiencia del proceso con menor cantidad de TiO₂ atribuible al óptimo aprovechamiento de la radiación solar conseguida por los CPC (Romero M. y col. 1999, Blanco J. y col. 2000). En general, se observan mejores rendimientos en todos los casos que acortan tiempos de tratamiento.

❖ Ensayos de toxicidad por inhibición de respirometría

Se realizaron ensayos de inhibición por respirometría para determinar la detoxificación obtenida al final del tratamiento y compararla con la toxicidad inicial de la disolución de Carbaril (0.05 g/L). Se analizaron las muestras iniciales y las muestras tratadas hasta una mineralización del 95% ($t_{30W} = 321$ min para 0.2 g/L y $t_{30W} = 316$ min para 0.5 g/L). Para la realización de los experimentos, se empleó un respirómetro de fangos activos (apartado 4.2).

Partiendo de un valor de inhibición inicial del plaguicida sin tratar del 46% se consiguió detoxificar por completo la solución de Carbaril con ambas cantidades de TiO_2 : el 5% de COD restante en disolución en las muestras tratadas además de no contener plaguicida, no poseía sustancias tóxicas producto de la fotodegradación.

- **FOTO-FENTON**

Ensayos Preliminares en laboratorio

Controles: Ensayos de fotólisis e hidrólisis

Los controles de fotólisis e hidrólisis realizados previamente (ensayos en laboratorio) a pH propio de foto-Fenton (2.80) se mostraron en las tablas 5.21 y 5.22. Los resultados de este ensayo demuestran que el Carbaril no sufre hidrólisis durante el tiempo de ensayo, con lo que resulta interesante el estudio de su degradación mediante un tratamiento foto-Fenton.

Ensayos en laboratorio

Ensayos realizados con simulador solar

Se realizaron ensayos de Fenton (en oscuridad) y foto-Fenton (irradiado en simulador solar) de una disolución de Carbaril 0.05 g/L para comprobar el efecto de la radiación sobre la degradación del plaguicida. Las condiciones experimentales (apartado 4.5): las cantidades de Fe^{2+} (20 mg/L) y H_2O_2 (200% de la cantidad estequiométrica) se mantuvieron constantes en todos los ensayos. El pH se estableció entorno a 2.8. Se tomaron muestras a lo largo del tratamiento que se analizaron mediante HPLC para seguir la degradación del Carbaril.

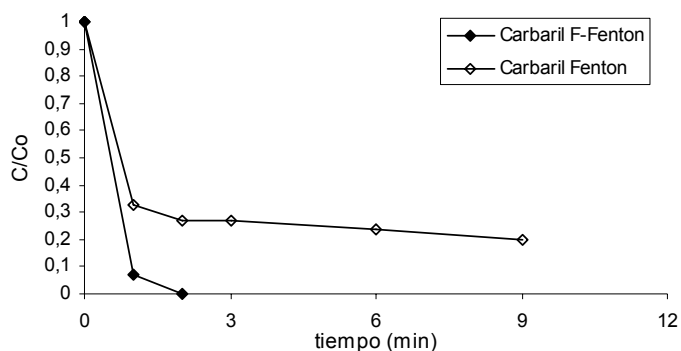


Figura 5.41. Ensayo de Fenton y foto-Fenton en simulador solar de una disolución de Carbaril 0.05 g/L.

Los datos de la figura 5.41 muestran un descenso acusado del Carbaril en el primer minuto de tratamiento mediante ambas técnicas, siendo mayor la degradación (93%) en el ensayo de foto-Fenton y algo menor (68%) para el Fenton. Sin embargo, pese a este descenso observado en ambos procesos, sólo mediante foto-Fenton se consigue eliminar la totalidad del plaguicida (100% de degradación en 2 min). En cambio, mediante Fenton no se consiguen degradaciones del Carbaril superiores al 80% en $t = 9$ min de tratamiento y la tendencia que se observa en la figura es una marcada ralentización del proceso que supondría la necesidad de tiempos considerablemente mayores para la degradación completa del plaguicida.

SEVNOL (85% p/p CARBARIL)

- **ENSAYOS PRELIMINARES EN LABORATORIO**

- **Resumen de las características generales del Sevnol®**

Sevnol (Carbaril 85% p/p)	
Nº Registro fitosanitario	16.772
Uso/Tipo	Acaricida, insecticida
Clasificación química	Carbamato
Solubilidad	113 mg/L (Carbaril)
Clasificación (R.D. 255/2003)	Xn: Nocivo N: Carcinogénico cat.3, peligroso para el medio ambiente
Ámbito de utilización	Cultivos de cítricos (entre otros), Forestales, plantaciones agrícolas, pastizales
DL ₅₀ <i>Vibrio fischeri</i>	2 mg/L

Tabla 5.25. Resumen de características generales del Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L)

- **CONTROLES: ENSAYOS DE FOTÓLISIS, HIDRÓLISIS Y COMPROBACIÓN DE LA PRESENCIA DE COMPUESTOS VOLÁTILES**

Al igual que se actuó con el principio activo puro, en el caso del plaguicida comercial: disoluciones de Sevnol® (0.05 g/L Carbaril) se realizaron controles en las condiciones de pH de fotocatalisis con TiO₂ (pH propio de la disolución de plaguicida) y foto-Fenton (el pH entorno a 2.8, considerado como óptimo). Estos son ensayos de fotólisis y ensayos en la oscuridad de hidrólisis.

El seguimiento de la materia activa se realizó mediante HPLC. Así mismo, se realizó un ensayo para comprobar la posible existencia de productos volátiles en la

composición del Sevnol®, de manera que se tomó una muestra inicial y una muestra a las 24 horas y ambas se analizaron mediante COD para comprobar el posible descenso de materia orgánica (apartado 4.5). Los resultados de estos ensayos se exponen en las tablas 5.26, 5.27, 5.28.

Ensayo de fotólisis		
pH	Carbaril (Sevnol®) (mg/L)	
	t = 0 h	t = 5 h
6.4	50.45	50.22
2.8	50.45	51.00

Tabla 5.26. Resultados de HPLC del ensayo de fotólisis de las disoluciones de Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L) a diferentes pH.

De los datos de la tabla, se desprende que el principio activo, durante el tiempo que dura el ensayo (5 h), no se degrada por fotólisis ni a su pH natural ni en las disoluciones acidificadas hasta condiciones de foto-Fenton.

Ensayo de hidrólisis						
pH	Carbaril (Sevnol®) (mg/L)					
	t = 0 días	t = 1 día	t = 2 días	t = 3 días	t = 4 días	t = 7 días
2.8	49	49.78	49.58	49.29	49.3	47
6.4 (propio disolución)	49	44.8	33.70	20.08	9.5	0
9.0	49	0	0	0	0	0

Tabla 5.27. Resultados de HPLC del ensayo de hidrólisis de las disoluciones de Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L) a diferentes pH.

En los ensayos de hidrólisis en la oscuridad (tabla 5.27), se observa que, al igual que sucedía con el compuesto puro (tabla 5.22), a pH ácido el Carbaril no presenta hidrólisis. En cambio, a pH propio de la disolución y a pH básico se hidroliza en tiempos relativamente cortos formándose principalmente 1-naftol (Kuo W.S y col. 2008) como producto de la hidrólisis, el cual presenta toxicidad aguda para el medio ambiente (reglamento (CE) 1907/2006). La toxicidad se comprobó mediante ensayos

de respirometría obteniéndose una inhibición del 34% para el ensayo a pH 6.4 y del 36% a pH 9.

Comprobación de la presencia de sustancias volátiles			
pH	COD (mg/L)		
	t = 0 h	t = 24 h	Descenso (%)
6.4	35.40	35.29	0%

Tabla 5.28. Resultados de COD de una disolución de Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L) para comprobar la presencia de compuestos volátiles.

Se comprueba que el compuesto comercial Sevnol® no presenta compuestos volátiles en su formulación comercial (tabla 5.28) ya que no se observa un descenso en el COD tras 24 horas. Además, los valores de COD del compuesto puro y del comercial indican que si el Sevnol contiene un 85% p/p de Carbaril, el 15% de aditivos adicionales restantes son de carácter inorgánico ya que no aportan COD extra al compuesto. Esto se ha podido comprobar en los análisis de COD realizados con el Sevnol® y su principio activo (tablas 5.28 y 5.23) que presentan valores de COD prácticamente iguales para una concentración de principio activo de 0.05 g/L (en la molécula de Carbaril el carbono representa el 71.64% lo que supone un COD de 35.82 mg/L).

- **FOTOCATÁLISIS CON TiO₂**

Ensayos en laboratorio

Controles en oscuridad

Para comprobar la posible adsorción al TiO₂, se realizaron ensayos paralelos con disoluciones de Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L) conteniendo diferentes cantidades de TiO₂ (0.2, 0.5 y 1 g/L). Las soluciones se mantuvieron en constante agitación mecánica en oscuridad durante 24 horas (apartado 4.5). Se tomó una muestra inicial de la disolución (sin TiO₂), una con TiO₂ a los 5 minutos y finalmente otra muestra a las 24 horas para analizarlas mediante COD y determinar el posible descenso de la materia orgánica.

Ensayo de adsorción sobre el TiO ₂			
TiO ₂ (g/L)	COD (mg/L)		
	t = 0 min	t = 5 min	t = 24 h
0.2	30.40	30.56	30.33
0.5	30.40	29.98	31.20
1.0	30.40	30.42	29.95

Tabla 5.29. Resultados de COD del ensayo de adsorción de las disoluciones de Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L).

La tabla 5.29 muestra los resultados obtenidos en el ensayo indicando que la adsorción del Sevnol® en las diferentes cantidades de TiO₂ es despreciable tanto a los 5 min como a las 24 h de experimento (<2%).

Ensayos realizados con simulador solar

Los ensayos se realizaron con Sevnol® fijando la concentración de materia activa 0.05 g/L y variando la cantidad de fotocatalizador (0.2 y 0.5 g/L de TiO₂). Para ello, se empleó un simulador solar de laboratorio (apartado 4.3) y se calcularon las constantes cinéticas aparentes (k) de ambos ensayos. Se tomaron sucesivas muestras que se analizaron mediante HPLC para seguir la degradación del principio activo. Los resultados se muestran en la figura 5.42.

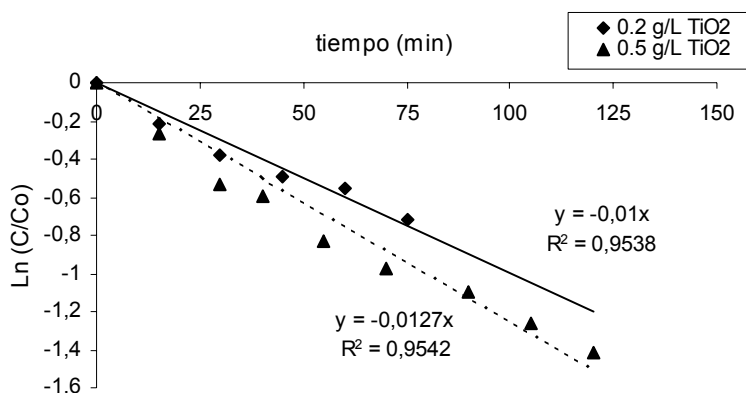


Figura 5.42. Ensayo de fotocatálisis en simulador solar del Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L) empleando 0.2 y 0.5 g/L de TiO₂.

De los datos de la figura, se extraen las pseudo constantes para cada reacción: se observa una mayor pendiente en la recta empleando 0.5 g/L de TiO₂ con una

$k = 0.0127 \text{ min}^{-1}$ mientras que para 0.2 g/L de TiO_2 se tiene que $k = 0.0100 \text{ min}^{-1}$. Esta diferencia ya se observó en el ensayo realizado con el principio activo (Carbaril) en el que la mayor pendiente se obtenía, también, empleando 0.5 g/L de TiO_2 . Sin embargo, del mismo modo que se actuó con el plaguicida puro, con el comercial deben realizarse experimentos adicionales en condiciones más reales, con radiación solar y ampliando el tiempo de reacción antes de determinar la cantidad de TiO_2 más adecuada para el tratamiento del plaguicida.

Estudio de la fotodegradación solar del Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L)

❖ Seguimiento de la degradación del principio activo (Carbaril, HPLC), mineralización del compuesto (COD) y ensayos de inhibición (respirometría)

Con objeto de estudiar la relación entre la degradación del Carbaril, la mineralización y la detoxificación de la disolución (figura 5.43) alcanzados con el tratamiento a escala de laboratorio (antes de pasar a planta piloto), se realizaron ensayos de fotocatalisis con TiO_2 bajo radiación solar y en reactores cilíndricos abiertos de 250mL . Los experimentos se realizaron con disoluciones de Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L) y 0.2 , 0.5 y 1.0 g/L de TiO_2 . Se tomaron muestras a distintos tiempos para seguir la degradación del plaguicida (mediante HPLC), la materia orgánica (mediante COD) y se realizaron análisis de toxicidad de las muestras (mediante respirometría).

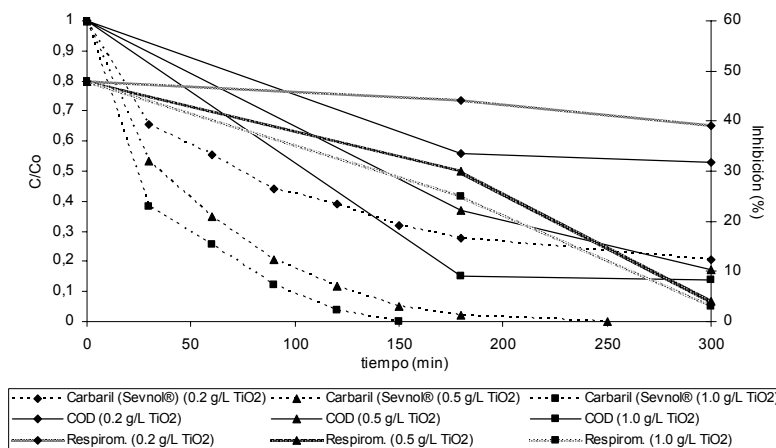


Figura 5.43. Detoxificación solar de una solución de Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L) con diferentes cantidades de dióxido de titanio (0.2 , 0.5 y 1.0 g/L TiO_2). Concentración relativa de Carbaril y COD en el eje izquierdo y %inhibición (respirometría) en eje derecho.

Los valores de COD obtenidos al final del ensayo ($t = 300$ min) de las muestras analizadas para cada cantidad de fotocatalizador, manifiestan un descenso del COD inicial del 47% para 0.2 g/L de TiO_2 , y la mayor mineralización para el caso de 0.5 g/L de TiO_2 y 1.0 g/L de TiO_2 , con un descenso del 83% y 86% respectivamente. Las mismas tendencias se observan en la detoxificación alcanzada al final del ensayo: los valores de inhibición descienden un 92% y 94%, según se haya empleado 0.5 ó 1.0 g/L de TiO_2 , o tan sólo un 19% si la cantidad utilizada ha sido 0.2 g/L. Como se observa en la figura 5.43, parece que la mayor o menor detoxificación viene condicionada por la concentración de principio activo que queda en disolución: mientras que las muestras que contenían 0.5 ó 1.0 g/L de TiO_2 ya no poseen Carbaril al final del ensayo, la muestra con 0.2 g/L de TiO_2 aún presenta un elevado porcentaje de principio activo en disolución (21%). De cualquier modo, tras eliminar el Carbaril queda una pequeña toxicidad atribuible a los intermedios que se forman en el proceso.

Ensayos en planta piloto de 35 L: Estudio de la fotodegradación solar del Sevnol®

Con el fin de comprobar la eficiencia del proceso en reactor de fotocatalisis solar optimizado y empleando un mayor volumen de disolución, se escalaron los ensayos en laboratorio a planta piloto de 35 L pre-industrial.

❖ Seguimiento de la degradación del principio activo (HPLC), mineralización del compuesto (COD) y cromatografía iónica (IC)

Se realizaron 2 ensayos de fotocatalisis solar con disoluciones de Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L) y con dos concentraciones de TiO_2 (0.2 y 0.5 g/L). Se tomaron muestras en distintos tiempos y se analizaron por COD (para determinar el grado de mineralización alcanzado) y HPLC (para seguir el descenso de materia activa). Los resultados se representan en la figura 5.44.

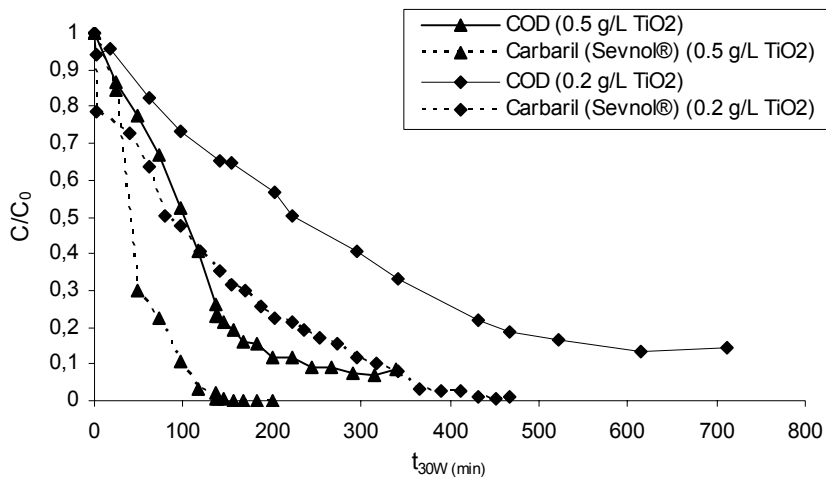


Figura 5.44. Fotodegradación solar de una disolución de Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L) en planta piloto de 35 L empleando diferentes cantidades de dióxido de titanio (0.2 g/L TiO₂ y 0.5 g/L TiO₂): concentración relativa de Carbaril y COD representado frente a t_{30W} (min).

De los datos de la figura 5.44, se extraen diferencias significativas entre el empleo de 0.2 y 0.5 g/L de TiO₂ tanto en tiempo necesario para la degradación del 100% del principio activo como en el requerido para la mineralización del 80% del producto comercial: la degradación completa del Carbaril se consigue en $t_{30W} = 467$ min para 0.2 g/L y en $t_{30W} = 150$ min para 0.5 g/L. La eliminación del 80% del COD se obtiene con $t_{30W} = 440$ min para 0.2 g/L y en $t_{30W} = 222$ min empleando 0.5 g/L de TiO₂. Es evidente que existen diferencias apreciables entre el empleo de ambas concentraciones de fotocatalizador, siendo la más adecuada para el proceso, por reducir considerablemente los tiempos de tratamiento, la concentración de 0.5 g/L de TiO₂. Además, comparando estos datos obtenidos a partir del producto comercial con los obtenidos anteriormente con el principio activo (figura 5.40), se aprecia una diferencia considerable en cuanto a tiempos de tratamiento. Ello podría deberse a la posible interferencia en el proceso de los aditivos presentes en la formulación comercial que, aunque se trate de un 15% p/p que no aportan COD (como se vio comparando las tablas 5.23 y 5.28), pueden influir en el proceso alargando el tiempo de tratamiento y favoreciendo el empleo de 0.5 g/L de TiO₂ como la mejor opción a la hora de tratar el producto comercial.

Al igual que en ocasiones anteriores, se calcularon las pseudo constantes cinéticas de estas reacciones obteniéndose valores de $k = 0.0071 \text{ min}^{-1}$ para la reacción con 0.2 g/L de TiO_2 y $k = 0.0231 \text{ min}^{-1}$ para la reacción con 0.5 g/L de TiO_2 .

Por otro lado, la cromatografía iónica indica que el nitrógeno presente en la molécula se elimina como iones amonio y nitrato y probablemente aparezcan aminas como la metil amina.

Para comparar la efectividad del tratamiento en términos de oxidación, se calcularon, a partir de las muestras tratadas con la cantidad de fotocatalizador determinada como "óptima", los parámetros EOC y EOM explicados anteriormente. El estado de oxidación del carbono (EOC) determina el progreso de la oxidación en la disolución al tiempo que ofrece una idea de cómo avanza el grado de oxidación de los compuestos presentes a partir de la mezcla inicial de la disolución (ecuación 5.1-1). El estado de oxidación media (EOM) establece el grado de oxidación de la materia orgánica que permanece en la disolución durante el tratamiento (ecuación 5.1-2). Para ello, fue necesario medir la DQO de cada muestra tomada. Los resultados se muestran en la figura 5.45.

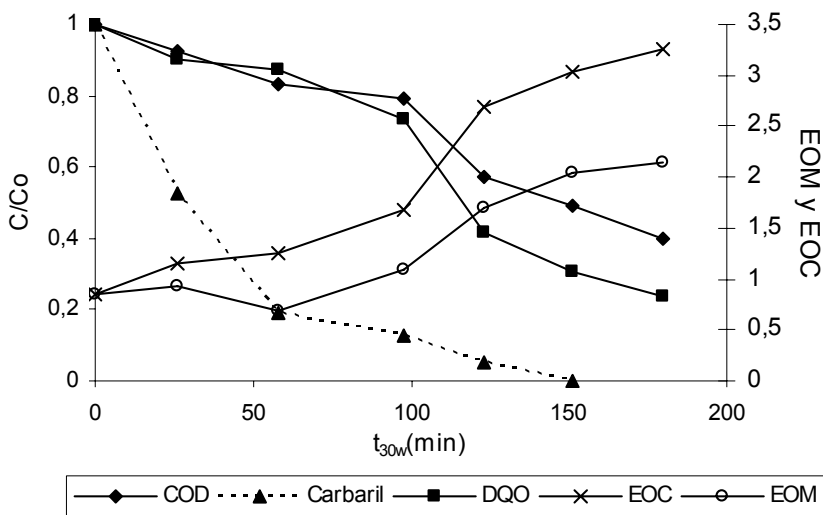


Figura 5.45. Fotodegradación de una disolución de Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L) mediante radiación solar empleando 0.5 g/L de TiO_2 . Eje Y izquierdo, en unidades relativas, concentración de Carbaril, DQO y COD. Eje Y derecho, EOM y EOC.

El EOC (Arques A. y col. 2007) presenta una tendencia ascendente en todo el tratamiento; aumenta desde valores iniciales de 0.8 hasta +3.3 para $t_{30W} = 180$ min, pese a que el Carbaril ha desaparecido, aún queda una cantidad importante de COD por oxidar (40%) correspondiente a intermedios del compuesto en diferente estado de oxidación.

$$EOC = 4 - 1.5 \frac{DQO}{COD_0} \quad (\text{ec. 5.1})$$

$$EOM = 4 - 1.5 \frac{DQO}{COD} \quad (\text{ec. 5.2})$$

Se calculó también el EOM (Sarria V. y col. 2003). Como se observa en la figura 5.45, desde el inicio de la reacción, este parámetro presenta una tendencia continuamente ascendente hasta que en $t_{30W} = 150$ min empieza a estabilizarse. A partir de ese momento, el estado de oxidación de la mezcla puede considerarse muy avanzado con lo que no se esperan cambios significativos en su composición al alargar el tratamiento. Por tanto, a partir de este momento, sería interesante estudiar la posibilidad del acoplamiento de la disolución a un proceso biológico convencional (EDAR), siempre que los análisis de toxicidad indiquen que no existe riesgo para la población microbiana del fango.

❖ Medidas de tensión superficial

Debido a la posible presencia de tensoactivos en la formulación comercial y con el fin de comprobar si el tratamiento fotocatalítico con TiO_2 era capaz de degradar también estos aditivos, se realizaron medidas de tensión superficial de las disoluciones empleando un tensiómetro (apartado 4.2). Los resultados se muestran en la figura 5.46.

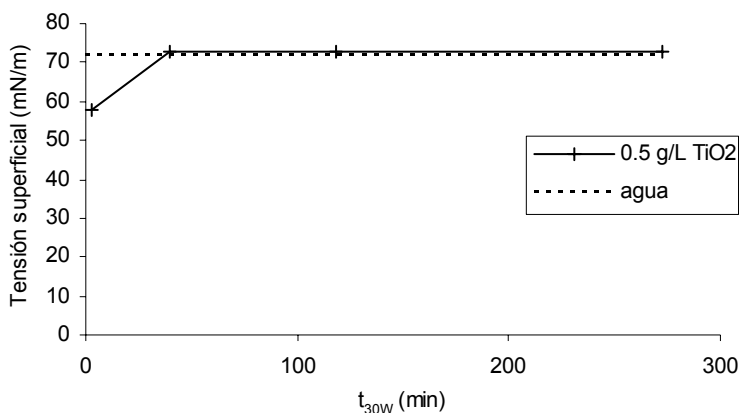


Figura 5.46. Variación de la tensión superficial en las muestras tratadas mediante fotocátalisis solar de una disolución de Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L) y 0.5 g/L de TiO₂ tras diferentes tiempos de tratamiento.

Se observa un rápido aumento de la tensión superficial desde el inicio ya que, partiendo de valores iniciales de 58 mN/m se llegó a obtener un valor de tensión superficial de 72 mN/m (valor del agua destilada) en tan sólo $t_{30W} = 40$ min.

❖ Ensayos biológicos

Ensayos de toxicidad

Una vez realizado el estudio de fotodegradación del plaguicida, se realizaron ensayos para determinar la detoxificación conseguida tras el proceso de fotocátalisis. Se emplearon diferentes técnicas complementarias entre sí para determinar la toxicidad de las muestras tomadas durante el tratamiento fueron: la inhibición de fangos activos (respirometría), la inhibición de la DBO₅ y la inhibición de la *Vibrio fischeri* (apartado 4.4).

○ Ensayos de respirometría

Se realizaron ensayos de respirometría (OUR) de las sucesivas muestras tratadas empleando un respirómetro de fangos activos (apartado 4.2).

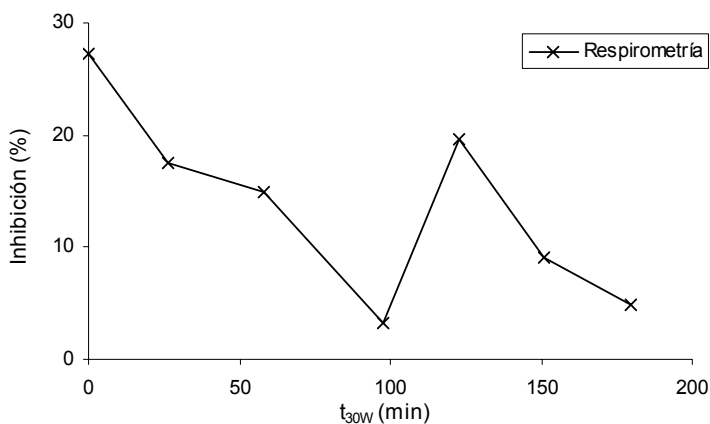


Figura 5.47. Valores de inhibición obtenidos mediante respirometría para una solución de SevnoI® (Carbaril 0.05 g/L) después de diferentes periodos de radiación solar con TiO_2 (0.5 g/L).

Los resultados se muestran en la figura 5.47 donde se representa la inhibición de la OUR frente a t_{30W} (min) de las diferentes muestras tomadas. Se observa el descenso en la toxicidad de las muestras relacionada directamente con la eliminación del Carbaril llegando a eliminarse casi por completo a partir de la degradación total del principio activo ($t_{30W} = 150$ min), aunque quedan toxicidades residuales poco significativas asociadas a los intermedios tóxicos generados en el proceso.

Ensayos de inhibición de la DBO_5

Los ensayos de respirometría muestran una medida instantánea de la toxicidad pero no el efecto acumulativo que pueden ejercer los contaminantes en los microorganismos. Por ello, se empleó la inhibición de la DBO_5 como otro método alternativo para medir la toxicidad. Se utilizó una mezcla muy biodegradable de glutamato/glucosa que se añadió a las muestras tomadas a diferentes tiempos de tratamiento para analizar la influencia de las disoluciones en la biodegradabilidad del glucamato/glucosa. En este caso, el inóculo (1 mL de fangos activos provenientes de una EDAR) está en contacto con la muestra durante 5 días con lo que se puede observar el efecto del contaminante sobre los microorganismos a más largo plazo. Los resultados se observan en la figura 5.48.

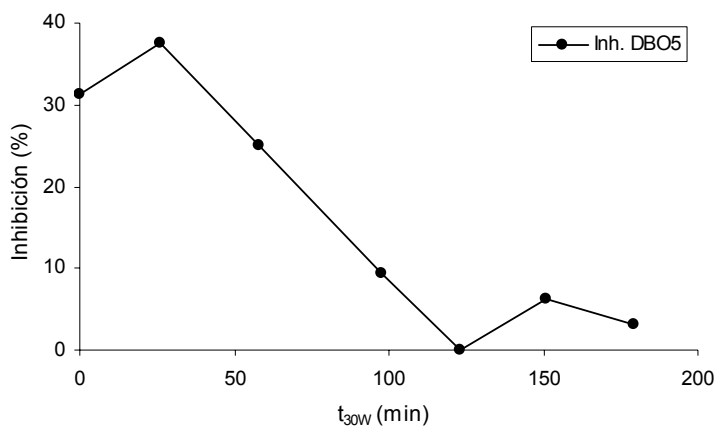


Figura 5.48. Valores de inhibición obtenidos mediante DBO₅ para una solución de Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L) después de diferentes periodos de radiación solar con TiO₂ (0.5 g/L).

Nuevamente, se observa un descenso de la inhibición con el tratamiento relacionado también con la eliminación del principio activo ($t_{30W} = 150$ min). Por tanto, no se observa un efecto acumulativo de toxicidad en los microorganismos a partir de la completa eliminación de la materia activa.

○ Ensayos de inhibición de la *Vibrio fischeri*

Por último, se realizó un ensayo de toxicidad más sensible basado en el empleo de la luminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri*.

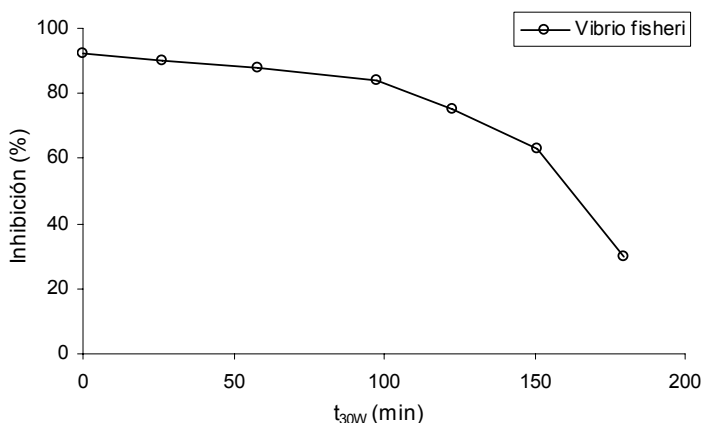


Figura 5.49. Valores de inhibición obtenidos mediante *Vibrio fischeri* para una solución de Sevnol (Carbaril 0.05 g/L) después de diferentes periodos de radiación solar con TiO₂ (0.5 g/L).

Los datos de la figura 5.49 muestran que, partiendo de un valor de inhibición para la muestra no tratada elevado (aproximadamente del 90%) se consigue alcanzar una detoxificación progresiva con el tratamiento llegando a valores de inhibición del 30%.

Se compararon las tres técnicas de toxicidad empleadas para establecer similitudes entre ellas.

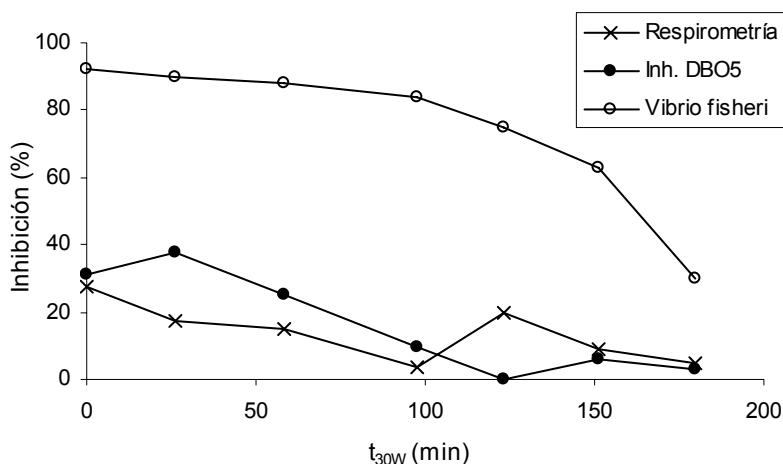


Figura 5.50. Comparación entre los valores de inhibición obtenidos mediante respirometría, inhibición de DBO_5 y toxicidad mediante *Vibrio fischeri* para una solución de Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L) después de diferentes periodos de radiación solar con TiO_2 (0.5 g/L).

Los datos de la figura 5.50 muestran las mismas tendencias en la detoxificación con las tres técnicas: sólo se observan diferencias cuantitativas atribuibles a la mayor o menor sensibilidad de los microorganismos que se emplean en cada una. La inhibición (seguida mediante respirometría e inhibición de la DBO_5) al final del tratamiento es despreciable y, aunque mediante *Vibrio fischeri* el valor de inhibición final (30%) sea elevado para verter directamente al medio ambiente, no se considera significativo frente a un tratamiento en EDAR debido a la excesiva sensibilidad de esta bacteria frente a los fangos activos. Por tanto, los tres ensayos coinciden en que es necesario eliminar el Carbaril para considerar que ha sido eliminada la toxicidad de la solución.

Ensayos de biodegradabilidad

Los experimentos anteriores demostraron que, eliminado el Carbaril la toxicidad disminuye considerablemente, sin embargo el COD continua siendo elevado (40% del COD inicial). Por tanto, resulta recomendable un tratamiento biológico complementario.

Se realizaron ensayos de biodegradabilidad (explicados en el apartado experimental 4.4): DBO_5 y se calculó la relación DBO_5/DQO .

○ Ensayos de DBO_5 y relación DBO_5/DQO

Se realizaron ensayos de DBO_5 de las muestras obtenidas a diferentes tiempos de tratamiento. La figura 5.51 muestra el incremento inicial de los valores de DBO_5 desde $DBO_5 = 10 \text{ mgO}_2/\text{L}$ hasta $DBO_5 = 40 \text{ mgO}_2/\text{L}$ ($t_{30W} = 26 \text{ min}$) seguido de un continuo descenso, probablemente debido a la oxidación química de la materia orgánica disponible en las muestras analizadas.

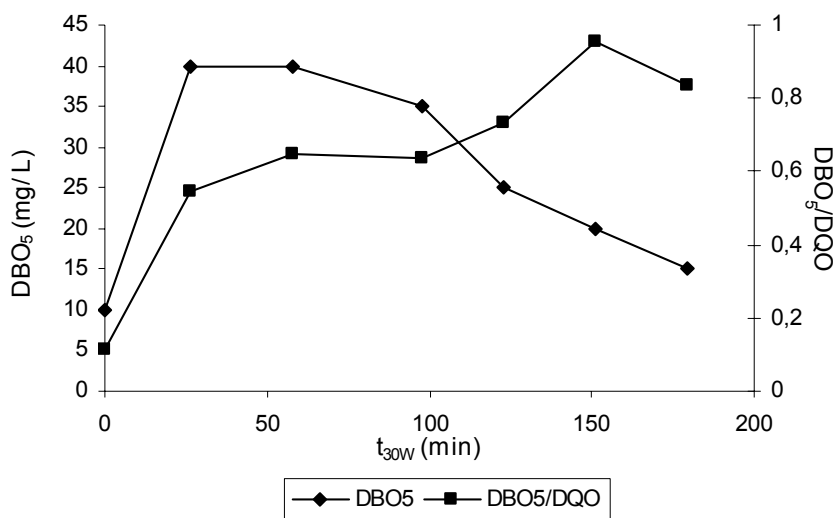


Figura 5.51. Representación de la BOD_5 , la relación DBO_5/DQO de una disolución de SevnoI® (Carbaril 0.05 g/L) después de diferentes tiempos de irradiación en presencia de TiO_2 (0.2 g/L).

Se calculó también la relación DBO_5/DQO (figura 5.51), parámetro considerado como el mejor indicador de la biodegradabilidad: un valor de este parámetro entorno a 0.4 es

considerado como límite para un acoplamiento a un tratamiento biológico. Como se observa en la figura 5.51 los valores de DBO_5/DQO aumentan continuamente, siendo en $t_{30W} = 20$ min cuando alcanza el valor de 0.4. Sin embargo, alrededor de $t_{30W} = 150$ min (momento en que ya se ha eliminado por completo el Carbaril) es cuando alcanza su valor máximo (0.9) coincidiendo con el momento en el que empieza a estabilizarse el EOM (figura 5.45). Por ello, este momento $t_{30W} = 150$ min podría considerarse como el más adecuado para el acoplamiento de la disolución a un tratamiento biológico posterior.

- **FOTO-FENTON**

Ensayos Preliminares en laboratorio

Controles: Ensayos de fotólisis e hidrólisis

Los controles de fotólisis e hidrólisis realizados en el laboratorio (tablas 5.26 y 5.27) se realizaron a pH propio de foto-Fenton (2.80). Los resultados de este ensayo demuestran que el principio activo del SevnoI® (Carbaril) no sufre hidrólisis durante el tiempo de ensayo, lo que justifica el interés por el estudio de su degradación mediante un tratamiento foto-Fenton.

Ensayos en laboratorio

Ensayos realizados con simulador solar

Se realizaron ensayos de Fenton (en oscuridad) y foto-Fenton (irradiado en simulador solar) con una disolución de SevnoI® (Carbaril 0.05 g/L) para comprobar el efecto que la radiación producía en la degradación del Carbaril. La cantidad de Fe^{2+} (20 mg/L) se mantuvo constante así como la cantidad de H_2O_2 a añadir, fijada en el 200% de la cantidad estequiométrica (cantidad optimizada en estudios anteriores, apartado 4.5). El pH se estableció entorno a 2.8 (apartado 4.5). Se tomaron sucesivas muestras que se analizaron mediante HPLC para el seguimiento de la degradación del Carbaril.

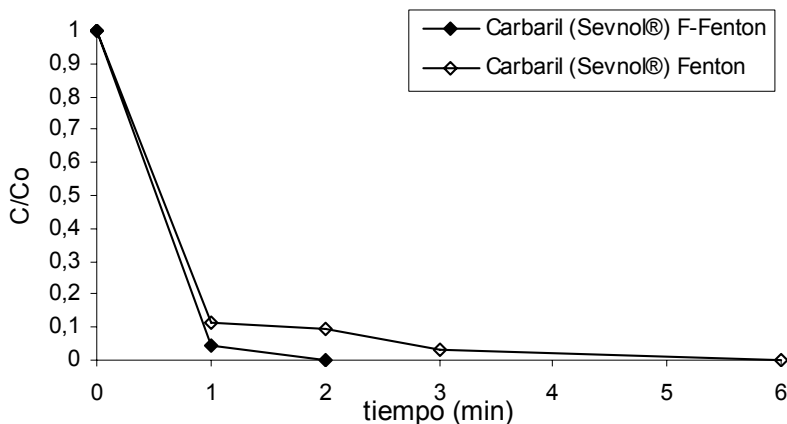


Figura 5.52. Ensayo de Fenton y foto-Fenton en simulador solar del SevnoI® (Carbaril 0.05 g/L).

Los datos de la figura 5.52 muestran un descenso acusado del Carbaril en el primer minuto de tratamiento mediante ambas técnicas, alcanzándose un 96% de degradación en el ensayo de foto-Fenton y un descenso menor (89%) empleando Fenton. Sin embargo, en el proceso foto-Fenton se consigue eliminar la totalidad del plaguicida (100%) en $t = 2$ min mientras que se triplica el tiempo de tratamiento en el proceso Fenton.

Estudio de la fotodegradación solar del SevnoI® en planta piloto de 35 L.

Se realizaron ensayos de foto-Fenton con mayor volumen de disolución de SevnoI® en planta de detoxificación solar con la finalidad de comprobar la posibilidad de escalar estos ensayos a planta pre-industrial. Se empleó una planta piloto de tipo CPC de 35 L de capacidad (apartado 4.3).

❖ Seguimiento del principio activo (Carbaril) y de la mineralización del SevnoI®

Se prepararon 35 L de una disolución de SevnoI® (Carbaril 0.05 g/L). Los ensayos se realizaron conforme al apartado 4.5: los puntos señalados en la figura 5.53 como 1, 2 y 3 corresponden a la adición de H_2SO_4 para el ajuste del pH entorno a 2.8, a la adición del catalizador (20 mg/L de Fe^{2+}) y a la adición de H_2O_2 respectivamente. A partir del

punto 3, hasta que el fotorreactor se ilumina, tiene lugar la etapa de Fenton. Desde este momento ($t_{30W} = 0$ min), empieza el proceso foto-Fenton.

Se tomaron muestras a diferentes tiempos desde el inicio del ensayo que se analizaron por COD (para determinar el grado de mineralización alcanzado) y HPLC (para seguir el descenso de materia activa). Se realizaron valoraciones de H_2O_2 y de Fe^{2+} (apartado 4.4). Los resultados se muestran en la figura 5.53.

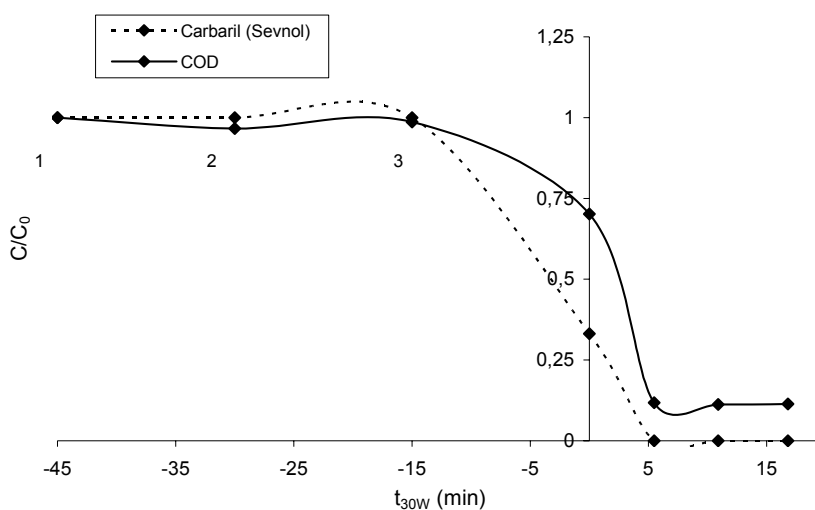


Figura 5.53. Ensayo de Fenton y foto-Fenton en planta piloto de 35 L de una disolución de Sevno® (Carbaril 0.05 g/L).

Durante la etapa de Fenton, se observa una degradación del Carbaril del 67% y son necesarios $t_{30W} = 5$ min, a partir de la etapa en que se ilumina la disolución, para obtener la degradación completa. Por otro lado, el COD desciende un 26% en la etapa de Fenton y se observa un rápido descenso del mismo una vez comenzada la etapa de foto-Fenton, de manera que se requieren aproximadamente $t_{30W} = 5$ min para alcanzar la degradación del 80% de la materia orgánica presente en disolución.

CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO CARBARIL/SEVNOL®

- Los controles de hidrólisis en condiciones neutras, muestran un 61% de degradación del Carbaril en 3 días y en condiciones básicas se hidroliza el 100% en 1 día., tanto en disoluciones del principio activo puro como de su formulación comercial, Sevnol®. No se aprecian en cambio disminuciones del COD ni cambios en la toxicidad de la disolución. Esto se justifica por la hidrólisis del grupo carbamato que genera 1-naftol como intermedio. La toxicidad de este subproducto en el medio ambiente justifica la necesidad del tratamiento pese a la hidrólisis del plaguicida inicial.
- Los aditivos que contiene la formulación comercial Sevnol® (15% p/p) son de carácter inorgánico, no son volátiles e incrementan considerablemente el tiempo para la eliminación completa del Carbaril y la mineralización del compuesto.
- Ensayos con distintas cantidades de dióxido de titanio como fotocatalizador permiten determinar, tanto para disoluciones de Carbaril como de Sevnol®, la cantidad de 0.5 g/L como la más adecuada para el proceso, no observándose mejoras considerables con dosis más altas. La eliminación del Carbaril en simulador solar se completa en 2 horas de irradiación ajustándose bien a una pseudo cinética de primer orden ($k = 0.0297 \text{ min}^{-1}$), mientras que para el Sevnol® la pseudo constante cinética es aproximadamente la mitad ($k = 0.0127 \text{ min}^{-1}$). Esto se justifica por la presencia de aditivos de naturaleza inorgánica que ralentizan considerablemente la reacción de degradación. La mineralización en cambio es un proceso más lento; la desaparición del COD requiere de más de 5 horas a escala de laboratorio y sobre 4 horas ($t_{30w} = 260 \text{ min}$) en planta piloto, lo que se justifica por la formación de intermedios orgánicos estables durante el proceso de fotodegradación.
- La eliminación del plaguicida Carbaril en disoluciones de Sevnol® en planta piloto tipo CPC es mucho más rápida ($k = 0.231 \text{ min}^{-1}$) que en simulador ($k = 0.0127 \text{ min}^{-1}$). Estas mejoras en el rendimiento del proceso pueden atribuirse al óptimo aprovechamiento de la radiación solar por los colectores cilindro-parabólicos de la planta piloto.
- La cromatografía iónica indica que el N presente en la molécula se elimina como iones nitrato, amonio y aminas entre las que se detecta la metilamina.

- El aumento de la tensión superficial de 58 mN/m a 72 mN/m en $t_{30W} = 40$ min, indica la rápida eliminación de compuestos con carácter tensoactivo.
- El proceso foto-Fenton es mucho más eficiente para la eliminación del Carbaril y Sevnol® que el TiO_2 reduciendo considerablemente (97% aprox.) los tiempos de tratamiento para la eliminación completa del principio activo y la mineralización del compuesto.
- Aunque tanto los procesos Fenton como foto-Fenton degradan el principio activo, el proceso foto-Fenton es mucho más rápido que el Fenton (100% de degradación en $t_{30W} = 2$ min y 80% de mineralización en $t_{30W} = 5$ min).
- La detoxificación de las disoluciones de Sevnol® se consigue de forma eficaz en $t_{30W} = 180$ min de irradiación con dióxido de titanio (96%).
- Los análisis de toxicidad realizados mediante tres técnicas diferentes: inhibición de la respirometría, inhibición de la DBO_5 e inhibición de la luminiscencia de *Vibrio fischeri* muestran una buena correlación diferenciándose únicamente en sus valores absolutos. Los 3 ensayos coinciden en que es necesario eliminar el Carbaril para considerar que se ha eliminado la toxicidad de la disolución.
- El EOC (Estado de oxidación del carbono) aumenta durante todo el tratamiento desde valores de +0.8 hasta +3.3 para $t_{30W} = 180$ min, lo que indica una rápida oxidación. El EOM (Estado de Oxidación Medio) también manifiesta una tendencia ascendente desde el principio de la reacción hasta $t_{30W} = 150$ min, momento en el que comienza a estabilizarse. Esto indica un estado de oxidación de la mezcla muy avanzado y que no experimenta cambios significativos en su composición al alargar el tratamiento. Por tanto, a este tiempo se considera interesante estudiar la posibilidad de un acoplamiento del proceso con un sistema de depuración biológico. Además, en ese punto la relación DBO_5/DQO alcanza su valor máximo (>0.9) y por tanto indica una biodegradabilidad muy alta de la disolución.

5.6 METIDATIÓN (98% P/V) Y ULTRACID® (40% p/v METIDATIÓN)

METIDATIÓN

- ENSAYOS PRELIMINARES EN LABORATORIO

- Resumen de parámetros analíticos

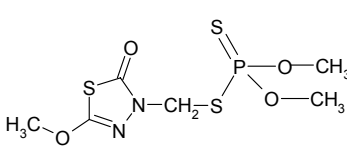
 <p>Metidación (98%)</p>	
Uso/tipo	Insecticida
Clasificación química	Organofosforado
Solubilidad	221 mg/L
Clasificación de la toxicidad según la categoría de la WHO	Ib, muy peligroso
Acción	Ingestión, Contacto
%Inhibición hongos activos	21%
DL ₅₀ <i>Vibrio fischeri</i>	50 mg/L

Tabla 5.30. Resumen de características generales del Metidación (0.05 g/L)

- **CONTROLES: ENSAYOS DE FOTÓLISIS, HIDRÓLISIS Y COMPROBACIÓN DE LA POSIBLE PRESENCIA DE COMPUESTOS VOLÁTILES (SIN FOTOCATALIZADOR)**

Como controles para el Metidación, se realizaron ensayos de fotólisis (a pH 2.82 y propio de la disolución, 5.61) y ensayos en la oscuridad de hidrólisis (a pH 2.82, básico y propio de la disolución) analizando en ambos casos la concentración de principio activo mediante HPLC. Se determinó también la posible presencia de volátiles tomando una muestra inicial y una a las 24 horas que se analizaron mediante medidas de COD (apartado 4.5).

Los resultados de estos ensayos se exponen en las tablas 5.31, 5.32, 5.33.

Ensayo de fotólisis		
pH	Concentración de Metidatión (mg/L)	
	t = 0 h	t = 5 h
5.61(propio disolución)	50.9	50.7
2.82	49.6	47.7

Tabla 5.31. Resultados de HPLC del ensayo de fotólisis de las disoluciones de Metidatión 0.05 g/L a diferentes pH.

No se aprecia fotólisis de la disolución de Metidatión (0.05 g/L) (tabla 5.31) a ningún pH estudiado durante el tiempo que dura el ensayo.

Ensayo de hidrólisis			
pH	Concentración de Metidatión (mg/L)		
	t = 0 días	t = 3 días	t = 7 días
5.61(propio disolución)	48.39	48.20	47.07
2.82	48.83	48.62	48.57
9.42	48.38	49.25	47.74

Tabla 5.32. Resultados de HPLC del ensayo de hidrólisis en oscuridad de las disoluciones de Metidatión 0.05 g/L a diferentes pH.

Los resultados del ensayo de hidrólisis (tabla 5.32) confirman que el Metidatión no sufre hidrólisis a ningún pH durante los 7 días de ensayo.

Comprobación de la presencia de sustancias volátiles			
pH	COD (mg/L)		
	t = 0 h	t = 24 h	Descenso (%)
5.61	11.53	11.62	0%

Tabla 5.33. Resultados de COD de una disolución de Metidatión 0.05 g/L tras 24 h en oscuridad para comprobar la presencia de compuestos volátiles.

Se comprueba también (tabla 5.33) que el principio activo no presenta carácter volátil, como se extrae de los datos de COD de las muestras analizadas tras 24 horas de ensayo en agitación en la oscuridad.

- **FOTOCATÁLISIS CON TiO_2**

Ensayos en laboratorio

Controles en oscuridad

Con el fin de comprobar la posible adsorción del plaguicida al fotocatalizador (apartado 4.5), se realizaron ensayos paralelos en oscuridad con disoluciones de Metidatión (0.05 g/L) conteniendo diferentes cantidades de TiO_2 (0.2, 0.5 y 1 g/L). Las disoluciones con TiO_2 se mantuvieron en constante agitación mecánica durante el tiempo que duró el experimento (24 h). Las muestras se analizaron por COD para determinar el posible descenso de materia orgánica: se tomó una muestra inicial de la disolución (sin TiO_2), una con TiO_2 a los 5 minutos y finalmente otra muestra a las 24 horas. Los resultados se exponen en la tabla 5.34 y evidencian que no se produce adsorción del principio activo (Metidatión) al TiO_2 .

Ensayo de adsorción sobre el TiO_2			
TiO_2 (g/L)	COD (mg/L)		
	t = 0 min	t = 5 min	t = 24 h
0.2	11.64	11.05	11.20
0.5	11.64	11.87	11.35
1.0	11.64	11.54	11.23

Tabla 5.34. Resultados de COD del ensayo de adsorción de las disoluciones de Metidatión 0.05 g/L.

Ensayos realizados con simulador solar

Para obtener una reproducibilidad en las condiciones de irradiación que permitiera calcular y comparar las pseudo constantes cinéticas de degradación (k) para una concentración fijada de plaguicida y variando la cantidad de fotocatalizador, se realizaron estudios previos empleando el simulador solar descrito anteriormente (apartado 4.2). Para ello, se realizaron 2 ensayos con Metidatión (0.05 g/L): con

0.2 g/L de TiO_2 y 0.5 g/L de TiO_2 . Se tomaron muestras a diferentes tiempos que se analizaron mediante HPLC para cuantificar el descenso del principio activo.

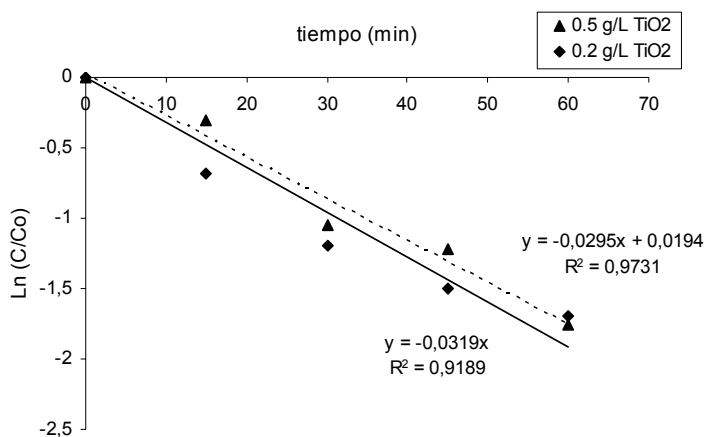


Figura 5.54. Ensayo de fotocatal6s en simulador solar del Metidati6n 0.05 g/L empleando 0.2 y 0.5 g/L de TiO_2 .

En l6neas generales (figura 5.54), se observa que el empleo de 0.2 6 0.5 g/L de TiO_2 no influye significativamente en la velocidad de degradaci6n del Metidati6n siendo las constantes de degradaci6n (k) calculadas a partir del modelo de Langmuir-Hinshelwood (apartado 4.5) muy similares en ambos casos: $k = 0.0295 \text{ min}^{-1}$ para 0.2 g/L de TiO_2 y $k = 0.0319 \text{ min}^{-1}$ para 0.5 g/L de TiO_2 . De cualquier modo, antes de confirmar la cantidad de TiO_2 m6s adecuada para el tratamiento del plaguicida, estos ensayos deben realizarse con radiaci6n solar en condiciones experimentales y mayor tiempo de reacci6n.

Estudio de la fotodegradaci6n solar del Metidati6n (0.05 g/L)

❖ Seguimiento de la degradaci6n del Metidati6n (HPLC), mineralizaci6n del compuesto (COD) y ensayos de inhibici6n (respirometr6a)

Se realizaron ensayos de fotocatal6s solar con TiO_2 en reactores cil6ndricos abiertos de 250 mL con disoluciones de Metidati6n (0.05 g/L) y diferentes cantidades de fotocatalizador (0.2, 0.5 y 1.0 g/L). Se sigui6 el descenso de la concentraci6n del plaguicida mediante HPLC, el grado de mineralizaci6n mediante COD y se utiliz6 la

respirometría para estudiar la detoxificación alcanzada con el tratamiento. Los resultados se muestran en la figura 5.55.

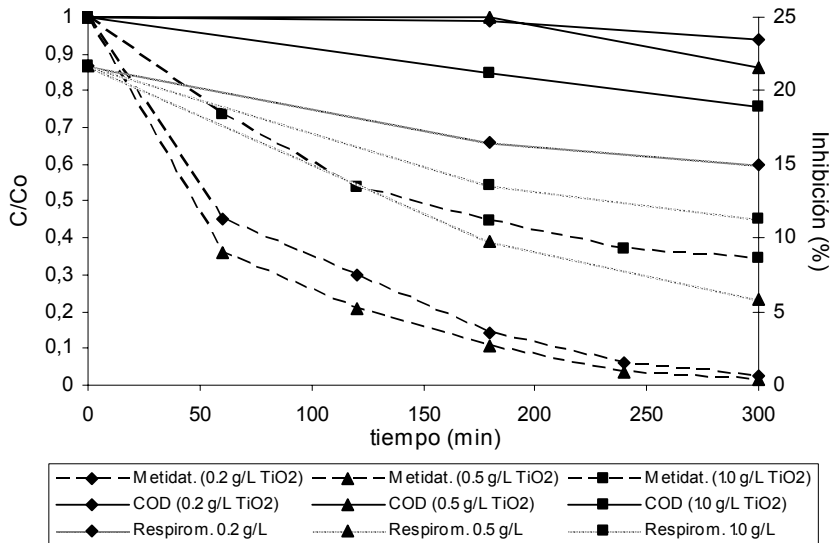


Figura 5.55. Detoxificación solar de una solución de Metidatión (0.05 g/L) con diferentes cantidades de dióxido de titanio (0.2, 0.5 y 1.0 g/L TiO₂). Concentración relativa de Metidatión y COD en el eje izquierdo y %inhibición (respirometría) en eje derecho.

En los experimentos con 0.2 y 0.5 g/L de TiO₂, a los t = 300 min de tratamiento, a pesar de haberse eliminado el 97% y 98% del Metidatión, sólo se consigue mineralizar el 7% y el 14% del COD inicial respectivamente. Por otro lado, se observa una detoxificación de las muestras con el tratamiento de fotocatalisis que no llega a ser en ninguno de los casos del 100% ya que, al final del tratamiento (t = 300 min) aún queda un pequeño porcentaje de Metidatión en disolución en las muestras tratadas con 0.2 y 0.5 g/L de TiO₂ del 3% y 2% respectivamente. Existe una correlación entre la eliminación del principio activo y la disminución de la inhibición, lo que sugiere que sería necesario prolongar el tiempo de tratamiento para eliminar completamente la toxicidad de la disolución.

Puesto que las diferencias observadas con 0.2 y 0.5 g/L de TiO₂ no son significativas, los posteriores ensayos se realizaron con Metidatión (0.05 g/L) y 0.2 g/L de TiO₂, adoptándose ésta como la cantidad más adecuada de fotocatalizador a emplear.

Ensayos a escala de planta piloto de 35 L

Para comprobar la eficiencia del proceso y su posible extrapolación a escala pre-industrial, se realizaron ensayos de fotodegradación con una disolución de Metidación en planta piloto de detoxificación de 35 L.

❖ Seguimiento de la degradación del principio activo (HPLC), mineralización del compuesto (COD)

Se preparó una disolución de Metidación (0.05 g/L) con (0.2 g/L de TiO_2) y se trató por fotocatalisis solar en la planta piloto de 35 L (apartado 4.5). Se tomaron muestras a distintos tiempos y se analizaron mediante COD (para determinar el grado de mineralización alcanzado) y HPLC (para seguir el descenso de materia activa). Los resultados se muestran en la figura 5.56.

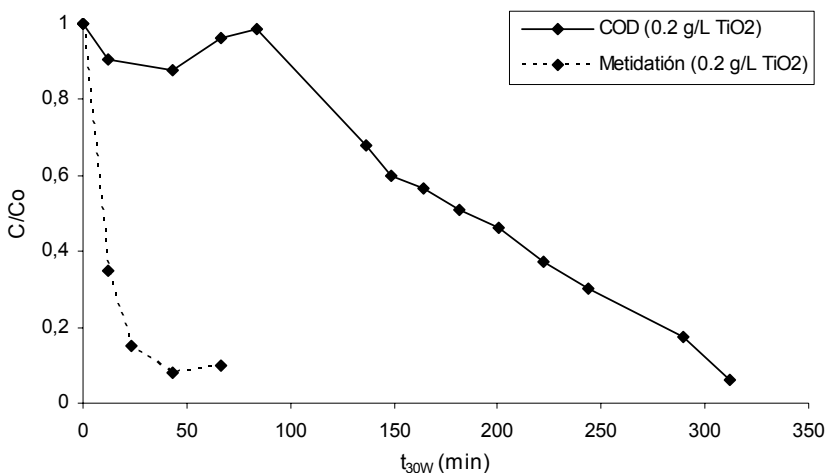


Figura 5.56. Fotodegradación solar de una disolución Metidación (0.05 g/L) en una planta solar de 35 L empleando 0.2 g/L de TiO_2 : concentración relativa de Metidación y COD representado frente a t_{30w} (min).

Se observa una aceleración de la degradación conseguida al realizarse el proceso en los reactores solares. Mientras que en $t_{30w} = 44$ min el Metidación se elimina casi por completo, la mineralización del 80% del COD inicial requiere tiempos de tratamiento más prolongados ($t_{30w} = 275$ min), por lo que en ese punto existe en la disolución una mezcla de intermedios de reacción cuya naturaleza y toxicidad sería interesante

determinar. La pseudo constante de primer orden calculada (apartado 4.5) de esta reacción es de $k = 0.0647 \text{ min}^{-1}$.

❖ Medidas de cromatografía iónica

Con objeto de obtener información adicional sobre los intermedios formados en la reacción de fotocatalisis, se analizaron mediante cromatografía iónica las muestras del experimento obtenidas en distintos tiempos de tratamiento. De este modo, se pudieron determinar algunos iones inorgánicos.

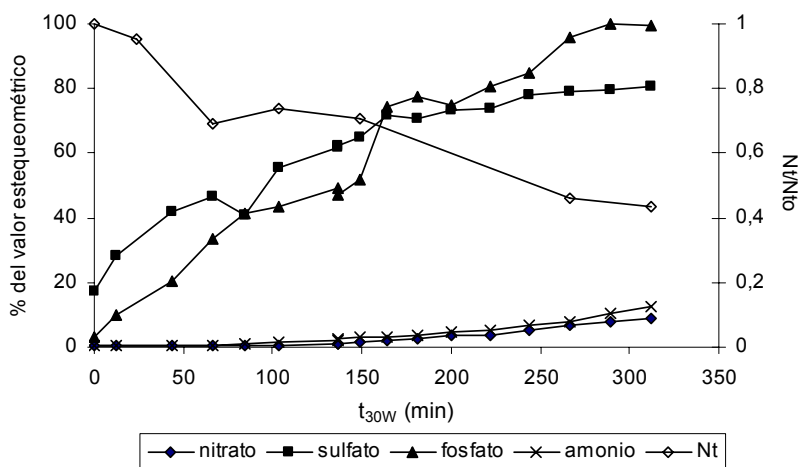


Figura 5.57. Formación de iones inorgánicos (expresado en porcentaje del valor estequiométrico de cada uno de ellos) durante el tratamiento fotocatalítico y valor relativo de nitrógeno total, detectados en las muestras tratadas en el experimento de fotocatalisis con Metidación (0.05 g/L) y 0.2 g/L de TiO_2 .

En la figura 5.57, se muestra el porcentaje de fósforo, azufre y nitrógeno encontrado como PO_4^{3-} , SO_4^{2-} o NO_3^- y NH_4^+ , respectivamente. La formación de fosfato es muy rápida y casi todo el fósforo presente en el Metidación termina en forma de PO_4^{3-} alcanzándose el 100% del valor estequiométrico a $t_{30W} = 312$ min. El azufre presenta un comportamiento similar al principio de la degradación aunque, cuando llega a valores próximos al 70% del valor estequiométrico, la formación del sulfato se ralentiza estabilizándose en valores cercanos al 80%. Sin embargo, en el caso del nitrógeno, el comportamiento observado es muy diferente ya que sólo se detectan pequeñas proporciones tanto de amonio (12%) como de nitrato (9%).

Los resultados obtenidos permitieron proponer un posible mecanismo de degradación de la molécula de Metidatió: la rápida formación del 100% del fosfato y del 70%, en el caso del sulfato, hacen pensar que la molécula de plaguicida tiene una parte fácilmente degradable (la del grupo fosfonato) que libera todo el fósforo y 2/3 del azufre en forma de fosfato y sulfato. Esto coincide con las observaciones de otros autores quienes han indicado que los organofosfatos se eliminan fácilmente mediante procesos de fotocatalisis (Burrows H.D. y col. 2002, Konstantinou I.K. y col. 2003, Evgenidou E. y col., 2005). El anillo tiadiazolico contiene el resto del azufre y todos los átomos de nitrógeno. Esta mitad parece ser más resistente a la fotooxidación con TiO_2 (figura 5.58). El motivo de esta gran resistencia a la adición o sustitución electrofílica en el complejo de triacina es que la densidad electrónica es muy baja debido a la presencia de gran cantidad de heteroátomos diferentes. Además, los átomos de carbono del anillo ya están totalmente oxidados, por lo que el ataque electrofílico al carbono es improbable (Pelizzeti E. y col., 1990). Esto también se cumple en el caso de el anillo tiadiazolico.

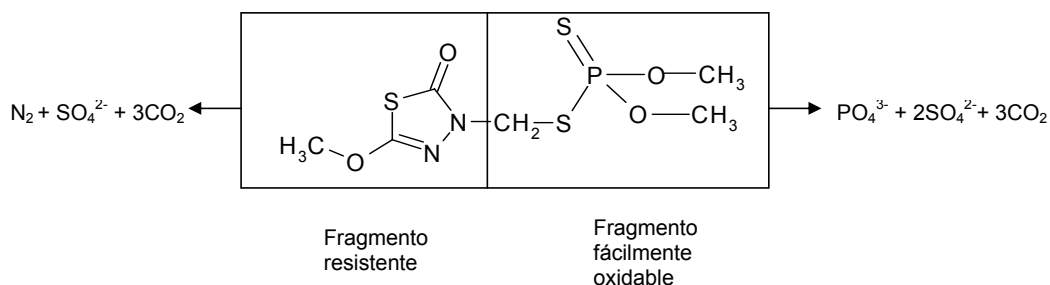


Figura 5.58. Estructura química del Metidatió

❖ Medidas de Nitrógeno total (Nt)

Sin embargo, puede que los átomos de Nitrógeno no estuvieran exclusivamente en forma de nitrato ni amonio sino que se hubieran formado previamente especies volátiles que contuvieran nitrógeno. Para confirmar este hecho, se realizaron análisis de nitrógeno total de las muestras ensayadas observándose un descenso del 60% del nitrógeno total al final del tratamiento (figura 5.57).

Si se observa la figura 5.57 se ve claramente que, en tiempos cercanos a la mineralización completa ($t_{30W} = 312$ min), el 80% de los átomos de nitrógeno no se encuentra en forma de amonio y nitrato. Esto podría deberse a la formación de N_2 gas. Esta pérdida de N_2 gas ya ha sido descrita anteriormente por otros autores para el caso de colorantes azoicos (Lachheb H. y col. 2002) y en la molécula de Metidati3n existe un enlace entre dos átomos de nitr3geno por lo que no se puede excluir esta posibilidad. Adem3s, parte de las p3rdidas del nitr3geno org3nico podr3a encontrarse en intermedios con presi3n de vapor relativamente alta, como aminas, cuya presencia aunque no ha sido detectada, no puede descartarse y deber3a ser objeto de estudios complementarios.

❖ **Medidas de tensi3n superficial**

Se realizaron ensayos de tensi3n superficial con un tensi3metro (descrito en el apartado 3.4) de una muestra no tratada, para comprobar si el plaguicida puro ten3a efecto tensoactivo por s3 mismo. Los valores obtenidos fueron pr3ximos al valor del agua destilada (72 mN/m) con lo que se descarta el car3cter tensoactivo del principio activo.

❖ **Ensayos biol3gicos**

Durante el proceso de fotodegradaci3n solar del Metidati3n, se realizaron ensayos de toxicidad y biodegradabilidad de las muestras tratadas con el fin de comprobar tanto la detoxificaci3n obtenida en el proceso de fotoc3t3lisis como el efecto conseguido sobre su biodegradabilidad.

Ensayos de toxicidad por inhibici3n de respirometr3a

Los ensayos para determinar la toxicidad se realizaron mediante un respir3metro de fangos activos alimentado con fangos provenientes de la EDAR municipal (explicado en el apartado de metodolog3a experimental 4.2). Los ensayos se realizaron conforme al apartado 4.4 sobre la muestra sin tratar y despu3s de ser tratada $t_{30W} = 312$ min obten3ndose; un 21% de inhibici3n en la muestra inicial (sin tratar) y alcanz3ndose la eliminaci3n completa de la toxicidad en la muestra tratada (0% inhibici3n), lo que significa que el proceso de fotoc3t3lisis, adem3s de degradar el Metidati3n, es capaz de detoxificar la disoluci3n.

Ensayos de biodegradabilidad mediante el test de Zahn-Wellens

Es importante determinar si este pretratamiento de fotocatalisis conseguía además de detoxificar aumentar la biodegradabilidad de la materia orgánica que quedaba en disolución. Para comprobarlo, se realizó un ensayo de biodegradabilidad a largo plazo (28 días): el test de Zahn-Wellens (apartado 4.4).

Se realizaron ensayos paralelos de Zahn-Wellens de dos muestras de Metidación (0.05 g/L) una sin tratar y otra tratada durante $t_{30W} = 84$ min, tiempo en el que se ha eliminado el plaguicida pero prácticamente no se ha iniciado la mineralización. Para la obtención de las muestras, se empleó una planta piloto de 27 L con una concentración de materia activa de 0.05 g/L y 0.2 g/L de TiO_2 (cantidad óptima de fotocatalizador). Se empleó dietilenglicol como patrón muy biodegradable. Se tomaron sucesivas muestras durante 28 días para el seguimiento del COD. Los resultados están representados en la figura 5.59.

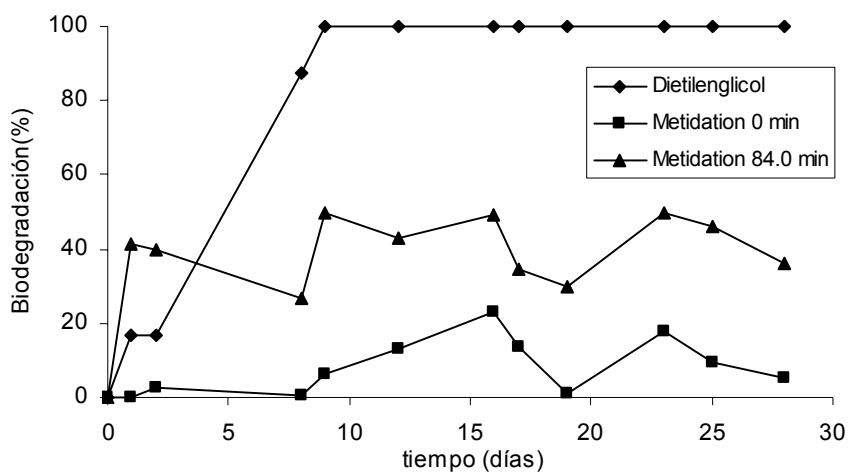


Figura 5.59. Resultados obtenidos en el test de Zahn-Wellens realizado con disolución de Metidación (0.05 g/L) sin tratar y tratada mediante fotocatalisis solar durante $t_{30W} = 84$ min empleando dióxido de titanio (0.2 g/L). Se utilizan como patrón los resultados obtenidos con dietilenglicol.

Como se observa en la figura 5.59, la muestra de Metidación sin tratar es no biodegradable observándose un ligero aumento de la biodegradabilidad con el tratamiento en la muestra tratada durante $t_{30W} = 84$ min (después de la completa eliminación del principio activo). No obstante, no llega a alcanzar el 70% por lo que continua habiendo en la disolución una cantidad considerable COD (figura 5.56) en

forma de compuestos no biodegradables. Sería necesario prolongar el tratamiento y repetir los análisis de biodegradabilidad a mayor t_{30W} (min) para determinar el punto óptimo de acoplamiento con un sistema de depuración biológico.

- **FOTO-FENTON**

Ensayos Preliminares en laboratorio

Controles: Ensayos de fotólisis e hidrólisis

Se realizaron controles previos en el laboratorio de fotólisis e hidrólisis a pH propio de foto-Fenton (tabla 5.31 y 5.32) comprobándose que el plaguicida a este pH no se degrada y, por tanto, su eliminación será debida al tratamiento de foto-Fenton y no a la hidrólisis ni fotólisis del compuesto.

Ensayos en laboratorio

Los ensayos en laboratorio se realizaron empleando los procesos Fenton y foto-Fenton para comprobar qué técnica era más factible a la hora de tratar este plaguicida. Para ello, se empleó un simulador solar y disoluciones de Metidación 0.05 g/L.

Ensayos realizados con simulador solar

Se realizaron ensayos de Fenton (en oscuridad) y foto-Fenton (irradiado en simulador solar). La cantidad de Fe^{2+} (20 mg/L) se mantuvo constante así como la cantidad de H_2O_2 a añadir, fijada en el 200% de la cantidad estequiométrica. Estos valores, como se ha comentado anteriormente, ya han sido optimizados en estudios previos. El pH se estableció entorno a 2.8, óptimo para el proceso de Fenton y foto-Fenton (apartado 4.5). Se tomaron muestras a diferentes tiempos que se analizaron mediante HPLC para el seguimiento de la degradación del Metidación. Los resultados se muestran en la figura 5.60.

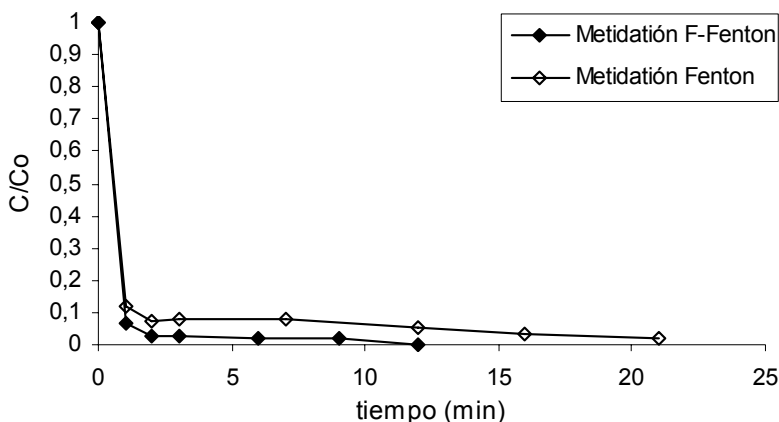


Figura 5.60. Ensayo de Fenton y foto-Fenton en simulador solar de una disolución de Metidatión (0.05 g/L).

En la figura 5.60, se aprecia en el primer minuto de tratamiento un rápido descenso del Metidatión empleando ambas técnicas, Fenton y foto-Fenton, siendo del 96% en el ensayo de foto-Fenton y algo menor (86%) en el Fenton. La degradación completa del contaminante se consigue a $t = 12$ min para el foto-Fenton y en el doble de tiempo ($t = 21$ min) en el proceso de Fenton.

Estudio de la fotodegradación solar del Metidatión (0.05 g/L) en planta piloto de 35 L.

Con la finalidad de comprobar la eficacia del proceso de foto-Fenton al tratar volúmenes mayores de disolución de plaguicida y así comprobar la posibilidad del escalado de los ensayos a planta pre-industrial, se realizaron ensayos con una disolución de Metidatión (0.05 g/L), utilizando una planta piloto de 35 L de tipo CPC (descrita en el apartado 4.3) y la radiación solar como fuente de energía.

❖ Seguimiento de la degradación del principio activo (HPLC), mineralización del compuesto (COD)

Se prepararon 35 L de una disolución de Metidatión 0.05 g/L y se realizaron los ensayos conforme se explicó en el apartado 4.5: los puntos señalados en la figura 5.61

como 1, 2 y 3 corresponden a la adición de H_2SO_4 para el ajuste del pH entorno a 2.8, a la adición del catalizador (20 mg/L de Fe^{2+}) y a la adición de H_2O_2 respectivamente. A partir del punto 3 hasta que el fotorreactor se ilumina, tiene lugar la etapa de Fenton. A partir de este momento ($t_{30W} = 0$ min), empieza el proceso foto-Fenton. En todo momento se intentó mantener la concentración de peróxido de hidrógeno entre 200 mg/L y 500 mg/L para que hubiera siempre exceso de oxidante durante el ensayo de cinética de degradación. Se tomaron sucesivas muestras desde el inicio del ensayo que se analizaron mediante HPLC (para seguir el descenso de materia activa) y mediante COD (para determinar el grado de mineralización alcanzado). Se realizaron valoraciones de H_2O_2 y de Fe^{2+} (apartado 4.4).

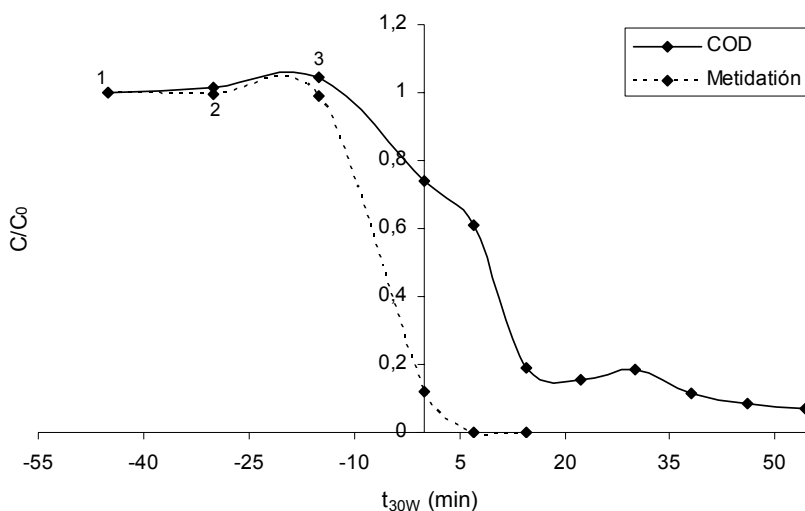


Figura 5.61. Ensayo de foto-Fenton en planta piloto de 35 L de una solución de Metidación (0.05 g/L).

Durante la etapa de Fenton, se observa una degradación del Metidación del 88% que requiere de tan sólo $t_{30W} = 7$ min a partir del momento en que se ilumina la disolución (foto-Fenton) para alcanzar la degradación completa. Este descenso tan acusado en la etapa de Fenton probablemente se deba a la sencilla geometría de la molécula de Metidación (figura 5.58), fácilmente fragmentada en dos mitades que mantienen el COD en la disolución. El COD desciende en la etapa de Fenton un 26%. A partir del momento en que se iluminan los colectores, son necesarios aproximadamente $t_{30W} = 14$ min para mineralizar el 80% del COD inicial.

❖ Medidas de cromatografía iónica

Las muestras del experimento de foto-Fenton se analizaron mediante cromatografía iónica para la determinación de cationes (amonios) y aniones (nitratos, fosfatos) formados como consecuencia de la degradación del Metidatión. En la figura 5.62, se observa la progresiva formación de iones en el tiempo teniendo en cuenta la cantidad estequiométrica correspondiente a 0.05 g/L de Metidatión. Los sulfatos no se pudieron seguir por cromatografía iónica ya que, la adición de H_2SO_4 para acidificar las muestras en la reacción de foto-Fenton interfería notablemente en los resultados y, por tanto, los datos obtenidos no serían fiables.

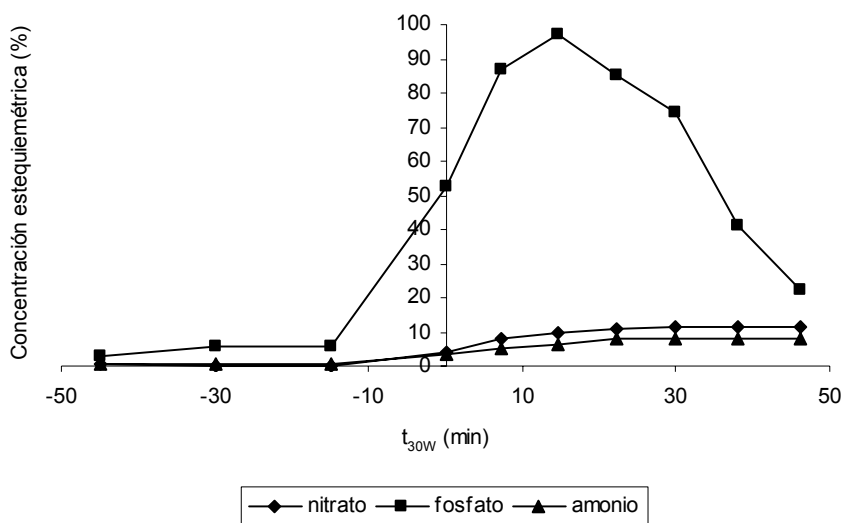


Figura 5.62. Formación de iones durante el tratamiento de foto-Fenton para una disolución Metidatión (0.05 g/L).

Al igual que ocurrió en la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 , sólo en el caso del fosfato se llega a detectar el 100% del valor estequiométrico, esperado en forma de ión fosfato que desciende rápidamente a partir de este punto debido a su precipitación con el Fe^{3+} como fosfato férrico que aparece tras la oxidación del Fe^{2+} . El valor del amonio y nitrato no pasa del 10% probablemente debido a la formación de N_2 durante la reacción de oxidación desprendiéndose éste a la atmósfera (como ya se comentó anteriormente).

ULTRACID (40% p/v METIDACIÓN)

- **ENSAYOS PRELIMINARES EN LABORATORIO**

- **Resumen de las características generales del Ultracid®**

Ultracid® (Metidación 40% p/v)	
Nº Registro fitosanitario	14506
Uso/Tipo	Insecticida
Clasificación química	Organofosforado
Solubilidad	221 mg/L (Metidación)
Clasificación (R.D. 255/2003)	T: Tóxico
Ámbito de utilización	Cultivos de cítricos (entre otros),
%Inhibición hongos activos	48%
DL ₅₀ <i>Vibrio fischeri</i>	6 mg/L

Tabla 5.35. Resumen de características generales del Ultracid® (Metidación 0.05 g/L)

- **CONTROLES: ENSAYOS DE FOTÓLISIS, HIDRÓLISIS Y COMPROBACIÓN DE LA POSIBLE PRESENCIA DE COMPUESTOS VOLÁTILES**

Al igual que con el Metidación, se realizaron controles con el producto comercial: se realizaron ensayos de fotólisis empleando radiación solar y ensayos en la oscuridad de hidrólisis (apartado 4.5). También, se comprobó la presencia de compuestos volátiles en el Ultracid® en oscuridad y continua agitación mecánica (apartado 4.5) ya que se trata de una formulación comercial formada por un 40% de principio activo y el 60% restante pueden ser compuestos volátiles a tener en cuenta para las medidas de COD realizadas de ensayos posteriores.

Todos los ensayos se realizaron preparando disoluciones de Ultracid® (Metidación 0.05 g/L).

Los resultados de estos ensayos se exponen en las tablas 5.36, 5.37, 5.38.

Ensayo de fotólisis		
pH	Concentración de Metidación (Ultracid®) (mg/L)	
	t = 0 h	t = 5 h
6.25 (propio disolución)	48.5	49.2
2.96	48.5	46.8

Tabla 5.36. Concentración de Metidación (HPLC) tras el ensayo de fotólisis de las disoluciones de Ultracid® (Metidación 0.05 g/L) a diferentes pH.

Los resultados del ensayo de fotólisis (tabla 5.36) muestran que no se aprecia degradación del principio activo significativa por fotólisis a ningún pH estudiado. El pequeño descenso observado en la muestra a pH ácido (<1%) se debe al error experimental.

Ensayo de hidrólisis				
pH	Concentración de Metidación (Ultracid®) (mg/L)			
	t = 0 días	t = 1 día	t = 5 días	t = 7 días
6.25 (propio disolución)	50.14	51.36	51.25	50.98
2.96	50.14	51.25	51.88	50.30
9.68	50.14	51.48	51.23	50.28

Tabla 5.37. Resultados de HPLC del ensayo de hidrólisis en oscuridad de las disoluciones de Ultracid® (Metidación 0.05 g/L) a diferentes pH.

Los resultados obtenidos de los ensayos de hidrólisis (tabla 5.37) del Ultracid® muestran que no se produce hidrólisis del principio activo (Metidación) a ninguno de los pH ensayados.

Comprobación de la presencia de sustancias volátiles			
pH	COD (mg/L)		
	t = 0 h	t = 24 h	Descenso (%)
6.25 (propio disolución)	37.17	29.13	22%

Tabla 5.38. Resultados de COD de una disolución de Ultracid® (Metidación 0.05 g/L) para comprobar la presencia de compuestos volátiles.

Para comprobar la posible existencia de volátiles, se tomó una muestra inicial y una a las 24 horas que se analizaron mediante COD. Se comprueba la existencia de sustancias volátiles en la formulación comercial (tabla 5.38), como queda demostrado por el 22% de descenso de COD observado tras 24 horas. La disolución de Ultracid® (Metidación 0.05 g/L) presenta un porcentaje en carbono debida al principio activo del 23.8% y el 76.2% restante corresponde a aditivos presentes en la formulación comercial que habrá que tener en cuenta en estudios posteriores.

• FOTOCATÁLISIS CON TiO₂

Ensayos en laboratorio

Controles en oscuridad

Se realizaron controles en oscuridad con disoluciones de Ultracid® (Metidación 0.05 g/L) conteniendo diferentes cantidades de TiO₂ (0.2, 0.5 y 1 g/L) para observar la posible adsorción del plaguicida o aditivos orgánicos de la formulación comercial al fotocatalizador (apartado 4.5). Las disoluciones con TiO₂ se mantuvieron en constante agitación mecánica en vasos de precipitados de 250 mL durante las 24 horas de experimento. Las muestras se analizaron por COD para determinar el descenso de materia orgánica: se tomó una muestra inicial de la disolución (sin TiO₂), una con TiO₂ a los 5 minutos y finalmente otra muestra a las 24 horas. Los resultados se exponen en la tabla 5.39.

TiO ₂ (g/L)	COD (mg/L)		
	t = 0 min	t = 5 min	t = 24 h
0.2	37.17	30.35	19.62
0.5	37.17	30.06	17.41
1.0	37.17	29.82	25.85

Tabla 5.39. Resultados de los análisis de COD de las muestras del ensayo de adsorción en oscuridad de las disoluciones de Ultracid® (Metidación 0.05 g/L).

En 5 min, el descenso de COD apenas se ve afectado por la concentración de TiO₂, esto es, se produce un descenso del 18% con 0.2 g/L de TiO₂, del 19% para 0.5 g/L y del 20% para la disolución con 1.0 g/L, por lo que no parece producirse adsorción

inicial. Tras 24 h, el descenso del COD observado aumenta en todos los casos y está en función de la cantidad de fotocatalizador lo que indica adsorción de compuestos sobre su superficie. El porcentaje de descenso de COD es inversamente proporcional a la cantidad de fotocatalizador que hay en disolución: para 1.0 g/L se observa un descenso del 30% y para 0.5 y 0.2 g/L de TiO_2 el descenso es más similar, del 53% y 47% respectivamente. Esto probablemente sea debido a que una mayor cantidad de fotocatalizador favorece la adsorción de volátiles en el TiO_2 que impide que se desprendan de la disolución. Como se vio en la tabla 5.37, en ningún caso estas pérdidas de COD son atribuibles al principio activo sino al 60% restante de componentes de la formulación comercial.

Ensayos realizados con simulador solar

Para calcular y comparar las constantes cinéticas de degradación (k), se realizaron ensayos con Ultracid® empleando el simulador solar de laboratorio, fijando la concentración de materia activa en 0.05 g/L y variando la cantidad de fotocatalizador (0.2 y 0.5 g/L de TiO_2). Se tomaron sucesivas muestras durante el ensayo que se analizaron mediante HPLC para seguir el descenso de la concentración de Metidatión (principio activo).

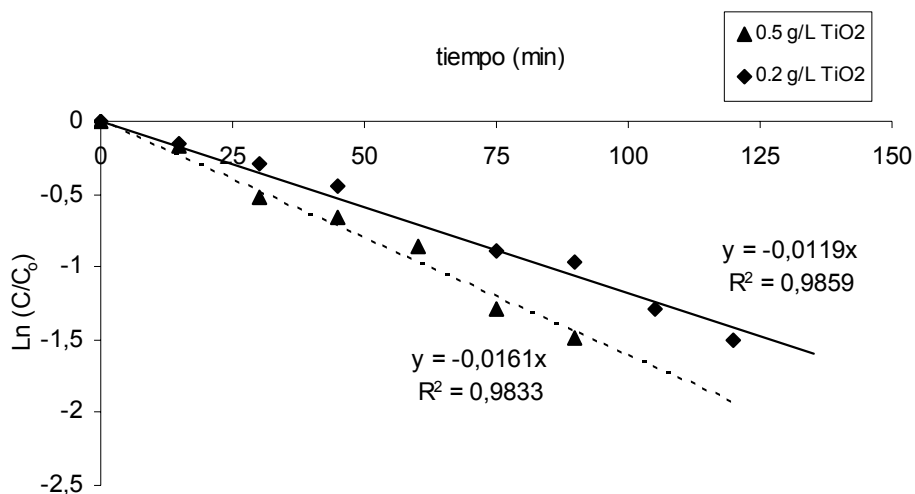


Figura 5.63. Ensayo de fotocátalisis en simulador solar del Ultracid® (Metidatión 0.05 g/L) empleando 0.2 y 0.5 g/L de TiO_2 .

Las constantes aparentes de primer orden (apartado 4.5) presentan valores $k = 0.0119$ (min^{-1}) para las muestras ensayadas con 0.2 g/L de TiO_2 y $k = 0.0161$ (min^{-1}) en el caso de utilizar 0.5 g/L de TiO_2 .

A pesar de que no existen diferencias significativas entre ambas, la velocidad de degradación del contaminante empleando 0.5 g/L de TiO_2 es ligeramente superior. Sin embargo, estos ensayos se realizan también en condiciones de radiación solar natural y mayores tiempos de reacción antes de confirmar la cantidad más adecuada para tratar el plaguicida.

Estudio de la fotodegradación solar del Ultracid® (Metidatió 0.05 g/L)

- ❖ **Seguimiento de la degradación del Metidatió (HPLC), mineralización del compuesto (COD), determinación de aditivos (GC-MS) y ensayos de inhibición (respirometría).**

Se realizaron ensayos de fotocatalisis con TiO_2 empleando la radiación solar y reactores cilíndricos abiertos de 250 mL con el fin de realizar ensayos con radiación solar en condiciones experimentales y mayor tiempo de reacción antes de determinar la cantidad de TiO_2 más adecuada para el tratamiento del plaguicida. Los experimentos se realizaron con disoluciones de Ultracid® (Metidatió 0.05 g/L) y diferentes cantidades de fotocatalizador (0.2, 0.5 y 1.0 g/L). Se tomaron muestras para seguir la degradación del plaguicida mediante HPLC. Los análisis de COD determinaron el grado de mineralización obtenido al final del tratamiento ($t = 300$ min). Se realizaron también ensayos de inhibición por respirometría de las muestras para observar la detoxificación alcanzada durante el tiempo de exposición solar.

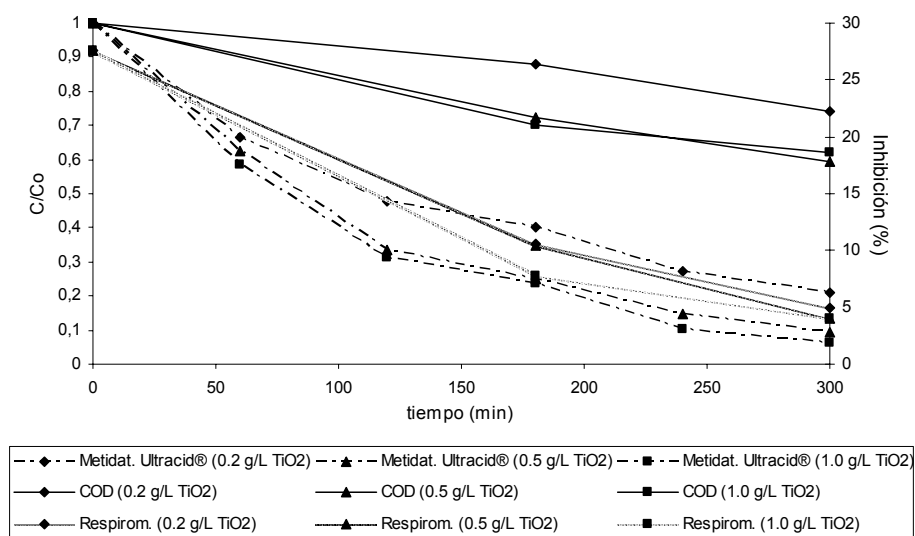


Figura 5.64. Fotodegradación solar de una solución de Ultracid® (Metidatión 0.05 g/L) con diferentes cantidades de dióxido de titanio (0.2, 0.5 y 1.0 g/L TiO₂). Concentración relativa de Carbaril y COD en el eje izquierdo y %inhibición (respirometría) en eje derecho.

Los resultados del ensayo (figura 5.64) muestran la relación existente entre la degradación del Metidatión, la mineralización de la materia orgánica presente en disolución y la detoxificación obtenida con el proceso de fotocatalisis. La mineralización conseguida es del 26% con 0.2 g/L de TiO₂, 40% con 0.5 g/L de TiO₂ y 38% empleando 1.0 g/L de TiO₂. Por otro lado, al final del tratamiento (t = 300 min) se consigue degradar prácticamente el 100% del principio activo (91% con 0.5 g/L y 94% empleando 1.0 g/L de TiO₂), salvo en el caso de la disolución con 0.2 g/L de TiO₂ en el que se elimina el 79% del Metidatión. Este pequeño porcentaje de Metidatión que queda en disolución en las diferentes muestras probablemente sea el principal responsable del 5% de toxicidad que presenta la muestra tratada con 0.2 g/L y del 4% de inhibición de las tratadas con 0.5 y 1.0 g/L de TiO₂. Por tanto, aunque se produce un descenso de la toxicidad asociado al tratamiento (hasta valores poco significativos) que parece estar directamente relacionado con la eliminación del principio activo, sería necesario prolongar el tratamiento de fotocatalisis en los tres casos para eliminar por completo la toxicidad, o experimentar en planta piloto donde se han obtenido mejores rendimientos del proceso. Además, la cromatografía de Gases-Masas ha permitido detectar algunos de los compuestos presentes en la formulación comercial como la

acetofenona y algunos hidrocarburos de diferente longitud de cadena que pueden causar toxicidades residuales.

Ensayos de fotodegradación en planta piloto de 35 L: Ultracid®

Como en casos anteriores, para comprobar la eficiencia del proceso y su posible extrapolación a escala pre-industrial, se realizaron ensayos de fotodegradación solar en planta piloto pre-industrial de detoxificación de tipo CPC (descrita en el apartado experimental 4.3).

❖ Seguimiento de la degradación del principio activo (HPLC), mineralización del compuesto (COD)

Se prepararon disoluciones de 35 L de Ultracid® (Metidación 0.05 g/L) y se ensayaron dos cantidades de TiO_2 (0.2 y 0.5 g/L). Se tomaron muestras en distintos tiempos que se analizaron mediante COD, para determinar el grado de mineralización alcanzado y por HPLC, para seguir el descenso de la materia activa (los ensayos se realizaron conforme al apartado 4.5). Los resultados de este ensayo vienen representados en la figura 5.65.

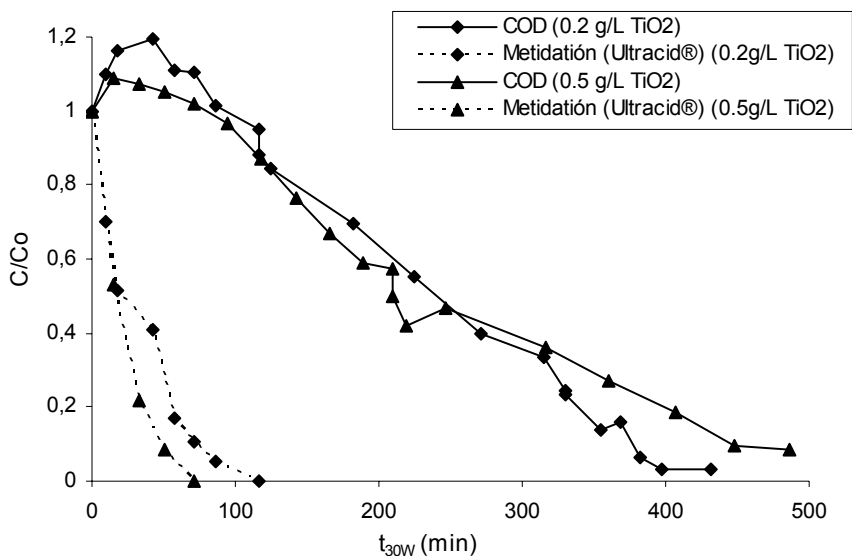


Figura 5.65. Fotodegradación solar de una disolución Ultracid® (Metidación 0.05 g/L) en una planta solar de 35 L empleando diferentes cantidades de dióxido de titanio (0.2 y 0.5 g/L TiO_2): concentración relativa de Metidación y COD representado frente a t_{30W} (min).

Para la completa degradación del Metidatión (figura 5.65) son necesarios $t_{30W} = 71$ min empleando 0.5 g/L de TiO_2 y $t_{30W} = 117$ min con 0.2 g/L de TiO_2 . Sin embargo, el tiempo requerido para alcanzar el 80% de degradación del COD inicial es algo menor con 0.2 g/L de TiO_2 ($t_{30W} = 340$ min) que utilizando 0.5 g/L de TiO_2 ($t_{30W} = 400$ min). La mineralización completa requiere mayor tiempo, es decir, mientras que en aproximadamente $t_{30W} = 100$ min se elimina todo el principio activo, la completa mineralización requiere entre $t_{30W} = 400 - 500$ min. La disminución del pH observada de 6 a 3 confirma la formación de ácidos carboxílicos mucho más resistentes a la mineralización.

Las tendencias en la reacción de fotodegradación son similares a las observadas con el plaguicida puro (figura 5.56), sólo que en el caso del principio activo, los tiempos de degradación y mineralización necesarios son menores; los excipientes presentes en la formulación comercial provocan una ralentización de la degradación fotocatalítica de la materia activa, Metidatión, y un aumento del tiempo necesario para la mineralización, ambos hechos probablemente debidos a la competencia de las especies oxidantes por la degradación de estos compuestos orgánicos.

Se calcularon las constantes aparentes de primer orden (apartado 4.5) de las reacciones anteriores obteniéndose valores de $k = 0.0326 \text{ min}^{-1}$ para las muestras ensayadas con 0.2 g/L de TiO_2 y $k = 0.0492 \text{ min}^{-1}$ empleando 0.5 g/L de TiO_2 (la planta triplica la velocidad observada en el simulador).

Por tanto, ya que no existen diferencias significativas en cuanto al tiempo requerido para la degradación del 100% del principio activo y la diferencia entre el tiempo de mineralización tampoco es significativa, se consideró 0.2 g/L como la mejor opción para tratar disoluciones que contuvieran Ultracid®.

❖ Ensayos de tensión superficial

Teniendo en cuenta que la presencia de tensoactivos disminuye la tensión superficial, se realizaron medidas empleando un tensiómetro (apartado 4.2) de las sucesivas muestras tomadas durante el tratamiento fotocatalítico con 0.2 g/L de TiO_2 .

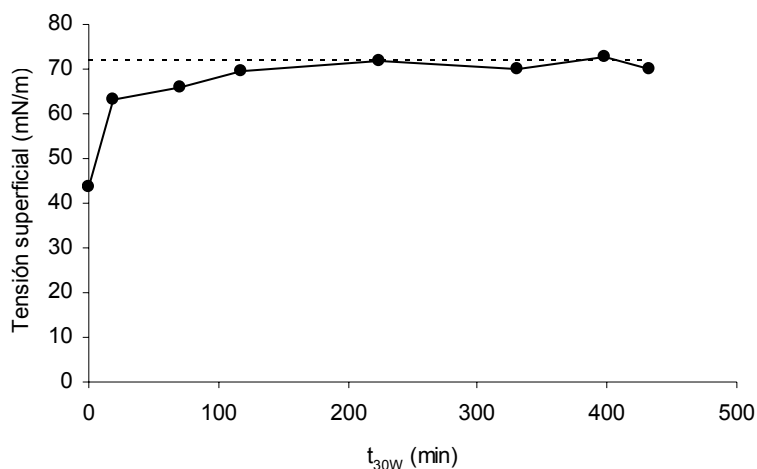


Figura 5.66. Variación de la tensión superficial en las muestras tratadas mediante fotocátalisis solar de una disolución de Ultracid® (Metidación 0.05 g/L) con 0.2 g/L de TiO_2 tras diferentes tiempos de tratamiento.

Se observa que, a diferencia de lo observado con el principio activo puro, la formulación comercial sí posee carácter tensioactivo. Partiendo de valores iniciales de 44 mN/m (que indican la presencia de gran cantidad de compuestos tensioactivos) el tratamiento aumenta la tensión superficial alcanzando el valor del agua 72 mN/m en $t_{30W} = 117$ min, momento que coincide con el descenso más acusado en los valores de COD (figura 5.65) y con la completa degradación del Metidación. Esto indica que parte del COD medido en las muestras anteriores a $t_{30W} = 117$ min corresponde efectivamente a los compuestos tensioactivos que forman parte de la formulación comercial y que, mediante el tratamiento de fotocátalisis, a partir de este momento quedan prácticamente eliminados.

❖ Ensayos biológicos

Se realizaron ensayos de toxicidad y biodegradabilidad de las muestras tratadas con el fin de comprobar si el tratamiento de fotocátalisis era capaz de detoxificar las aguas que contuvieran Ultracid® así como, aumentar su biodegradabilidad para posibilitar el acoplamiento de un POA a un proceso biológico posterior (EDAR).

Ensayos de toxicidad por inhibición de la respirometría

Para determinar la detoxificación alcanzada con el proceso de fotocátalisis en planta, se realizaron ensayos de inhibición de la respirometría (OUR) de las muestras tratadas empleando un respirómetro de fangos activos (explicado en el apartado de metodología experimental 4.4).

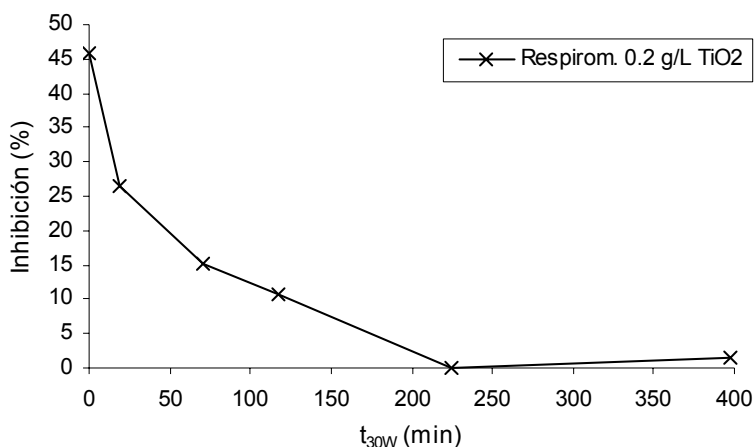


Figura 5.67. Valores de inhibición obtenidos mediante respirometría para una solución de Ultracid® (Metidación 0.05 g/L) después de diferentes periodos de radiación solar con TiO₂ (0.2 g/L).

Los resultados de este ensayo (figura 5.67) muestran el descenso en la inhibición de las muestras tratadas a diferentes tiempos de oxidación: en $t_{30W} = 117$ min, coincidiendo con la desaparición de la materia activa (figura 5.65), la inhibición desciende un 79%, desde un valor inicial del 48% hasta un valor próximo al 10%, aun cuando el valor del COD se encuentra todavía en el 90%, lo que significa que, la mayor toxicidad es provocada por el plaguicida inicial y los productos formados a partir de la degradación del Ultracid® presentan una toxicidad residual poco significativa. Sin embargo, a partir de $t_{30W} = 224$ min se consigue la detoxificación total de las muestras, lo que significa que la mezcla de compuestos, el 45% del COD inicial que queda en la disolución de Ultracid®, ya no provoca ninguna toxicidad a los fangos activos.

Con el objetivo de contrastar estos resultados, a pesar de que para el tratamiento de este plaguicida se ha considerado más adecuada la cantidad de 0.2 g/L de TiO₂, se realizaron también ensayos de toxicidad de las disoluciones tratadas con 0.5 g/L de TiO₂ (figura 5.68).

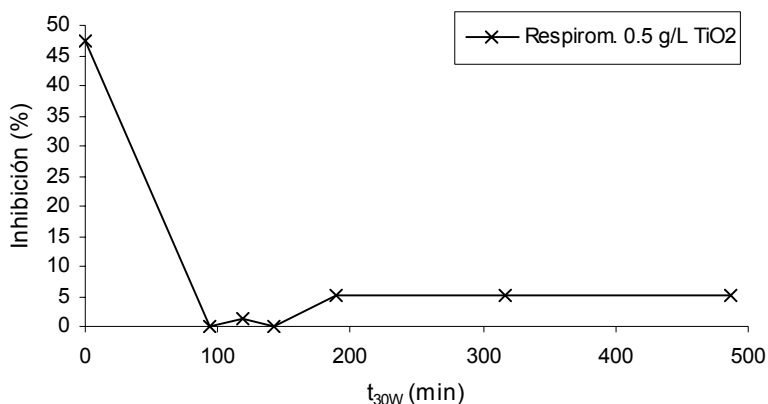


Figura 5.68 Inhibición de los fangos activos de las muestras tratadas mediante fotocátalisis solar con 0.5 g/L de TiO_2 .

La eliminación de la toxicidad se produce en tan sólo $t_{30W} = 90$ min, poco después de la degradación total del contaminante que ocurre a $t_{30W} = 70$ min. Sin embargo, a $t_{30W} = 90$ min aún se tenía el 100% del COD (figura 5.65), lo que confirma que los intermedios formados por el tratamiento no son tóxicos y la pequeña toxicidad residual que se observa cuando el plaguicida ya se ha degradado es atribuible a intermedios o a los compuestos presentes en la formulación comercial, más resistentes al tratamiento que el propio plaguicida.

Ensayos de biodegradabilidad mediante el test de Zahn-Wellens

Los experimentos anteriores demostraron que el tratamiento de fotocátalisis era capaz de detoxificar disoluciones que contuvieran Ultracid®. Sin embargo, para que fuera posible el acoplamiento a un tratamiento biológico posterior, se debería aumentar también la biodegradabilidad de la materia orgánica que quedaba en disolución. Para comprobarlo, se realizó un ensayo de biodegradabilidad a largo plazo durante 28 días, el test de Zahn-Wellens, (apartado experimental 4.4) con el compuesto comercial sin tratar y tratado mediante fotocátalisis. Para la preparación de las muestras, se empleó una planta piloto con 27 L y una concentración de plaguicida de 0.05 g/L de Metidación y 0.2 g/L de TiO_2 . Como patrón se empleó el dietilenglicol. Se tomaron muestras diarias para el seguimiento de COD y muestras adicionales para el seguimiento del Metidación en la muestra no tratada.

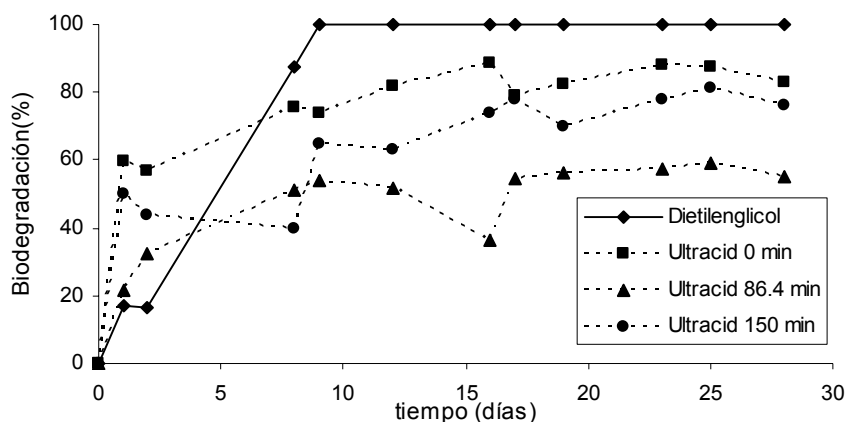


Figura 5.69. Resultados obtenidos en el test de Zahn-Wellens realizado con una solución de Ultracid® (Metidación 0.05 g/L): a $t_{30W} = 0$ min (sin tratar) y tratada mediante fotocatalisis solar con (0.2 g/L de TiO_2) tras $t_{30W} = 86.4$ min y $t_{30W} = 150$ min de tratamiento. Se empleó como patrón el dietilenglicol.

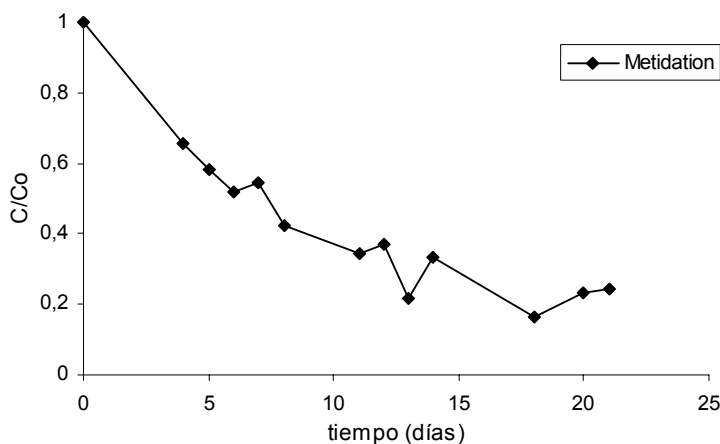


Figura 5.70. Resultados de HPLC obtenidos de las muestras tomadas para el test de Zahn-Wellens de una solución de Ultracid® (Metidación 0.05 g/L): a $t_{30W} = 0$ min (sin tratar).

Los resultados obtenidos en el ensayo (figura 5.69) muestran, al contrario de lo que era de esperar, que la solución sin tratar posee una biodegradabilidad aparente muy elevada durante los primeros días de ensayo (similar a la del dietilenglicol) y que la muestra tratada menos tiempo ($t_{30W} = 86.4$ min) parece haber disminuido su biodegradabilidad. Para esclarecer este hecho, se determinó mediante HPLC la concentración de Metidación de las muestras tomadas durante el ensayo (figura 5.70).

Al observar los resultados, no coincidían con la variación de COD medida en Zahn-Wellens ya que, aunque el Metidación desciende lentamente durante el ensayo, no se llega a eliminar por completo. Estas anomalías observadas en el ensayo pueden atribuirse a la interferencia de otros compuestos presentes en la formulación comercial del Ultracid®. Una posible explicación a este hecho podría encontrarse en la presencia demostrada de compuestos volátiles que favoreciesen este descenso del COD durante los primeros días (ya que los reactores se encuentran abiertos y en continua agitación mecánica durante todo el ensayo) y no a la acción de los microorganismos. Esta interferencia ya ha sido observada por otros investigadores (Lapertot M. y col. 2006) y parece ser asociada a la presencia de ciclohexanona, acetofenona e hidrocarburos de cadena corta detectados en la formulación comercial.

Todo esto se comprende mejor observando la figura 5.71. En ella vienen representados los resultados del experimento del Ultracid® (Metidación 0.05 g/L) y los obtenidos anteriormente con el Metidación (0.05 g/L) (figura 5.59), ambos experimentos realizados con muestras sin tratar y tratadas mediante fotocatalisis con 0.2 g/L de TiO_2 .

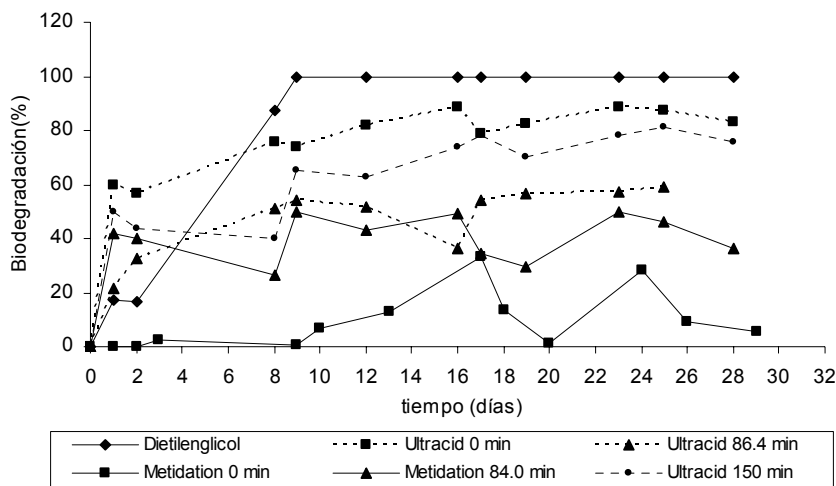


Figura 5.71. Resultados obtenidos en el test de Zahn-Wellens realizado con una solución de Ultracid® (Metidación 0.05 g/L): a $t_{30W} = 0$ min (sin tratar) y tratada mediante fotocatalisis solar con (0.2 g/L de TiO_2) tras $t_{30W} = 86.4$ min de tratamiento y $t_{30W} = 150$ min; y de Metidación (0.05 g/L): a $t_{30W} = 0$ min (sin tratar) y tratada mediante fotocatalisis solar con (0.2 g/L de TiO_2) tras $t_{30W} = 84.0$ min. Se empleó como patrón el dietilenglicol.

En el caso de la muestra de Metidación sin tratar se observa el comportamiento esperado para un plaguicida, muy distinto al observado con el compuesto comercial: la

solución no tratada de Metidati3n es no biodegradable para los microorganismos presentes en el fango y el tratamiento aumenta su biodegradabilidad. Por tanto, se confirma que la presencia de volátiles en el Ultracid® falsea los resultados durante los primeros días de ensayo, produciendo un descenso muy pronunciado en el COD con el consecuente aumento aparente de la biodegradaci3n. De la figura 5.71 tambi3n se deduce que ambas muestras tratadas aumentan su biodegradabilidad respecto a la inicial con el proceso de fotocatalisis; la muestra tratada durante $t_{30W} = 150$ min ha llegado al 70% de biodegradaci3n en 16 días, con lo que podría considerarse biodegradable.

Por tanto, a partir de los resultados anteriores, podría considerarse $t_{30W} = 150$ min como el tiempo más adecuado para el acoplamiento de la disoluci3n tratada a un proceso biológico.

- **FOTO-FENTON**

Ensayos Preliminares en laboratorio

Controles: Ensayos de fotólisis e hidrólisis

Los controles de fotólisis e hidrólisis realizados previamente en el laboratorio a pH propio de foto-Fenton (2.8) (tablas 5.36 y 5.37) demuestran que el Metidati3n no sufre hidrólisis ni fotólisis durante el tiempo de ensayo.

Ensayos en laboratorio

Se realizaron ensayos en laboratorio empleando los procesos Fenton y foto-Fenton para comprobar la eficacia de ambas técnicas en el tratamiento de este plaguicida. Se empleó un simulador solar y disoluciones de Ultracid® (Metidati3n 0.05 g/L).

Ensayos realizados con simulador solar

Se realizaron ensayos de Fenton (en oscuridad) y foto-Fenton (por radiaci3n mediante simulador solar) de una disoluci3n de Ultracid® (Metidati3n 0.05 g/L). La cantidad de Fe^{2+} (20 mg/L) se mantuvo constante así como la cantidad de H_2O_2 a ańadir, fijada en el 200% de la cantidad estequiométrica del plaguicida. El pH se estableció entorno a 2.8, óptimo para el proceso de Fenton y foto-Fenton (metodología explicada en

apartado 4.5). Se tomaron muestras durante el proceso que se analizaron mediante HPLC para el seguimiento de la degradación del Metidati3n. Los resultados se exponen en la figura 5.72 e indican un descenso muy pronunciado durante el primer minuto de tratamiento mediante ambos procesos de oxidaci3n siendo m3s acusado en el caso del foto-Fenton (56%) que en el Fenton (41%).

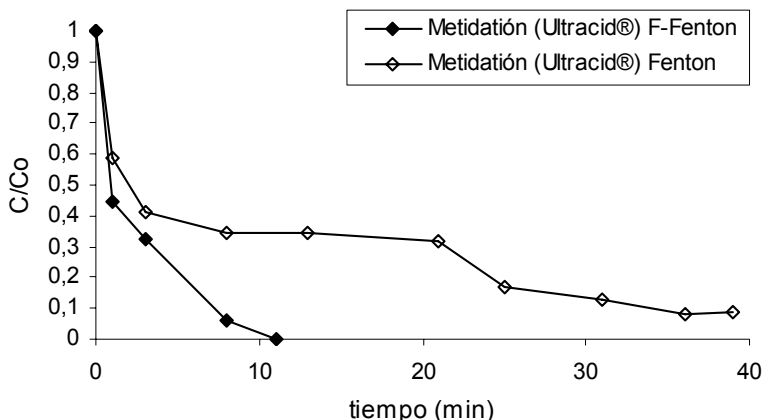


Figura 5.72. Ensayo de Fenton y foto-Fenton en simulador solar del Ultracid® (Metidati3n 0.05 g/L).

Sin embargo, la mayor diferencia se observa en el tiempo necesario para la degradaci3n completa del Metidati3n: la degradaci3n completa del plaguicida mediante foto-Fenton se obtiene en tan s3lo $t = 11$ min, mientras que en Fenton se requieren $t = 39$ minutos de tratamiento para eliminar el 99% de compuesto. En ambos m3todos, los radicales hidroxilo oxidan no s3lo el principio activo sino tambi3n los aditivos presentes en la formulaci3n comercial. Esto justifica que la diferencia entre el empleo de uno u otro m3todo de oxidaci3n no fuera tan acusada en el caso de la degradaci3n del principio activo (Metidati3n) (figura 5.60).

Estudio de la fotodegradaci3n solar del Ultracid® (Metidati3n 0.05 g/L) en planta piloto de 35 L.

Se realizaron ensayos de foto-Fenton de una disoluci3n de Ultracid® en una planta piloto de 35 L de capacidad formada por tubos CPC (planta descrita en el apartado experimental 4.3).

❖ **Seguimiento del principio activo (Metidatión) y de la mineralización del Ultracid®**

Se prepararon 35 L de una disolución de Ultracid® (Metidatión 0.05 g/L). Los resultados se representan en la figura 5.73. Como en ensayos anteriores, 1, 2 y 3 corresponden a la adición de H₂SO₄ para el ajuste del pH entorno a 2.8, a la adición del catalizador (20 mg/L de Fe²⁺) y a la adición de H₂O₂ respectivamente. A partir del punto 3, hasta que el fotorreactor se ilumina (los captadores se destapan a t_{30W} = 0 min), tiene lugar la etapa de Fenton. A partir de este momento (t_{30W} = 0 min), empieza el proceso foto-Fenton. En todo momento se mantuvo la concentración de peróxido de hidrógeno entre 200 mg/L y 500 mg/L para que hubiera siempre exceso en la realización del ensayo de cinética de degradación. Se tomaron sucesivas muestras desde el inicio del ensayo que se analizaron mediante HPLC (para seguir el descenso de materia activa) y mediante COD (para determinar el grado de mineralización alcanzado) realizándose también valoraciones de H₂O₂ y de Fe²⁺ (apartado 4.4).

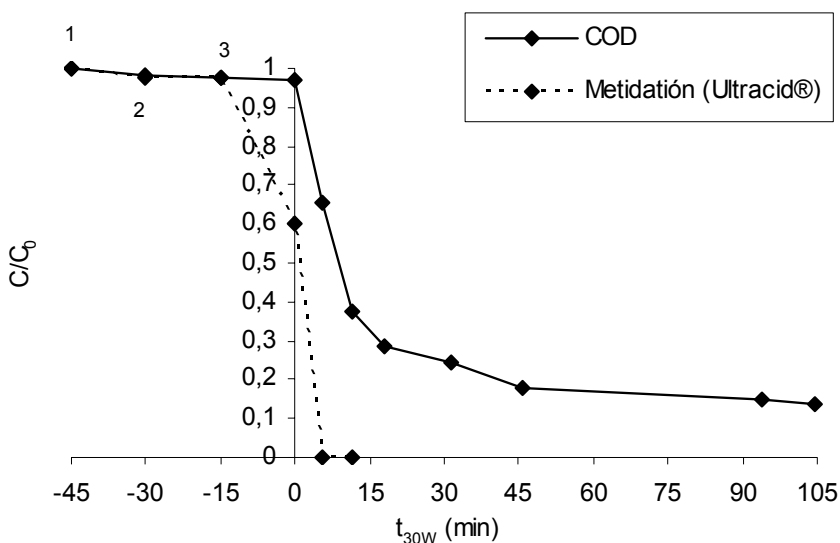


Figura 5.73. Ensayo de Fenton y foto-Fenton en planta piloto de 35 L de una solución de Ultracid® (Metidatión 0.05 g/L).

Durante el proceso de Fenton, no se produce mineralización pero sí degradación del principio activo que desciende un 40%. En la etapa foto-Fenton, se observa un aumento muy acusado en la velocidad de degradación del Metidatión que se elimina completamente en sólo t_{30W} = 6 min. También, se observa una mineralización muy

acusada en los primeros $t_{30W} = 14$ min de tratamiento obteniéndose un descenso del 80% del COD inicial en sólo $t_{30W} = 45$ min de proceso foto-Fenton.

CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO ULTRACID® / METIDATÓN

- La irradiación con dióxido de titanio consigue la eliminación total del Metidatón y la mineralización del plaguicida en los compuestos puro y comercial. La mineralización es mucho más lenta que la eliminación del Metidatón (7 veces en el plaguicida puro y 3 veces en el caso del Ultracid®): se generan intermedios resistentes a la oxidación como ácidos carboxílicos que provocan descensos de pH de 3 unidades.
- Con 0.2 g/L de TiO₂ se consiguen los mejores resultados de fotodegradación del Metidatón a la concentración de principio activo estudiada (0.05 g/L).
- El producto puro se degrada mucho más rápido que el comercial. La completa degradación del Metidatón se consigue en $t_{30W} = 117$ min para el producto comercial y $t_{30W} = 60$ min para el producto puro. La pseudo constante cinética de velocidad es aproximadamente la mitad.
- La mineralización de la formulación comercial Ultracid® es más lenta que la de su principio activo puro.
- En el producto comercial (Ultracid®) se observa la presencia de compuestos volátiles que deben tenerse en cuenta en la interpretación de los análisis.
- Los excipientes presentes en la formulación comercial (tensoactivos, hidrocarburos de cadena corta y acetofenona principalmente, inhiben la degradación fotocatalítica del principio activo ya que compite con él por las especies oxidantes generadas durante el proceso.
- La fotocatalisis es capaz de eliminar tanto el principio activo como los aditivos con carácter tensoactivo presentes en la formulación comercial.
- La molécula de Metidatón se puede considerar dividida en dos partes: una organofosforada que se degrada mucho más rápidamente que el resto del anillo tiadiazólico: Inicialmente se detecta el 100% del fósforo esperado como fosfato y 2/3 del azufre estequiométrico como sulfato. El anillo tiadiazólico, mucho más resistente a la fotodegradación contiene el resto del azufre y todos los átomos de nitrógeno.
- Del N esperado sólo el 12% se detecta como amonio y el 9% como nitrato. El 80% restante no es detectado, probablemente debido a la formación de moléculas nitrogenadas volátiles.
- Los procesos fotocatalíticos estudiados consiguen detoxificar las disoluciones y la detoxificación está directamente relacionada con la eliminación del

Metidación aunque se observa pequeñas toxicidades residuales relacionadas con los aditivos presentes en la formulación comercial y con algunos intermedios generados durante el proceso.

- Una vez se elimina el Metidación de las disoluciones, éstas pasan a ser biodegradables como lo demuestra el test de Zahn-Wellens.
- El tiempo para el acoplamiento de la disolución de plaguicida comercial tratada con TiO_2 más adecuado es $t_{30W} = 150$ minutos.
- El proceso foto-Fenton es mucho más eficiente para la eliminación del Metidación y Ultracid que el TiO_2
- Aunque tanto los procesos Fenton como foto-Fenton degradan el principio activo, en el caso del producto comercial, el proceso foto-Fenton es 3 veces más rápido que el Fenton.
- El proceso Fenton no es capaz de eliminar COD mientras que el proceso foto-Fenton consigue mineralizar el 80% del plaguicida en $t_{30W} = 45$ min.

5.7 COMPARACIONES ENTRE LOS PLAGUICIDAS TRATADOS

Tras presentar los resultados de fotodegradación de cada plaguicida por separado, se considera interesante realizar un análisis detallado comparando todos los resultados obtenidos.

- **Comparación entre plaguicidas puros y comerciales de las pseudo constantes de primer orden (k) obtenidas en los ensayos de fotocatalisis con TiO_2 (0.2 g/L) empleando simulador solar y planta piloto de detoxificación.**

Los datos representados en la figura 5.74, se han obtenido a partir de los ensayos realizados en simulador solar con 0.2 g/L de TiO_2 con los plaguicidas puros y comerciales estudiados anteriormente. Como ya vimos en capítulos anteriores, la degradación del principio activo sigue en todos los casos cinéticas aparentes de primer orden.

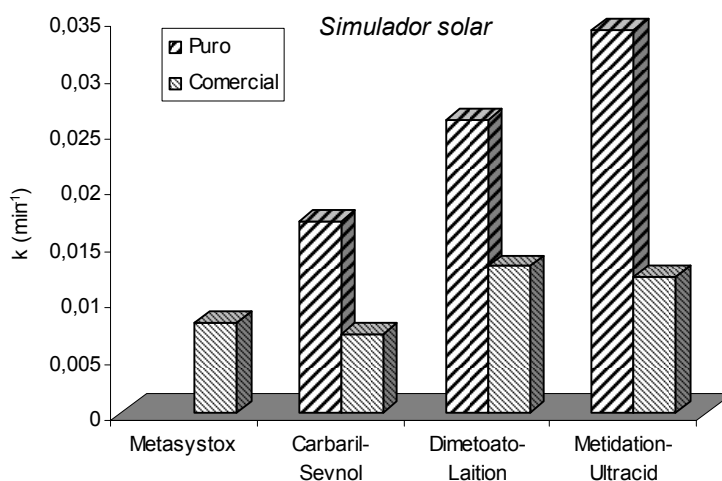


Figura 5.74. Pseudo constante de primer orden determinada a partir de la degradación de diferentes disoluciones con cuatro plaguicidas mediante TiO_2 (0.2 g/L) y empleando un simulador solar.

En la figura 5.74, se han representado las constantes cinéticas, k , de cada plaguicida comercial y su respectivo principio activo, obteniéndose valores de 0.008 min^{-1} para el Metasystox®, 0.007 min^{-1} para el Sevno® y 0.016 min^{-1} para el Carbaril; 0.011 min^{-1}

para el Laition® y 0.026 min^{-1} para el Dimetoato; 0.013 min^{-1} para el Ultracid® y 0.33 min^{-1} para el Metidatión.

Comparando las constantes cinéticas entre plaguicidas puros, se observan valores más altos en los plaguicidas con una parte tiofosforada (Dimetoato y Metidatión), que en el plaguicida de tipo carbamato (Carbaril).

Si se observan las pseudo constantes de los cuatro plaguicidas comerciales, destaca de nuevo el Sevnol® (de tipo carbamato), formado principalmente por Carbaril (85% p/p), como el que menor pseudo constante cinética presenta. Seguidamente, el Metasystox®, es el plaguicida de naturaleza tiofosforada que presenta la pseudo constante más baja. Esto podría deberse a que, a diferencia del Laition® o Ultracid® que poseen un 40% p/v de principio activo, el Metasystox® sólo contiene un 25% p/v de Metil Oxidemetón, siendo el resto aditivos procedentes de la formulación comercial, entre ellos, una elevada proporción de clorobenceno que podrían repercutir negativamente en la reacción de degradación del principio activo (Pera-Titus M. y col. 2004).

Al comparar las constantes cinéticas entre plaguicidas puros y comerciales se observa que la degradación del plaguicida es más rápida (un 50% aprox.) en el primer caso. Esto podría atribuirse a la competencia de los aditivos presentes en las formulaciones comerciales hacia los radicales hidroxilo en la reacción de degradación, lo que se traduce en una pérdida de eficiencia del proceso. Esta hipótesis podría cumplirse en el caso del Ultracid® y Laition®, en los que los principios activos son los responsables del 23% y del 26% del carbono orgánico, respectivamente. Sin embargo, en el caso del Sevnol®, la mayoría del COD se atribuye al Carbaril; por esta razón, el menor valor de su cinética podría deberse a la presencia de compuestos inorgánicos que actúen probablemente como captadores de radicales ("scavengers"). En el caso del Metasystox®/Metil Oxidemetón, la comparación no se ha podido realizar debido a la inestabilidad del Metil Oxidemetón (no disponible en estado puro).

Del mismo modo que en simulador solar, los datos representados en la figura 5.75, se han obtenido a partir de los ensayos realizados en planta piloto de detoxificación con 0.2 g/L de TiO_2 con los plaguicidas puros y comerciales estudiados anteriormente. La degradación del principio activo sigue también en todos los casos una pseudo cinética de primer orden.

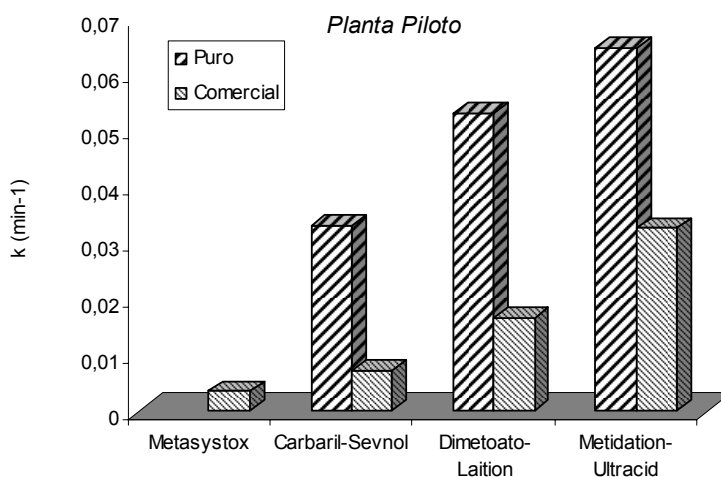


Figura 5.75. Seudo constante de primer orden determinada a partir de la degradación de diferentes disoluciones con cuatro plaguicidas mediante TiO_2 (0.2 g/L) y empleando planta piloto.

En planta piloto, se observan las mismas tendencias que en simulador solar: los plaguicidas puros presentan mayores seudo constantes cinéticas (k) que los comerciales y los principios activos del Sevno® (de tipo carbamato) y Metasystox® (con el mayor porcentaje de aditivos) son los que menor velocidad de degradación poseen. Sin embargo, en planta piloto, las reacciones van más rápidas en general: las seudo constantes cinéticas de los plaguicidas puros son aproximadamente el doble en planta piloto que en simulador. En los plaguicidas comerciales, en cambio, al existir diversos aditivos en cada formulación, la velocidad en planta no es totalmente predecible a partir de los resultados obtenidos en simulador solar.

- **Comparación entre el tiempo (t_{30W}) requerido para la degradación del 100% del principio activo y del 80% del COD inicial en disoluciones de 0.05 g/L de plaguicidas puros y comerciales empleando una planta piloto de detoxificación y 0.2 g/L TiO_2 .**

Los datos representados en las figura 5.76 y 5.77 corresponden al tiempo en t_{30W} (min) necesario para la mineralización del 80% del COD inicial y al requerido para la degradación del 100% del principio activo, de los plaguicidas puros y sus respectivas

formulaciones comerciales. Los datos se han obtenido a partir de los resultados de los capítulos anteriores, en planta piloto de detoxificación solar y 0.2 g/L de TiO_2 .

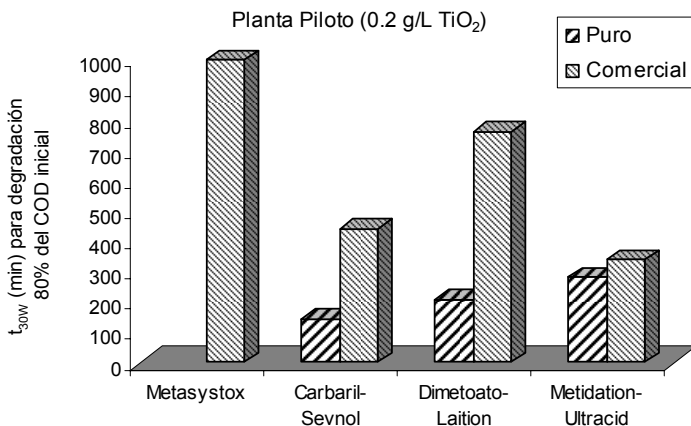


Figura 5.76. Tiempo en t_{30W} (min) necesario para la mineralización del 80% del COD inicial en plaguicidas puros y comerciales en planta piloto (todas las disoluciones con 0.05 g/L de principio activo y 0.2 g/L de TiO_2).

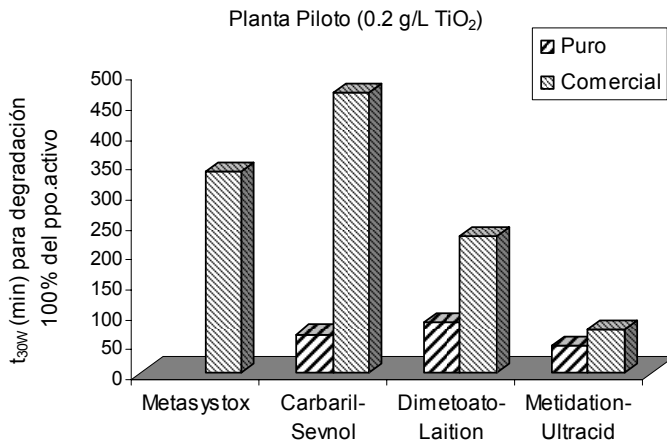


Figura 5.77. Tiempo en t_{30W} (min) necesario para la degradación completa del principio activo en plaguicidas puros y comerciales en planta piloto (todas las disoluciones con 0.05 g/L de principio activo y 0.2 g/L de TiO_2).

Se comprueba que entre plaguicidas puros no existen diferencias significativas en cuanto a la velocidad de degradación ni de mineralización. La eliminación completa del principio activo y su mineralización es mucho más rápida en los plaguicidas puros que en los comerciales, lo que implica un efecto negativo (como ya vimos anteriormente)

respecto a la fotodegradación de los componentes presentes en la formulación comercial.

Como conclusión de este estudio, puede destacarse la importancia de conocer la naturaleza de los aditivos que forman parte de las formulaciones comerciales ya que, como se aprecia en el caso del Sevnol®, a pesar de que únicamente están en un 15% de proporción, su efecto negativo respecto a la fotodegradación del principio activo es muy superior a la observada en los otros plaguicidas comerciales (Laition® y Ultracid®) en los que existe un 60% de aditivos. Esto probablemente pueda deberse a que en el caso del Sevnol® los aditivos son de naturaleza inorgánica, mientras que en el Laition® y Ultracid® aparecen componentes orgánicos en la formulación comercial, acetofenona e hidrocarburos de cadena corta en el Ultracid® y xilenos y ciclohexanona en el Laition®.

Por otro lado, las diferencias entre la velocidad de mineralización del producto puro y el comercial tanto en el caso del Carbaril-Sevnol® como en el Metidatió-Ultracid® son menores que las observadas en la degradación del principio activo. En cambio, estas diferencias se hacen acusadas el caso del Dimetoato-Laition®, lo cual probablemente se deba por una parte a la naturaleza de los aditivos presentes en su composición, y por otra a las características de los intermedios generados en la reacción de degradación tanto del plaguicida como de los aditivos. Estas observaciones nos llevan a remarcar el interés de proponer, como futuras líneas de investigación, un estudio minucioso de la naturaleza de los aditivos presentes en cada formulación comercial y sus rutas de degradación durante el proceso de fotocatalisis, identificando intermedios más relevantes durante el proceso.

- **Comparación entre el tiempo requerido para la degradación del 100% del principio activo y del 80% del COD inicial mediante TiO_2 y foto-Fenton en plaguicidas comerciales empleando una planta piloto de detoxificación.**

A continuación, se representa en las figuras 5.78 y 5.79 el tiempo en t_{30W} (min) necesario para la mineralización del 80% del COD inicial y el requerido para la degradación del 100% del principio activo de los plaguicidas comerciales. Los datos se

han obtenido a partir de los resultados obtenidos en planta piloto de detoxificación solar mediante mediante foto-Fenton y fotocátalisis (con 0.2 g/L de TiO_2).

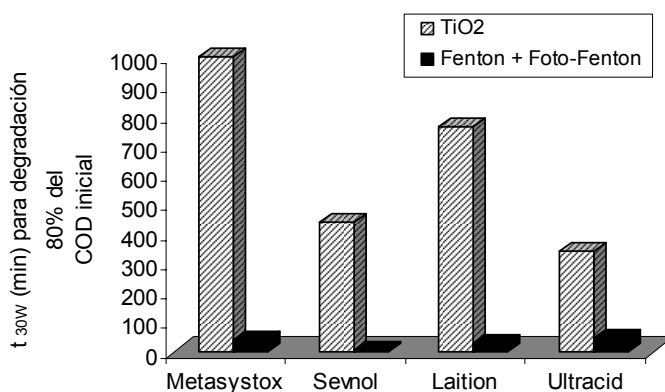


Figura 5.78. Tiempo en t_{30W} (min) necesario para la mineralización del 80% del COD inicial en plaguicidas comerciales mediante TiO_2 (0.2 g/L) y foto-Fenton.

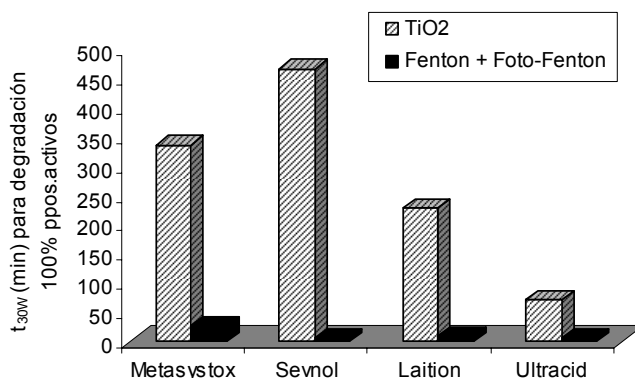


Figura 5.79. Tiempo en t_{30W} (min) necesario para la degradación completa del principio activo en plaguicidas comerciales mediante TiO_2 (0.2 g/L) y foto-Fenton.

Si se observan resultados obtenidos mediante TiO_2 , destaca el Sevnol® (Carbaril) por ser el plaguicida más resistente a la degradación completa de su principio activo (requiere aproximadamente $t_{30W} = 467$ min para su completa degradación) y en cambio, para la mineralización del 80% requiere prácticamente el mismo tiempo ($t_{30W} = 440$ min), lo que significa que la mineralización ocurre simultáneamente a la degradación. Esto probablemente se deba (como ya se ha visto anteriormente) a la elevada pureza del plaguicida comercial (85% p/p Carbaril) y a que los aditivos que

posee (15%) son de naturaleza inorgánica. Además, los subproductos generados en la degradación del Sevnol® son fácilmente degradables como se ha comprobado a lo largo del estudio.

El Metasystox® (Metil-Oxidemetón) es el segundo plaguicida más resistente a su completa degradación ($t_{30W} = 336$ min) y el más resistente a la mineralización ($t_{30W} = 1000$ min para una degradación del 80% de COD inicial). Una explicación de este hecho es que éste es el plaguicida que menor porcentaje de principio activo contiene en el producto comercial (25 % p/v de Metil-Oxidemetón): los aditivos presentes en su formulación (como el clorobenceno detectado mediante cromatografía de Gases-Masas) son muy resistentes a la degradación alargando el tiempo requerido para la mineralización. Queda claro que, cuando el estudio se centra en los productos comerciales existe una gran influencia del resto de componentes que debe ser tenida en cuenta.

Las disoluciones de Ultracid® (Metidatión) mineralizan y su principio activo se degrada muy fácilmente ($t_{30W} = 340$ min y $t_{30W} = 71$ min, respectivamente). Teniendo en cuenta que el producto comercial está formado por un 40% de principio activo, esto implica que los aditivos añadidos a la formulación comercial, hidrocarburos de cadena corta y acetofenona fundamentalmente, son más fácilmente degradables y que los intermedios generados no son tan resistentes como los presentes en otras formulaciones.

El Laition® sigue las mismas tendencias que el Ultracid® aunque es más resistente a la degradación del principio activo y a la mineralización, debido, probablemente a la naturaleza de sus aditivos; xilenos, más difíciles de degradar.

Mediante el proceso foto-Fenton, los valores obtenidos para la degradación del 80% de COD de las disoluciones de los plaguicidas Metasystox®, Sevnol®, Laition® y Ultracid® son respectivamente: t_{30W} (min) = 37, 4, 28 y 45 min. Los obtenidos para la degradación del 100% del principio activo: t_{30W} (min) = 26, 5, 8 y 6 min para el Metasystox®, Sevnol®, Laition® y Ultracid®. A partir de estos resultados, se concluye que no es posible establecer diferencias significativas entre plaguicidas comerciales, en cuanto al tiempo requerido para la mineralización del 80% del COD inicial y para la eliminación completa de los principios activos, puesto que son todos valores muy

bajos. Por otro lado, los tiempos de tratamiento son entre 12 y 30 veces menores que los requiere el tratamiento con TiO_2 . Se concluye que el proceso foto-Fenton es mucho más eficaz para degradar disoluciones que contienen plaguicidas que la fotocatalisis con TiO_2 .

Se manifiesta, por tanto, la ventaja del proceso foto-Fenton frente a la fotocatalisis con TiO_2 para el tratamiento de plaguicidas y el interés de abrir líneas de investigación respecto a la naturaleza de los intermedios generados en los procesos de fotodegradación.

- **Comparación entre plaguicidas comerciales del tiempo en t_{30W} (min) necesario para la detoxificación del 80% de la solución de mediante TiO_2 y empleando una planta piloto de detoxificación**

Para analizar y realizar comparaciones entre la toxicidad (determinada mediante la inhibición de la respirometría) de las disoluciones de plaguicidas tratadas con TiO_2 , se han utilizado los datos obtenidos a partir de las condiciones óptimas en cada plaguicida comercial; esto es 0.2 g/L de TiO_2 en todos los casos excepto en el Sevnol®, en el que se emplean 0.5 g/L de TiO_2 . En la figura 5.80, se representa el tiempo requerido en t_{30W} (min) para alcanzar una detoxificación del 80% de cada plaguicida.

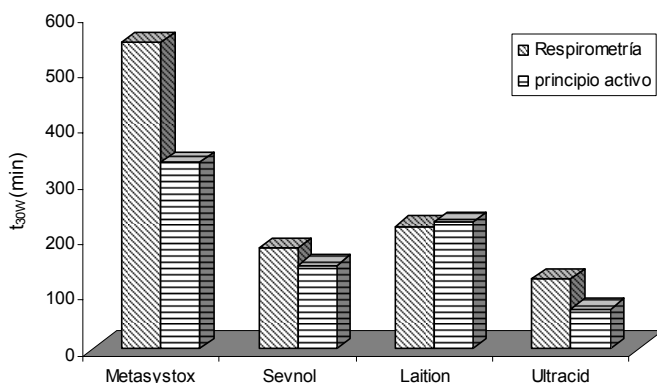


Figura 5.80. Tiempo en t_{30W} (min) necesario para la detoxificación del 80% en plaguicidas comerciales (empleando la respirometría) y para eliminar por completo el principio activo, empleando la fotocatalisis con TiO_2 (en condiciones óptimas).

El Metasystox® es el plaguicida que mayor tiempo requiere para su detoxificación, aproximadamente $t_{30W} = 550$ min: la completa degradación del principio activo se produce en $t_{30W} = 336$ min. Es el plaguicida que presenta mayor diferencia de tiempos requeridos para eliminación de principio activo y para su detoxificación. Esto se justifica por una parte, porque es el compuesto con menor porcentaje de principio activo (25% p/v) y por otra, porque los intermedios formados en la reacción (compuestos organoclorados detectados mediante cromatografía de gases-masas) y procedentes de la oxidación de aditivos, son resistentes a la degradación y los responsables de la toxicidad residual.

El Sevnol®, en sus condiciones óptimas, requiere mucho menos tiempo de tratamiento que el Metasystox® para la detoxificación del 80% ($t_{30W} = 180$ min): la degradación completa del Carbaril se produce en $t_{30W} = 150$ min y la mineralización del 80% del COD inicial en $t_{30W} = 222$ min (figura 5.44). Por tanto, los intermedios formados en el proceso de degradación, no presentan una toxicidad significativa: la detoxificación va ligada a la eliminación del principio activo.

El Ultracid® es el plaguicida comercial que menor tiempo requiere para la detoxificación del 80% ($t_{30W} = 125$ min). También es el plaguicida que menor tiempo necesita para degradar por completo el principio activo ($t_{30W} = 71$ min), lo que pone de manifiesto la relación existente entre toxicidad mediante inhibición de la respirometría y presencia de plaguicida: eliminado el principio activo, los intermedios formados no parece que presentan toxicidad significativa, a pesar de que este plaguicida contiene el 40% p/v de pureza y el 60% restante, aditivos que forman parte de la formulación comercial: hidrocarburos y acetofenona principalmente.

El Laition® a pesar de que presenta el mismo porcentaje de principio activo que el Ultracid® (40% p/v), requiere mayor tiempo para la detoxificación ($t_{30W} = 220$ min), lo cual está en consonancia con el tiempo que requiere para la degradación completa del Dimetoato ($t_{30W} = 228$ min) y la mineralización del 80% de COD en la formulación comercial ($t_{30W} = 762$ min), mayores que en el caso del Ultracid®, ya que, como se vio anteriormente, los aditivos de su formulación comercial son más resistentes a la degradación que los del Ultracid®, a pesar de estar en la misma proporción.

En general, se aprecia una relación directa entre la eliminación del principio activo y detoxificación de las disoluciones aunque la presencia en las formulaciones comerciales de excipientes con carácter tóxico hace necesario realizar ensayos de toxicidad en cada caso y no puede predecirse únicamente a partir de los datos de seguimiento del plaguicida.

- **Comparación entre plaguicidas comerciales del tiempo en t_{30W} (min) establecido como el más adecuado para el acoplamiento de las diferentes disoluciones a un proceso biológico posterior, a partir de todos los ensayos realizados.**

En la figura 5.81, se ha representado el tiempo de tratamiento necesario en t_{30W} (min) de los plaguicidas comerciales estudiados anteriormente, en el que:

- se ha obtenido una detoxificación del 80% de la disolución (inhibición de la respirometría),
- se consigue la degradación completa del principio activo,
- se alcanza un valor de relación DBO_5/DQO igual a 0.4,
- se obtiene un valor de EOM estable
- y finalmente, a partir de todos los ensayos realizados en cada plaguicida, el tiempo que se ha considerado que sería interesante el acople de las distintas disoluciones tratadas a un proceso biológico convencional (t_{30W} (min) estimado).

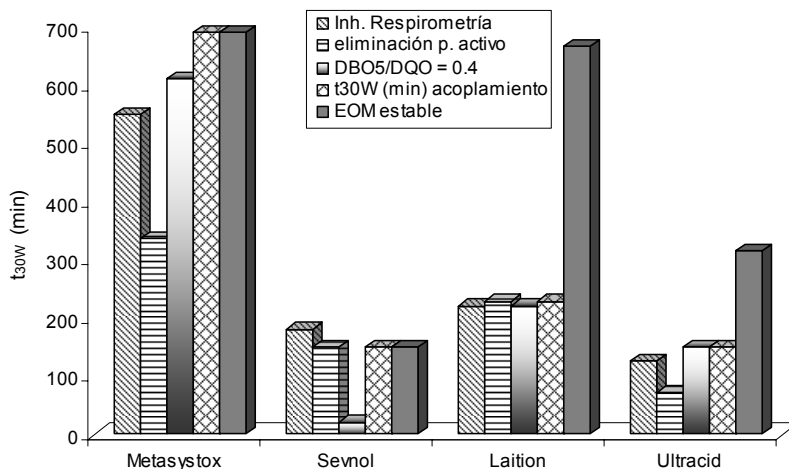


Figura 5.81. Tiempo en t_{30W} (min) necesario para obtener el 80% de detoxificación (inh. Respirom), eliminación del principio activo, un valor de $DBO_5/DQO = 0.4$, valor de EOM estable, tiempo estimado de acoplamiento en plaguicidas comerciales mediante fotocatalisis con TiO_2 en condiciones óptimas.

En general, los datos de biodegradabilidad obtenidos con el parámetro DBO_5/DQO guardan relación con la toxicidad obtenida mediante respirometría, aunque se aprecian diferencias que indican la necesidad de realizar estudios de biodegradabilidad que complementen a los de toxicidad para determinar puntos de acoplamiento.

El Metasystox® es el plaguicida con menor porcentaje de principio activo (25% p/v) y el que mayor tiempo de tratamiento requiere para obtener un valor de 0.4 en la relación DBO_5/DQO ($t_{30W} = 612$ min); la degradación del principio activo se alcanza en $t_{30W} = 336$ min, formándose intermedios tóxicos como compuestos organoclorados procedentes de la degradación de los aditivos que pueden impedir el aumento de la biodegradabilidad de la solución. Por ello, se realizaron diversos ensayos de biodegradabilidad observándose que, a partir de la degradación completa de estos compuestos ($t_{30W} = 498$ min), la relación DBO_5/DQO empieza a ascender (figura 5.13) alcanzando un máximo y estabilizándose en un valor de 0.5 a $t_{30W} = 692$ min. A partir de este momento, también se estabiliza el EOM. Por todo esto, se considera $t_{30W} = 692$ min como el tiempo de acoplamiento más adecuado para disoluciones que contienen Metasystox®, resultando ser el plaguicida más refractario a la degradación y más complicado de tratar en un proceso acoplado.

En cambio, el Sevnol® es el plaguicida que menor tiempo requiere $t_{30W} = 20$ (min) para obtener una relación DBO_5/DQO de 0.4: pese a que la degradación completa del Carbaril se conseguía en $t_{30W} = 150$ (min), como vimos anteriormente, la detoxificación del 80% del plaguicida se alcanza en $t_{30W} = 180$ (min). Esto significa que la oxidación del Sevnol® (en condiciones óptimas de tratamiento) va ligada desde los primeros minutos de tratamiento a un aumento de la biodegradabilidad y un descenso en la toxicidad: la DBO_5 experimenta un rápido incremento desde los primeros minutos de tratamiento, así como la relación DBO_5/DQO , continuamente ascendente, alcanza su máximo en $t_{30W} = 150$ min con un valor elevado de 0.9 (figura 5.61). El valor de EOM se estabiliza también a este tiempo. Por todo ello, se considera $t_{30W} = 150$ min como el mejor momento para un acoplamiento de la solución tratada a un proceso biológico (ya que, además la solución ya no presenta toxicidad para los fangos activos de una EDAR).

En las disoluciones de Ultracid® se requieren $t_{30W} = 150$ min para que la solución se considere biodegradable; a este tiempo ya se ha eliminado por completo el principio activo (degradado totalmente en $t_{30W} = 71$ min), la solución no es tóxica (detoxificada en $t_{30W} = 125$ min), la relación DBO_5/DQO alcanza el valor de 0.4 y en el test de Zahn-Wellens se observa que la solución es biodegradable. Por tanto, se estima que el mejor tiempo para una acople con un biológico es $t_{30W} = 150$ min.

En el caso del Laition®, pese a tener la misma proporción de principio activo que el Ultracid®, la biodegradabilidad se alcanza más tarde; en tiempos similares entorno a $t_{30W} = 220-228$ min, se elimina el Dimetoato, la disolución se detoxifica el 80% y se obtiene un valor de DBO_5/DQO de 0.4. Esta diferencia con el Ultracid® se debe, como ya se ha discutido en apartados anteriores, a la presencia en la formulación comercial de compuestos más resistentes a la degradación. Entorno a $t_{30W} = 228$ min, se estabiliza la DBO_{st} , el valor de DBO_5/DQO permanece en 0.5 y el test de Zahn-Wellens considera que las muestras tratadas a partir de $t_{30W} = 160$ y 246 min ya son biodegradables. Por tanto, se concluye que el tiempo de tratamiento más adecuado para un acople con un proceso biológico posterior es de $t_{30W} = 228$ min.

- **Comparación entre plaguicidas comerciales del tiempo requerido para eliminar por completo, mediante fotocatalisis con TiO₂, los compuestos con carácter tensoactivo.**

En la tabla 5.40, se muestran los resultados de tensión superficial (τ) obtenidos a partir de los ensayos realizados en planta piloto en las mejores condiciones de proceso para cada plaguicida comercial: 0.2 g/L de TiO₂ para el Laition®, Ultracid® y Metasystox® y 0.5 g/L de TiO₂ para el Sevnol®.

Plaguicida	Valor inicial τ (mN/m)	($\tau = 72$ mN/m) t_{30W} (min)
Ultracid®	44 mN/m	117 min
Sevnol®	58 mN/m	40 min
Laition®	66 mN/m	585 min
Metasystox®	40 mN/m	750 min

Tabla 5.40 Tensión superficial (τ) determinada para disoluciones de plaguicidas comerciales antes del tratamiento y tiempo en t_{30W} (min) necesario para alcanzar la tensión superficial del agua destilada (72 mN/m).

El Sevnol® es el plaguicida que menor tiempo requiere para degradar por completo los compuestos de carácter tensoactivo. Este comportamiento es lógico ya que es el plaguicida que contiene el menor porcentaje de aditivos (15%), siendo éstos de carácter inorgánico.

Ultracid® y Laition® presentan la misma concentración de excipientes, un 60%, sin embargo, el Laition® necesita mucho más tiempo para alcanzar la tensión superficial del agua destilada, siendo, por tanto, los compuestos con carácter tensoactivo del Laition® mucho más abundantes y más difíciles de degradar que los del Ultracid®.

De entre todos los plaguicidas estudiados, las disoluciones de Metasystox® son las que mayor tiempo requieren para la degradación completa de estos compuestos, lógico, teniendo en cuenta que presenta un (75% p/v) de excipientes, con lo que es normal que sea el que más tiempo necesita.

5.8 MEZCLA DE PLAGUICIDAS (METASYSTOX®, ULTRACID®, SEVNOL®, LAITION®)

• ENSAYOS PRELIMINARES EN LABORATORIO

❖ Controles: ensayos de fotólisis, hidrólisis y comprobación de la presencia de compuestos volátiles

La mezcla tratada contenía los compuestos comerciales estudiados anteriormente (Metasystox®, Ultracid®, Sevnol®, Laition®). Las disoluciones se prepararon con 0.05 g/L del principio activo de cada uno de ellos teniendo en cuenta su pureza.

El estudio del comportamiento de la mezcla de plaguicidas a pH neutro resulta interesante para observar posibles interacciones entre ellos con el fin de aproximarse de manera más real a la situación que puede encontrarse en el medio ambiente. Los ensayos a pH ácido sirven de control para los tratamientos foto-Fenton, en los que se requiere que el pH esté entre 2.7 y 2.9.

Por ello, se realizaron controles con la mezcla de los plaguicidas comerciales: ensayos de fotólisis (a pH ácido, 2.8 y propio de la disolución, 5.2), ensayos en la oscuridad de hidrólisis (a pH ácido, básico y propio de la disolución) (apartado 4.5). Se tomaron muestras a diferentes tiempos que se analizaron mediante HPLC para determinar el descenso en la concentración de principio activo.

Como ya se vio en capítulos anteriores en los que se muestra el estudio de los plaguicidas por separado, todas las formulaciones comerciales estudiadas (a excepción del Sevnol®) poseen compuestos orgánicos volátiles. Para comprobar el porcentaje de los mismos, se midió el descenso en el COD inicial de la mezcla de los cuatro plaguicidas tras permanecer en oscuridad y bajo agitación mecánica durante 24 horas (apartado 4.5).

Los resultados de estos ensayos se exponen en las tablas 5.41, 5.42, 5.43.

Ensayo de fotólisis		
pH	Concentración de principio activo (mg/L)	
	t = 0 h	t = 5 h
5.2	Dimetoato = 51	Dimetoato = 50
	Carbaril = 49	Carbaril = 48
	Metidación = 50	Metidación = 50
	Metil Oxidemetón = 51	Metil Oxidemetón = 0
2.8	Dimetoato = 51	Dimetoato = 51
	Carbaril = 49	Carbaril = 49
	Metidación = 50	Metidación = 49
	Metil Oxidemetón = 51	Metil Oxidemetón = 0

Tabla 5.41. Concentración de cada principio activo (HPLC) tras el ensayo de fotólisis de la Mezcla de los plaguicidas comerciales a diferentes pH.

El resultado del ensayo de fotólisis (tabla 5.41) indica que ningún plaguicida sufre fotólisis durante el ensayo, salvo el Metil Oxidemetón que, si bien por sí solo no experimentaba fotólisis a ningún pH (tabla 5.7), al encontrarse en disolución con los otros tres plaguicidas desaparece de la disolución.

Ensayo de hidrólisis					
pH	Concentración de principio activo (mg/L)				
	t = 0 días	t = 1 día	t = 2 días	t = 3 días	t = 7 días
2.8	Dimetoato = 51	Dimetoato = 51	Dimetoato = 51	Dimetoato = 51	Dimetoato = 51
	Carbaril = 49	Carbaril = 49	Carbaril = 49	Carbaril = 49	Carbaril = 49
	Metidación = 50	Metidación = 50	Metidación = 50	Metidación = 50	Metidación = 50
	Metil Oxidemet.= 51	Metil Oxidemet.= 0	Metil Oxidemet.= 0	Metil Oxidemet.= 0	Metil Oxidemet.= 0
	Dimetoato = 51	Dimetoato = 51	Dimetoato = 51	Dimetoato = 51	Dimetoato = 51
5.2	Dimetoato = 51	Dimetoato = 51	Dimetoato = 51	Dimetoato = 51	Dimetoato = 51
	Carbaril = 49	Carbaril = 49	Carbaril = 49	Carbaril = 49	Carbaril = 49
	Metidación = 50	Metidación = 50	Metidación = 50	Metidación = 50	Metidación = 50
	Metil Oxidemet.= 51	Metil Oxidemet.= 0	Metil Oxidemet.= 0	Metil Oxidemet.= 0	Metil Oxidemet.= 0
	Dimetoato = 51	Dimetoato = 51	Dimetoato = 51	Dimetoato = 51	Dimetoato = 51
9.5	Dimetoato = 51	Dimetoato = 51	Dimetoato = 51	Dimetoato = 51	Dimetoato = 51
	Carbaril = 49	Carbaril = 21	Carbaril = 17	Carbaril = 10	Carbaril = 8
	Metidación = 50	Metidación = 50	Metidación = 50	Metidación = 50	Metidación = 50
	Metil Oxidemet.= 51	Metil Oxidemet.= 0	Metil Oxidemet.= 0	Metil Oxidemet.= 0	Metil Oxidemet.= 0
	Dimetoato = 51	Dimetoato = 51	Dimetoato = 51	Dimetoato = 51	Dimetoato = 51

Tabla 5.42. Concentración de cada principio activo (HPLC) tras el ensayo de hidrólisis de la Mezcla de los plaguicidas comerciales a diferentes pH.

Los datos de la tabla 5.42 muestran que el Dimetoato y el Metidación no sufren hidrólisis a ningún pH ensayado. El Metil Oxidemetón, nuevamente, desaparece en tan

sólo un día (a los tres pH ensayados) y el Carbaril se degrada lentamente a pH básico (como ya se observó cuando se encontraba sólo en disolución).

Comprobación de la presencia de sustancias volátiles			
pH	COD (mg/L) Mezcla plaguicidas comerciales		
	t = 0 h	t = 24 h	Descenso (%)
5.2 (propio disolución)	180	114.48	36.4 %

Tabla 5.43. Resultados de COD de la disolución de Mezcla de plaguicidas para comprobar la posible presencia de compuestos volátiles.

Teniendo en cuenta que el COD inicial de la mezcla es de 180 mg/L, de los cuales sólo el 40% corresponde al COD aportado por los principios activos y el resto procede de los aditivos y excipientes que se añaden en la formulación comercial, se observa que tras 24 h de agitación en oscuridad, se produce un descenso del 36.4% en el COD debido a los compuestos volátiles en disolución.

• ESTUDIO DE LA FOTODEGRADACIÓN SOLAR MEDIANTE FOTO-FENTON DE LA MEZCLA DE PLAGUICIDAS COMERCIALES EN PLANTA PILOTO DE 35 L

- ❖ **Seguimiento del principio activo (HPLC) de cada formulación comercial (Metil Oxidemetón, Dimetoato, Metidatió, Carbaril) y de la mineralización de la mezcla de los plaguicidas comerciales (COD).**

Se prepararon 35 L de una disolución de Mezcla de plaguicidas comerciales con una concentración inicial 0.05 g/L de cada principio activo. Los ensayos se realizaron conforme al apartado 4.5. Los puntos señalados en la figura 5.82 como 1, 2 y 3 corresponden a la adición de H_2SO_4 para el ajuste del pH entorno a 2.8 (pH óptimo para el proceso Fenton y foto-Fenton), a la adición del catalizador (20 mg/L de Fe^{2+}) y a la adición de H_2O_2 respectivamente. A partir del punto 3, hasta que el fotorreactor se ilumina tiene lugar la etapa de Fenton. Desde este momento ($t_{30W} = 0$ min), empieza el proceso foto-Fenton.

Durante toda la reacción, se añadió continuamente peróxido de hidrógeno en el reactor peróxido para mantener su concentración entre 200 mg/L y 500 mg/L. Desde el

inicio del ensayo (en Fenton) se tomaron muestras cada 15 minutos que se analizaron mediante HPLC (para seguir el descenso de cada principio activo) y mediante COD (para determinar el grado de mineralización alcanzado en la mezcla). Se realizaron valoraciones de H_2O_2 y de Fe^{2+} (apartado 4.4).

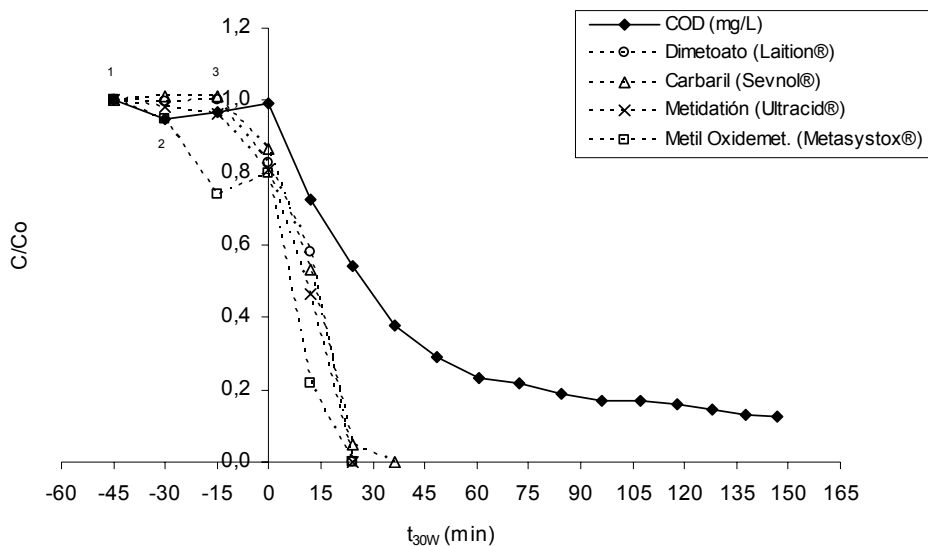


Figura 5.82. Fotodegradación mediante proceso Fenton y foto-Fenton de una disolución Mezcla de plaguicidas comerciales en planta piloto de 35 L: concentración relativa de Dimetoato, Carbaril, Metidación, Metil Oxidemetón y COD representado frente a t_{30W} (min).

La figura 5.82 muestra la concentración relativa de COD de la mezcla de los cuatro plaguicidas comerciales y la concentración relativa de cada principio activo frente al tiempo, expresado en minutos (en la etapa de Fenton) y expresado en t_{30W} (min) a partir de la etapa de iluminación que empieza en $t_{30W} = 0$ min (etapa de foto-Fenton). Los datos indican que se produce una ligera degradación de los principios activos en oscuridad (durante la reacción Fenton) mientras que el COD no sufre cambios apreciables. A partir del momento en que la disolución se ilumina, se requieren tan sólo $t_{30W} = 36$ min para eliminar por completo todos los principios activos. Los plaguicidas organotiofosforados se degradan con mayor rapidez que el Carbaril (de tipo carbamato), probablemente (como ya se comentó en su capítulo) debido a que la parte fosfoéster de estas moléculas se oxida fácilmente (Burrows H.D. y col. 2002, Konstantinou I.K. y col. 2003, Evgenidou E. y col. 2005). Sin embargo, a diferencia de la rápida eliminación de los principios activos, el descenso en el COD es menos

acusado; en $t_{30W} = 36$ min, cuando apenas quedan restos de las moléculas iniciales, se obtiene un descenso del COD inicial del 62%. El 80% de degradación del COD se alcanza en $t_{30W} = 80$ min. Esta menor eficiencia del proceso para mineralizar podría deberse a la formación de intermedios más resistentes durante el tratamiento foto-Fenton o a la presencia de compuestos orgánicos en las distintas formulaciones comerciales de la mezcla que, como se vio anteriormente, constituyen aproximadamente el 60% del COD inicial, y que afectan negativamente al proceso fotoquímico.

❖ Seguimiento de intermedios por cromatografía de Gases – Masas

Los análisis de GC-MS realizados en capítulos anteriores revelan que, en el caso del Metasystox® se detectaron cantidades considerables de clorobenceno, en el Ultracid® el aditivo más importante encontrado fue la acetofenona y en el Laition® se detectaron cantidades elevadas de xileno y ciclohexanona. En el estudio de los plaguicidas individuales se vio que la presencia de estos aditivos afecta negativamente al proceso fotoquímico. Por ello, se analizaron mediante (GC-MS) las muestras tomadas a diferentes tiempos con el fin de determinar la composición de las fracciones orgánicas formadas como productos de la fotodegradación. Aunque la complejidad de las muestras no permitió detallar el mecanismo de degradación química, sí se pudieron detectar tendencias claras. A $t_{30W} = 8$ min, se había eliminado la mayoría de los aditivos: el 60% de clorobenceno, el 50% de xileno, 55% de acetofenona y el 30% de ciclohexanona. Se detectaron compuestos fosforados de bajo peso molecular, probablemente debido a la rápida oxidación de la fracción fosfotioéster del Metil Oxidemetón, Metidatión y del Dimetoato; el naftol e hidronaftol detectados se formaron por la degradación del Carbaril. Coincidiendo con la completa eliminación de los plaguicidas ($t_{30W} = 36$ min), se observaron pequeñas cantidades de ciclohexanona y acetofenona, así como fragmentos fosforados, fragmentos aromáticos oxidados y la parte heterocíclica del Metidatión. No obstante, la mayoría de compuestos orgánicos detectados fueron aldehídos, cetonas y compuestos nitrogenados de bajo peso molecular.

❖ Seguimiento del pH, la conductividad y de la tensión superficial

Se determinó el pH de las muestras tratadas destacando un descenso del valor inicial de 2.8 hasta 2.4, probablemente debido (como se vio en análisis de Gases-Masas) a la formación de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular.

Se determinó también la conductividad de las muestras (figura 5.83), apreciándose un incremento desde valores iniciales de 0.87 mS/cm hasta 1.86 mS/cm al final del tratamiento: durante el proceso se forman especies iónicas responsables de este aumento de la conductividad, entre ellas, a $t_{30W} = 36$ min (cuando se eliminan por completo los plaguicidas), se han detectado grupos amonio y nitrato (10% y 35% respectivamente del nitrógeno contenido inicialmente en los plaguicidas). Sin embargo, medidas complementarias de Ntotal por el método de la quimiluminiscencia, muestran una pérdida del 20% del nitrógeno como compuestos nitrogenados volátiles.

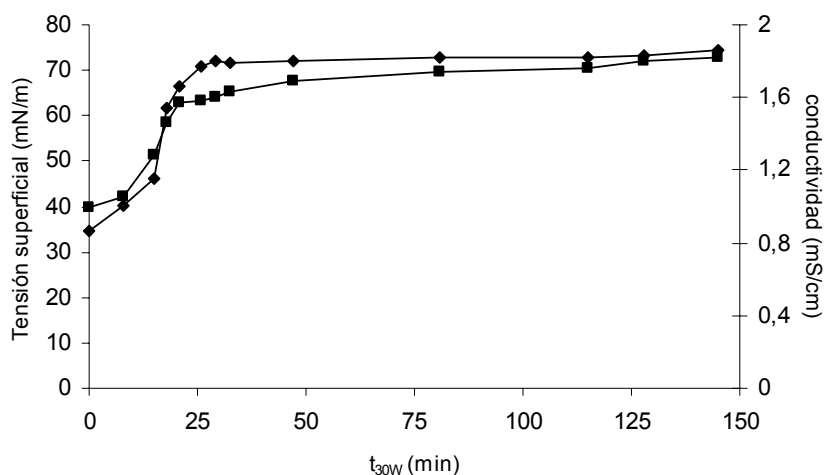


Figura 5.83. Variación de la conductividad y la tensión superficial frente a t_{30W} (min) de las muestras tratadas mediante foto-Fenton de una solución Mezcla de plaguicidas comerciales.

Por último, se midió la tensión superficial de las distintas muestras tomadas. Este parámetro permite determinar la presencia de especies hidrofóbicas en solución como tensoactivos o disolventes orgánicos; compuestos habituales en las formulaciones comerciales de plaguicidas ya que, entre otras funciones, facilitan la solubilidad de la materia activa. Como se observa en la figura 5.83, la tensión superficial inicial de la

mezcla de plaguicidas antes del tratamiento es de 39 mN/m y se incrementa hasta alcanzar valores propios del agua destilada (72 mN/m); el mayor incremento se experimenta antes de $t_{30W} = 50$ min, momento a partir del cual ya permanece más o menos estable hasta el final. Esta variación coincide nuevamente con la oxidación de los fragmentos orgánicos no polares para formar especies altamente hidrofílicas tales como aldehídos o ácidos carboxílicos.

❖ Seguimiento de la DQO, EOM y COS durante el tratamiento

Con objeto de estudiar la eficiencia del proceso foto-Fenton en términos de oxidación, se determinó la variación de la DQO durante el experimento. Como se observa en la figura 5.84, el descenso tan acusado de este parámetro durante el tratamiento, muestra la gran eficiencia del proceso foto-Fenton el cual, como ya se demostró en los análisis de Gases Masas realizados, oxida considerablemente la materia orgánica en disolución.

Esta eficiencia del proceso se observa con mayor claridad al calcular el EOC (Estado de Oxidación del Carbono), parámetro que se calcula con la ecuación 5.1, en la que es importante destacar que se tiene en cuenta el CO_2 que se mineraliza de la solución, e indica la eficiencia del proceso en términos de oxidación. Los datos de la figura 5.84 muestran que, partiendo de un valor inicial bajo de EOC = -0.7, se incrementa hasta alcanzar un valor de EOC = +2.2 en tan sólo $t_{30W} = 32$ min. A partir de este momento, el EOC aumenta con mayor lentitud (conforme al descenso paulatino de la DQO, ya que la materia orgánica en disolución está muy oxidada) hasta un EOC = +3.4 al final del tratamiento ($t_{30W} = 130$ min).

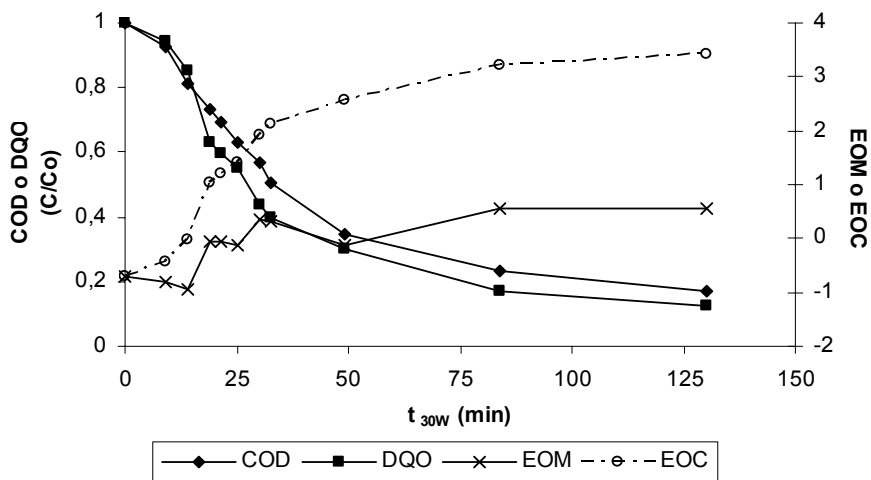


Figura 5.84. Fotodegradación química (foto-Fenton) de una disolución Mezcla de plaguicidas comerciales. Eje Y izquierdo, en unidades relativas, COD y DQO. Eje Y derecho, EOM y EOC.

Se calculó también el EOM (estado de oxidación media) que, como se ha comentado, indica variaciones en la composición de la disolución que podrían traducirse en cambios en la biodegradabilidad/toxicidad del efluente (Sarria V. y col., 2003). Este parámetro se calcula con la ecuación 5.1-2; similar a la empleada para el cálculo del EOC pero con la diferencia de que, en este caso, el COD es el carbono orgánico disuelto de cada muestra, con lo que en el cálculo sólo se tiene en cuenta la materia orgánica que permanece en disolución. Por tanto, el EOM indica variaciones en la composición de la materia orgánica disuelta en vez de la eficiencia del proceso de oxidación. La figura 5.84 indica que los mayores cambios en el EOM se experimentan en los primeros $t_{30W} = 35$ min, coincidiendo con la eliminación de los principios activos; a partir de este momento, este parámetro no experimenta cambios considerables, con lo que tiempos de tratamiento más largos no producen cambios importantes en la composición de la materia orgánica en disolución y previsiblemente no mejorarán la biodegradabilidad de la mezcla.

❖ Ensayos biológicos

Demostrada la eficiencia del proceso foto-Fenton para eliminar los principios activos y su capacidad para oxidar la materia orgánica de la disolución (descenso del COD y DQO y aumento del EOC y EOM), debía comprobarse si ello se traducía en una

disminución de la toxicidad y un aumento de la biodegradabilidad de la mezcla que permitiera el acoplamiento de este proceso (como pre-tratamiento) a un tratamiento biológico posterior.

Se realizaron, por tanto, ensayos de toxicidad y biodegradabilidad de las muestras tratadas. Se emplearon varias técnicas tanto para los ensayos de toxicidad como para los de biodegradabilidad, con objeto de establecer diferencias y semejanzas entre ellas a partir de la interpretación de los resultados, y todo ello con el fin de encontrar el tiempo de tratamiento más adecuado para el acoplamiento de la solución tratada con un tratamiento biológico posterior.

Ensayos de toxicidad

Los ensayos de toxicidad se realizaron empleando tres técnicas diferentes (apartado 4.4): la inhibición de fangos activos (respirometría), la inhibición de la DBO₅ y la inhibición de la *Vibrio fisheri*.

- Ensayos de respirometría

Los ensayos de inhibición de la OUR empleando fangos activos, son ensayos de toxicidad aguda (métodos a corto plazo), en los que la muestra ensayada permanece poco tiempo en contacto con los microorganismos, con lo que no tienen tiempo a aclimatarse a este tipo de contaminante. Una mayor inhibición (o descenso de la OUR) se traduce en una mayor toxicidad de la muestra.

Se realizaron ensayos de respirometría sobre las muestras tratadas a distintos tiempos durante el proceso foto-Fenton (figura 5.85).

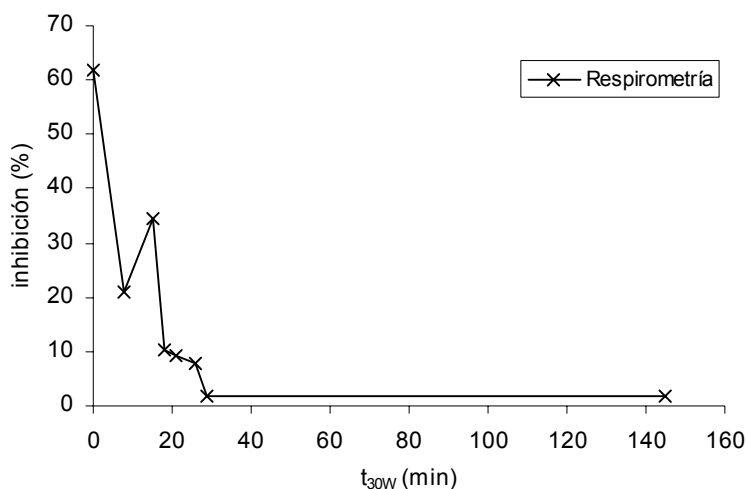


Figura 5.85. Valores de inhibición obtenidos mediante respirometría para una solución de Mezcla de plaguicidas comerciales después de un proceso foto-Fenton.

La muestra no tratada presenta una inhibición inicial mayor del 60%, lo que implica un efecto negativo en la actividad de los microorganismos presentes en los fangos activos de un reactor biológico convencional. Sin embargo, esta toxicidad disminuye con el proceso foto-Fenton llegando a su completa eliminación en las muestras tomadas entre $t_{30W} = 20-30$ min. La detoxificación completa de las muestras coincide con la degradación total de los principios activos, lo indica que la toxicidad de la mezcla podría atribuirse principalmente a la presencia de estos compuestos, mientras que los productos generados en su oxidación (intermedios de reacción) no afectan negativamente a los microorganismos de los fangos activos. Los análisis químicos realizados anteriormente mediante cromatografía de Gases-Masas indicaron la rápida degradación de las estructuras susceptibles de presentar toxicidad (rotura de fragmentos que contienen fósforo, oxidación de los grupos carbamato y una importante degradación de los grupos clorados); tampoco se observaron intermedios potencialmente tóxicos. Además, aunque no se ha demostrado la toxicidad de algunos aditivos (como los disolventes organoclorados) éstos también han sido eliminados con el proceso de oxidación.

- Ensayos de inhibición de la DBO₅

Aunque la inhibición de la OUR es un parámetro que permite estimar la toxicidad aguda de los efluentes en fangos activos, no detecta el efecto de la toxicidad a medio plazo que algunos compuestos tóxicos puede provocar en los microorganismos, ya que están expuestos durante un corto periodo de tiempo al contaminante. Por ello, se realizaron ensayos de inhibición de la DBO₅ con las muestras tratadas a diferentes tiempos. En este método se emplea una mezcla muy biodegradable de glucosa/glutamato en presencia de la muestra-contaminante a estudiar (apartado 4.4). Los datos obtenidos del ensayo se representan en la figura 5.86 e indican una toxicidad inicial muy elevada (aprox. 90%) de la muestra sin tratar. Esta toxicidad disminuye considerablemente en poco tiempo de tratamiento de forma que, a partir de $t_{30W} = 20$ min, las muestras analizadas no sólo no manifiestan toxicidad sino que presentan valores negativos de inhibición (estimulación) hasta el final del tratamiento: esta estimulación se debe a que, para calcular la inhibición de la DBO₅ se emplea como blanco un ensayo en el que la glucosa/glutamato son la única fuente de Carbono. Por tanto, la estimulación puede atribuirse a que la materia orgánica en disolución de las muestras tratadas presenta una rápida biodegradabilidad que a partir de $t_{30W} = 30-40$ min es la responsable de esta DBO₅ extra.

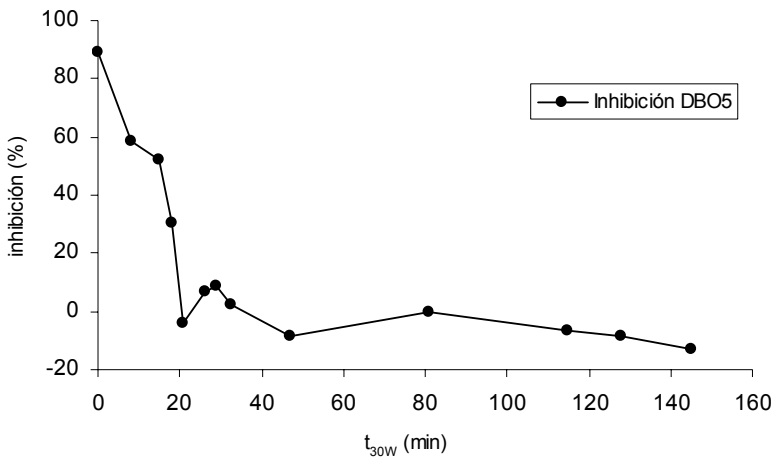


Figura 5.86 Valores de inhibición obtenidos mediante DBO₅ para una solución de Mezcla de plaguicidas comerciales después de un proceso foto-Fenton.

○ Ensayos de inhibición de la luminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri*

Con el fin de establecer comparaciones con los métodos anteriores, se realizaron ensayos de inhibición de la luminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri* con las mismas muestras tomadas durante el tratamiento. Como se observa en la figura 5.87, la muestra sin tratar presenta una toxicidad muy elevada (100%) que disminuye muy lentamente, siendo aún considerable al final del tratamiento (20%). Esto se debe a la gran sensibilidad del método y puede atribuirse a la naturaleza del microorganismo (*V. fischeri*) que se emplea para la evaluación de la toxicidad.

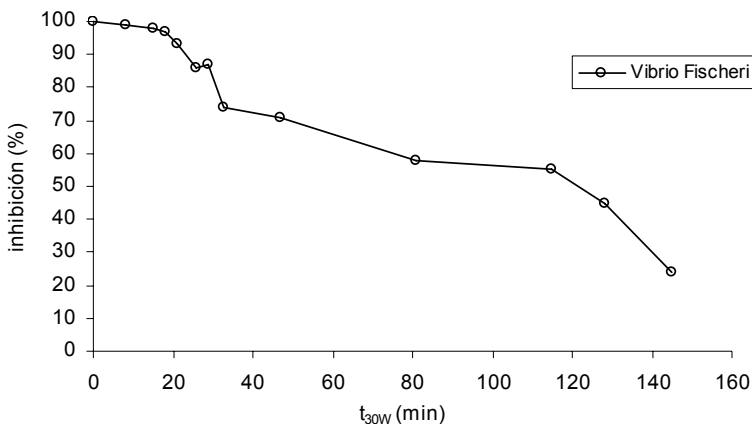


Figura 5.87. Valores de inhibición obtenidos mediante inhibición de la luminiscencia de la *Vibrio fischeri* para una solución de Mezcla de plaguicidas comerciales después de un proceso foto-Fenton.

Al comparar los tres métodos empleados para determinar la toxicidad (figura 5.88), se observa claramente la elevada sensibilidad de la bacteria *Vibrio fischeri* frente a los fangos activos los cuales, al estar formados por diferentes microorganismos presentes en los reactores biológicos de las plantas de tratamiento (EDAR), han sufrido adaptaciones anteriores ante el efecto de otros contaminantes.

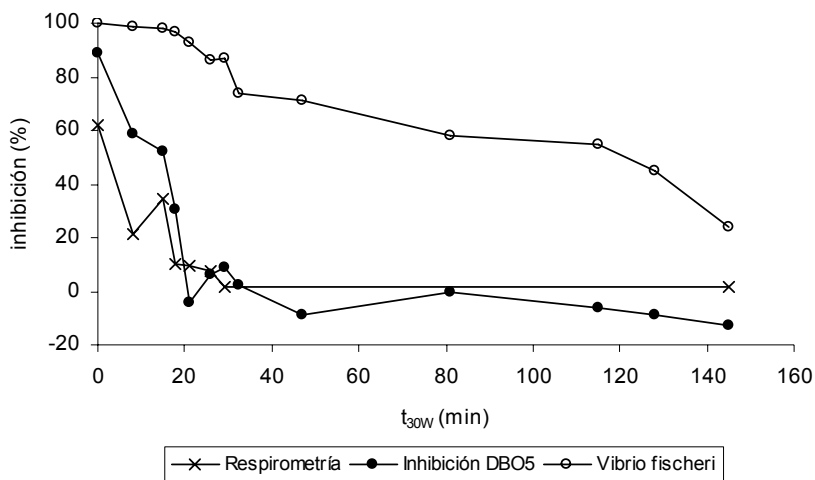


Figura 5.88. Comparación entre los valores de inhibición obtenidos mediante respirometría, DBO₅ e inhibición de la luminiscencia de la *Vibrio fischeri* para una solución de Mezcla de plaguicidas comerciales después de un proceso foto-Fenton.

En líneas generales, se observa una disminución de la toxicidad con el tratamiento coincidente en las tendencias de los tres métodos de análisis empleados (se obtiene la detoxificación mediante respirometría e inhibición de la DBO₅ entre $t_{30W} = 20$ y 30 min) que, a pesar de no mostrar detoxificación completa al final del proceso según el método de *Vibrio fischeri*, puede considerarse compatible con un tratamiento biológico una vez se hayan eliminado los principios activos.

Sin embargo, estos estudios deben complementarse con ensayos de biodegradabilidad para comprobar no sólo que se ha eliminado la toxicidad del contaminante sino que también se ha aumentado su biodegradabilidad.

Ensayos de biodegradabilidad

Por ello, se realizaron ensayos de biodegradabilidad a corto plazo (DBO_{st}), medio plazo (DBO₅ y relación DBO₅/DQO) y largo plazo (test de Zahn-Wellens) (apartado 4.4).

○ Ensayos de DBOst

La determinación de la DBOst es una buena herramienta para obtener de forma inmediata una medida de biodegradabilidad y estimar cambios de la misma en la solución. Además, es un buen parámetro para determinar la presencia de compuestos orgánicos rápidamente biodegradables ya que mide el consumo que oxígeno de los microorganismos en un periodo corto de tiempo (normalmente expresado en minutos). A pesar de que esta técnica proporciona valores absolutos que conllevan una incertidumbre considerable, sí que permiten observar tendencias en la biodegradabilidad de las muestras.

En la figura 5.89, se representa la DBOst frente a t_{30W} (min). Los resultados obtenidos en el ensayo indican un aumento importante de la biodegradabilidad con la eliminación de los principios activos, alcanzando su máximo en el rango de $t_{30W} = 20-40$ min lo cual puede deberse a la formación de productos biodegradables durante el proceso foto-Fenton. Sin embargo, también es posible que los aditivos presentes desde el inicio del tratamiento fueran biodegradables y que la presencia de los principios activos tóxicos, inhibieran la actividad de los microorganismos; una vez eliminados los compuestos tóxicos, estos aditivos podrían metabolizarse, y como consecuencia aumentar los valores de DBO lo que podría explicar la relación entre el descenso de la toxicidad mediante fangos activos y el aumento de la biodegradabilidad.

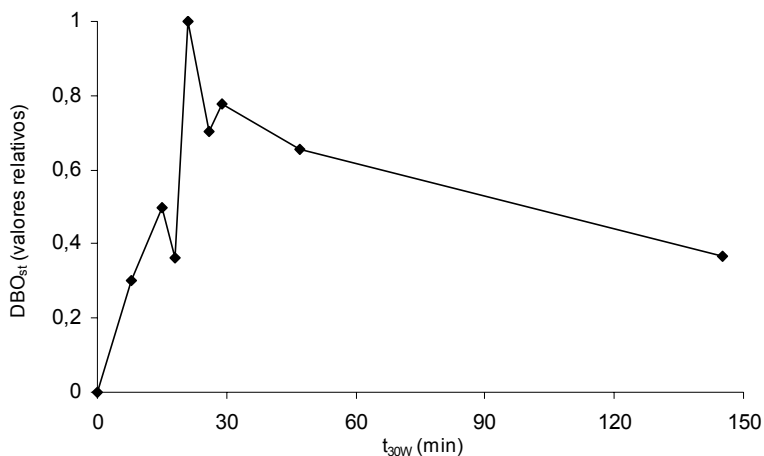


Figura 5.89. Valores de DBOst para una solución de Mezcla de plaguicidas comerciales después de un proceso foto-Fenton.

○ Ensayos de DBO_5 y relación DBO_5/DQO

El estudio de biodegradabilidad se complementó con ensayos de DBO_5 (medida a medio plazo) con el fin de cuantificar la biodegradabilidad de las muestras. Los resultados se muestran en la figura 5.90.

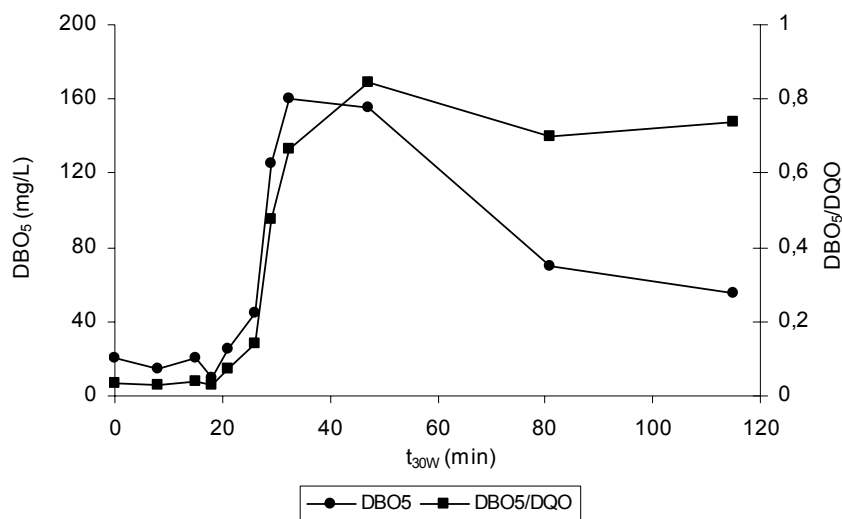


Figura 5.90. Valores de DBO_5 y DBO_5/DQO para una solución de Mezcla de plaguicidas comerciales después de un proceso foto-Fenton.

Los resultados indican un rápido incremento en la biodegradabilidad que alcanza su máximo en $t_{30W} = 30$ min; a partir de este momento se observa un descenso paulatino aparente de la biodegradabilidad que podría atribuirse al avanzado estado de oxidación de la materia orgánica (como ya se vio con los parámetros estudiados: DQO , EOC y EOM en apartados anteriores) y no a una disminución en la biodegradabilidad de la solución. En cambio, la relación DBO_5/DQO no se ve afectada por dicho estado de oxidación, siendo un buen indicador de la biodegradabilidad: valores de DBO_5/DQO iguales o superiores a 0.4 indican que la solución es biodegradable. Se calculó esta relación para cada una de las muestras tratadas. Los resultados se muestran en la figura 5.90 e indican un aumento importante de este parámetro desde valores iniciales de 0.05 hasta 0.8 en aproximadamente $t_{30W} = 50$ min, obteniéndose un valor de DBO_5/DQO de 0.4 en tan sólo $t_{30W} = 38$ min. La disolución experimental, por tanto, un aumento considerable de la biodegradabilidad con el proceso foto-Fenton.

○ Test de Zahn-Wellens

Como último ensayo de biodegradabilidad, se realizó el test de Zahn-Wellens (medida de biodegradabilidad a largo plazo, 28 días). Para realizar este ensayo, se seleccionaron 3 muestras: una muestra sin tratar y dos muestras tratadas en diferentes tiempos de tratamiento, una con un COD = 94 mg/L ($t_{30W} = 28$ min), cuando ya se ha detoxificado la solución según la respirometría de fangos activos y según la inhibición de la DBO_5 , y otra con un COD = 74 mg/L ($t_{30W} = 38$ min), momento en el que se alcanza el valor límite para la biodegradabilidad (0.4) en la relación DBO_5/DQO (y también se ha detoxificado la solución según los métodos anteriores).

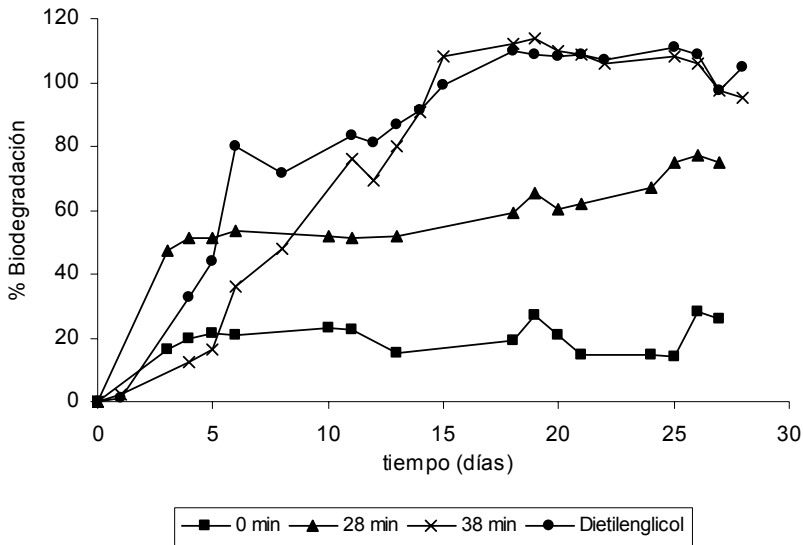


Figura 5.91. Resultados obtenidos en el test de Zahn-Wellens realizado con una solución de Mezcla de plaguicidas comerciales a $t_{30W} = 0$ min (sin tratar), tratada mediante foto-Fenton tras $t_{30W} = 28$ min y $t_{30W} = 38$ min de tratamiento. Se empleó como patrón el dietilenglicol.

La figura 5.91 indica que la muestra no tratada presenta una biodegradabilidad muy baja, aproximadamente el 20% que se mantiene más o menos estable durante todo el ensayo considerándose no biodegradable. La muestra tomada a $t_{30W} = 28$ min experimenta un gran aumento de la biodegradabilidad comparada con la muestra inicial, aunque se requieren 28 días para alcanzar el 70% de biodegradación con lo que esta muestra podría considerarse muy lentamente biodegradable. Sin embargo, son necesarios sólo 10 min más de tratamiento en el proceso foto-Fenton ($t_{30W} = 38$ min) para que la muestra se considere muy biodegradable ya que, en tan sólo 15 días

de test se obtiene una elevada biodegradación coincidiendo estos resultados con los de la muestra patrón (el dietilenglicol). Una vez más se demuestra la eficiencia del proceso foto-Fenton para tratar soluciones de plaguicidas.

Los resultados obtenidos mediante este método concuerdan con los ensayos realizados anteriormente (DBO₅, DBO₅/DQO y DBOst) concluyendo que se requieren aproximadamente $t_{30W} = 38$ min de tratamiento para oxidar la materia orgánica y formar compuestos más biodegradables. Por tanto, se puede establecer $t_{30W} = 38$ min como el tiempo más adecuado para el acoplamiento a un proceso biológico posterior que acabe de metabolizar la solución tratada.

6.-CONCLUSIONES

6.- CONCLUSIONES

Las conclusiones que se extraen a partir de los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral son las siguientes:

1. Los procesos de oxidación avanzada (Fotocatálisis con TiO_2 y foto-Fenton) permiten oxidar la materia orgánica de compuestos persistentes como los plaguicidas (tóxicos y no biodegradables) consiguiendo eliminar la toxicidad del contaminante y aumentar su biodegradabilidad.
2. Las condiciones de tratamiento determinadas como más adecuadas en la concentración de principio activo estudiada (0.05 g/L) son 0.2 g/L de TiO_2 en todos los casos excepto en el Sevnol ® que requiere 0.5 g/L lo que se justifica por la naturaleza del plaguicida (de tipo Carbamato) más resistente a la degradación.
3. Los tiempos de tratamiento para degradar y mineralizar los contaminantes disminuyen considerablemente (entre 12 y 30 veces) al emplear el proceso foto-Fenton frente a la fotocatalisis con TiO_2 , lo que se traduce en una mayor viabilidad del proceso foto-Fenton para tratar todos los contaminantes estudiados.
4. Los resultados obtenidos muestran una clara diferencia entre el tiempo de tratamiento en plaguicidas puros y comerciales: la presencia de aditivos en las formulaciones comerciales incrementa el tiempo de degradación del principio activo y de mineralización del contaminante, lo que repercute en mayores tiempos para la detoxificación y para el aumento de la biodegradabilidad de la disolución. De ahí la importancia de conocer la naturaleza de estos compuestos.
5. Las pseudo constantes cinéticas en plaguicidas puros son más altas en organofosforados que en carbamatos.
6. Las pseudo constantes cinéticas de los plaguicidas puros son aproximadamente el doble que los de sus correspondientes compuestos comerciales debido a los aditivos que pueden actuar como competidores de radicales en el proceso de

- oxidación o como capturadores de radicales (“scavengers”) en el caso de compuestos inorgánicos.
7. Las pseudo constantes cinéticas en plaguicidas comerciales se ven fuertemente influenciadas por la naturaleza de los aditivos de la formulación comercial. El Metasystox®, presenta la k más baja pese a ser un organofosforado, lo que se justifica por las elevadas cantidades de clorobenceno detectadas en las disoluciones.
 8. La velocidad de reacción en productos comerciales con formulaciones complejas no son predecibles a partir de estudios en simulador solar. Es necesario experimentar en planta piloto.
 9. En el Carbaril, se observa la formación de especies inorgánicas nitrogenadas al final del proceso como nitrato, amonio y metilamina. El comportamiento del Metidatió es muy diferente: se observan descensos del N_t que indican la formación de especies nitrogenadas volátiles. Esto puede explicarse por la presencia del enlace N-N que permite la formación de N_2 (gas).
 10. La fotocatalisis solar es capaz de eliminar las especies con carácter tensoactivo presentes en las formulaciones comerciales aumentando los valores de tensión superficial (τ) a 72 mN/m (valor de agua destilada) en diferentes tiempos, dependiendo del valor de τ inicial y de la naturaleza de los compuestos tensoactivos.
 11. El comportamiento de la mezcla de plaguicidas difiere de los resultados obtenidos con cada plaguicida individual debido a las interacciones que puedan establecerse entre los distintos compuestos presentes en cada formulación comercial, aproximándose más al comportamiento que puede esperarse en un agua real.
 12. Todos los ensayos de toxicidad presentan tendencias similares aunque aparecen diferencias cuantitativas dependiendo de la sensibilidad del ensayo:
 - La inhibición de la OUR de fangos activos es un método rápido para determinar la toxicidad de contaminantes persistentes. Al emplear

fangos activos presentes en reactores biológicos de EDARs se consigue predecir un comportamiento más real del tóxico en un proceso biológico. Resultados positivos permiten confirmar la toxicidad del contaminante analizado mientras que resultados negativos requieren el empleo de análisis a medio plazo o con mayor sensibilidad: Inhibición de la DBO_5 o la inhibición de la luminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri* (técnica estandarizada y muy extendida para medidas de toxicidad), debido a su elevada sensibilidad, debería emplearse únicamente como medida adicional en los casos en que la inhibición de la OUR de fangos activos e inhibición de la DBO_5 presentasen valores muy bajos o nulos, con objeto de comprobar la absoluta detoxificación del contaminante tratado. Aunque la evolución cualitativa de este análisis coincide con las de los métodos anteriores, la toxicidad de la bacteria *Vibrio fischeri* siempre es mucho mayor en valor absoluto, por lo que un valor positivo no se puede considerar como indicativo de toxicidad frente a fangos activos. La eliminación de la toxicidad mediante inhibición de respirometría de los plaguicidas comerciales estudiados en esta Tesis Doctoral está directamente relacionada con la degradación del correspondiente principio activo, siendo el Metasystox® el que más tiempo requiere para la detoxificación ($t_{30W} = 550$ min), debido a la presencia de intermedios tóxicos como el clorofenol.

13. Los métodos utilizados así como algunos parámetros empleados para determinar la biodegradabilidad, difieren en los valores absolutos pero muestran tendencias semejantes: se complementan entre sí permitiendo establecer el tiempo de tratamiento en que sería factible el acoplamiento del contaminante con un proceso biológico convencional.
 - o La determinación de la biodegradabilidad mediante la DBO_{st} ofrece una medida instantánea de la materia orgánica fácilmente biodegradable (pese a que los valores absolutos obtenidos muestran dispersión en función de los fangos empleados). Si los valores obtenidos son muy bajos puede deberse a una baja biodegradabilidad o a la poca materia orgánica en disolución, en esos casos resulta conveniente realizar ensayos a más largo plazo, como la DBO_5 . En esta Tesis se comprueba que los plaguicidas Metasystox®, Ultracid® y Laition® experimentan

aumentos de DBO_5 a partir de la eliminación completa del principio activo, aunque en el caso del Sevnol® este aumento ocurre desde el principio del tratamiento pese a la existencia en la disolución de Carbaril.

- La relación DBO_5/DQO determina el punto en que la mezcla pasa a ser biodegradable y permite establecer el momento adecuado para el acoplamiento de la solución tratada a un proceso biológico, aquél en el que se tengan valores de COD relativamente elevados, ausencia de toxicidad según los métodos anteriores y relaciones DBO_5/DQO mayores de 0.4). Los plaguicidas estudiados Metasystox®, Ultracid®, Sevnol® y Laition® se consideran biodegradables a partir de $t_{30W} = 612, 225, 20$ y 220 min respectivamente.
- El test de Zahn-Wellens es un ensayo de biodegradabilidad de mayor tiempo de duración (28 días) con el que se estudia la influencia de los contaminantes a más largo plazo: se pueden observar sinergias entre contaminantes, el efecto de las pérdidas de volátiles y la posible aclimatación de los fangos. Por tanto, muestra el efecto de la disolución en contacto con los fangos de modo prolongado y resulta muy interesante como último estudio antes del acople a un proceso biológico. Se realizan siempre una vez eliminados por completo los principios activos responsables de la toxicidad y en el caso del Metasystox® una vez eliminados los intermedios tóxicos. El test de Zahn-Wellens muestra un aumento de biodegradabilidad en todos los plaguicidas organofosforados que indican la eficiencia del proceso de fotocatalisis. A partir de todos los análisis de biodegradabilidad los t_{30W} determinados como adecuados para el acoplamiento con un proceso biológico son: Metasystox® ($t_{30W} = 692$ min), Ultracid® ($t_{30W} = 225$ min), Sevnol® ($t_{30W} = 150$ min), Laition® ($t_{30W} = 228$ min).

A partir de los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral, se abren futuras líneas de investigación para el Gupo de Procesos de Oxidación Avanzada del Departamento de Ingeniería Textil y Papelera entre las que destacan:

- El estudio de la interferencia de iones y aditivos orgánicos en procesos de fotocátalisis de principios activos.
- La investigación de mecanismos de reacción o rutas de degradación en plaguicidas puros y comerciales.
- La determinación de la relación existente entre los intermedios formados en el proceso de degradación y los resultados de toxicidad y biodegradabilidad obtenidos.
- La utilización de fangos específicos para el estudio de la toxicidad de contaminantes.
- La investigación de nuevos fotocatalizadores para la degradación de plaguicidas.

7.-APORTACIONES DE LA TESIS

7.- APORTACIONES DE LA TESIS

- Arques A., García-Ripoll A., Sanchís R., Santos-Juanes L., Amat A.M., López M.F., Miranda M.A. 2007. *Detoxification of aqueous solutions containing the commercial pesticide Metasystox by TiO₂- mediated solar photocatalysis*. J. Sol. Ener.Eng..129, 74-79.
- García A., Amat A.M., Arques A., Sanchís, R., Malato, S., Maldonado, M.I., Gernjiak, W., Oller, I. 2006. *Detoxification of aqueous solutions of the commercial pesticide "SevnoI" using sunlight*. Environ. Chem. Lett. 3, 169-172.
- García A., Amat A.M., Arques A., Vicente R., López M.F., Oller I., Maldonado M.I., Gernjak W. 2007. *Increased biodegradability of Ultracid in aqueous solutions with solar TiO₂ photocatalysis*. Chemosphere. 68, 293-300.
- Arques A., Amat A.M., García-Ripoll A., Vicente R. 2007. *Detoxification and/or increase of the biodegradability of aqueous solutions of dimethoate by means of solar photocatalysis*. J. Hazard. Mater. 146, 447-452.
- Ballesteros Martín M.M., Sánchez Pérez J.A., Ación Fernández F.G., Casas López J.L., García-Ripoll A.M., Arques A., Oller I., Malato Rodríguez S. 2008. *Combined photo-Fenton and biological oxidation for pesticide degradation: Effect of photo-treated intermediates on biodegradation kinetics*. Chemosphere. 70, 1476-1483.
- García-Ripoll A., Arques A., Vicente R., Doménech A., Amat A. M. *Treatment of aqueous solutions containing four commercial pesticides by means of TiO₂ solar photocatalysis*. J. Sol. Ener. Eng. Aceptada (in press).
- García-Ripoll A., Amat A. M., Arques A., Vicente R., Ballesteros Martín M. M., Sánchez Pérez J. A., Oller I., Malato S. *Confirming P. putida as a reliable bioassay for demonstrating biocompatibility enhancement by solar photo-oxidative processes of a biorecalcitrant effluent*. J.Hazard.Mater. (Aceptada).
- Amat A. M., Arques A., García-Ripoll A., Santos-Juanes L., Vicente R., Oller I., Maldonado M.I. *Biocompatibility assessment of aqueous solutions containing a mixture of commercial pesticides after a solar-driven photo-Fenton process*. J. Hazard. Mater. (enviada).

8.-BIBLIOGRAFÍA

8.- BIBLIOGRAFÍA

- Acher A., Fischer E., Zellingher R., Manor Y. 1990. *Photochemical Disinfection of Effluents-Pilot Plant Studies*. Water Res. 24, 837-843.
- Adán C., Bahamonde A., Fernández-García M., Martínez-Arias A. 2007. *Structure and activity of nanosized iron-doped anatase TiO₂ catalysts for phenol photocatalytic degradation*. Appl. Catal. B 72, 11-17.
- Adewuyi Y.G. 2001. *Sonochemistry: environmental science and engineering applications*. Ind. Chem. Res. 41, 5958-5965.
- Agrios A.G., Pichat P. 2005. *State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO₂*. J. Appl. Electrochem. 35, 655-663.
- Agustina T.E., Ang H.M., Vareek V.K. 2005. *A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment*. J. Photochem. Photobiol. C. 6, 264-273.
- Amat A.M., Arques A., Miranda M.A. 1999. *P-Coumaric acid photodegradation with solar light, using a 2, 4, 6- triphenylpyrylium salt as a photosensitizer. A comparison with other oxidation methods*. Appl. Catal. 23, 205-214.
- Amat A.M., Arques A., Beneyto H., García A., Miranda M.A., Seguí S. 2003. *Ozonisation coupled with biological degradation for treatment of phenolic pollutants: a mechanistically based study*. Chemosphere 53, 79-86.
- Amat A.M., Arques A., Bossmann S. H., Braun A. M., Göbb S., Miranda M.A. 2004. *Oxidative degradation of 2,4-xylydine by photosensitization with 2,4,6-triphenylpyrylium: homogeneous and heterogeneous catalysis*. Chemosphere. 57, 1123-1130.
- Amat A.M., Arques A., Miranda M.A., Lopez, F. 2005. *Use of ozone and/or UV in the treatment of effluents from board paper industry*. Chemosphere 60, 1111-1117.
- Arques A., Amat A.M., García-Ripoll A., Vicente R. 2007. *Detoxification and/or increase of the biodegradability of aqueous solutions of dimethoate by means of solar photocatalysis*. J. Hazard. Mater. 146, 447-452.
- Augugliaro V., Litter M., Palmisano L., Soria J. 2006. *The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance*. J. Photochem. Photobiol. 7, 127-144.
- Augusti R., Dias A. O., Rocha L. L., Lago R. M. 1998. *Kinetics and Mechanism of Benzene Derivative Degradation with Fenton's Reagent in Aqueous Medium Studied by MIMS*. J. Phys. Chem. A 102, 10723-10727.

- Bahnemann D. 2004. *Photocatalytic water treatment: solar energy applications*. Solar Energy. 77, 445-459.
- Baird C. 1999. *Environmental Chemistry*. W.H. Freeman and Company New York.
- Bandala E.R., Octaviano J.A., Albiter V., Torres L.G. 1998. *Designing and applying treatment technologies : remediation of chlorinated and recalcitrant compounds*. US.Battelle Press. Columbus Ohio, USA. Wickramanayake, G.B. and Hincee (Eds.) 177-182.
- Bandala E.R., Gelover S., Leal M.T., Arancibia-Bulnes C., Jimenez A., Estrada C.A. 2002. *Solar photocatalytic degradation of Aldrin*. Catal. Today. 76, 189-199.
- Bandala E.R., Peláez M.A., Dionysiou D.D., Gelover S., Garcia J., Macías D. 2007. *Degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) using cobalt-peroxymonosulfate in Fenton-like process*. J. Photochem. Photobiol. A 357-363.
- Blanco J., Malato S., Fernández P., Vidal A., Morales A., Trincado P., Oliveira J.C., Minero C., Musci M., Casalle C., Brunotte M., Tratzky S., Dischinger N., Funken K-H., Sattler C., Vincent M., Collares-Pereira M., Mendes J.F., Rangel C.M. 2000. *Compound parabolic concentrator technology development to comercial solar detoxification applications*. Solar Energy 67, 317-330.
- Blanco J. 2002. *Desarrollo de colectores solares sin concentración para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua*. Tesis Doctoral. Universidad de Almería.
- Blanco-Galvez J., Fernández, P., Malato, R. 2007. *Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water: recent overview*. J. of Solar Energy Eng. 129, 4-15.
- Blesa M.A. 2004. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. ISBN: 987-43-3809-1.
- Braslavsky S. E., Houk K. N., Werhoeven J. W. 2005. *Glossary of terms used in photochemistry*. International Pure and Applied Chemistry.
- Bremmer D.H., Burgess A.E., Houlemare D., Mankung K.C. 2006. *Phenol degradation using hidroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide*. Appl. Catal. B: Environ. 63, 15-19.
- Bolton J.R., Cater S.R. 1994. *Aquatic and Surface Photochemistry*. Lewis Publishers 467-490.

- Burrows H.D., Canle M., Santaballa J.A., Steenken S. 2002. *Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides*. J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 67, 71-108.
- Capelo J.L., Maduro C., Mota A.M. 2006. *Evaluation of focused ultrasound and ozonolysis as sample treatment for direct determination of mercury by FI-CV-AAS. Optimization of parameters by full factorial design*. Ultrason. Sonochem. 13, 98-106.
- Ciésła P., Kocot P., Mytych P., Stasicka Z. 2004. *Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment*. J. Molec. Catal. A. 224, 17-33.
- Collares-Pereira M. 1995. *The relevance of non-imaging optics for solar energy: a review*. Revista de Engenharia Técnica IST, 3.
- Contreras S., Rodríguez M., Momani F.A. Sans C. Espulgas S. 2003. *Contribution of the ozonation pre-treatment to the biodegradation of aqueous solutions of 2, 4-dichlorophenol*. Water Res. 37, 3164-3171.
- Costa L. G. 2005. *Current issues in organophosphate toxicology*. Clin. Chim. Acta. 336, 1-13.
- Chatterjee D., Dasgupta S. 2005. *Visible Light induced photocatalytic degradation of organic pollutants*. J. Photochem. Photobiol. C, 6, 186-205.
- Cheng Y.W., Chan R.C.Y., Wong P.K. 2007. *Disinfection of Legionella pneumophila by photocatalytic oxidation*. Water Res. 41, 842-852.
- Chiang Y.P., Liang Y.Y., Chang CH.N., Chao. A.C. 2006. *Differentiating ozone direct and indirect reactions on decomposition of humic substances*. Chemosphere 65, 2395-2400.
- Chroust K., Pavlovà M., Prokop Z., Mendel J., Bozkova K., Kubát Z. Zajíckova V., Damborský J. *Quantitative structure–activity relationships for toxicity and genotoxicity of halogenated aliphatic compounds: Wing spot test of Drosophila melanogast*. Chemosphere 67, 152-159.
- Decisión 1600/2006/CE (artículo 7). *Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo, por el que se establece el Sexto Programa de Acción Comunitaria en Materia de Medio Ambiente*, de 22 de julio de 2002.
- Deng B., Burris D.R., Campbell T.J. 1999. *Reduction of vinyl chloride in metallic iron*. Environ. Sci. Technol. 33, 2651-2656.
- Deng N., Luo F., Wu F., Xiao M; Wu X. 2000. *Discoloration of aqueous reactive dye solutions in the UV/Fe system*. Water Res. 43, 2408-2411.

- Devipriya S., Yesodharan S. 2005. *Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 86, 309-348.
- Directiva 2000/60/CE. *Directiva marco sobre el agua*, 23 de octubre de 2000. Anexo COP, Decisión 2455/2001/CE de 20 de noviembre de 2001.
- Directiva 91/414/CEE. *Directiva del Consejo relativa a la comercialización de los productos fitosanitarios*, de 15 de julio de 1991.
- Directiva 79/117/CEE. *Directiva del Consejo relativa a la prohibición de la comercialización y la utilización de productos fitosanitarios que contengan determinadas sustancias activas*, de 21 de diciembre de 1978.
- Directiva 76/464/CEE; R.D. 849/86. *Directiva sobre sustancias peligrosas. Reglamento de Dominio Público Hidráulico, aprobado por el Real Decreto. 849/1986*, de 11 de abril.
- Directiva 76/464/CEE. *Directiva del Consejo relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la comunidad (DOCE 129/L, de 18-08-76)*, de 4 de Mayo de 1976.
- Directiva 76/895/CEE. *Directiva del Consejo relativa a la fijación de los contenidos máximos de residuos de plaguicidas en las frutas y hortalizas...* (Eur-Lex - 31976L0895), de 23 de noviembre de 1976.
- Directiva 85/337/CEE. *Directiva del Consejo de 27 de junio de 1985 relativa a la evaluación de las repercusiones de determinados proyectos públicos y privados sobre el medio ambiente*, Diario Oficial N° L 175 de 05/07/1985.
- Directiva 98/8/CE. *Directiva del Consejo y del Parlamento Europeo relativa a la comercialización de biocidas*, de 16 de febrero de 1998.
- Directiva 2001/42/CE. *Directiva del Consejo y el Parlamento Europeo relativa a la evaluación de los efectos de determinados planes y programas en el medio ambiente*, de 27 junio de 2001.
- Drzewiez P., Nalecz-Jawecki G., Gryz M., Sawicki J., Bojanowska-Czaika A., Gluszewski W., Kulisa K., Wolkewicz S., Trojanowicz M. 2004. *Monitoring of toxicity during degradation of selected pesticides using ionizing radiation*. Chemosphere 57, 135-145.
- Essam T., Amin M.A., Tayeb O.E., Mattiasson B., Guieysse B. 2007. *Solar-based detoxification of phenol and p-nitrophenol by sequential TiO₂ photocatalysis and photosynthetically aerated biological treatment*. Water Res. 41, 1697-1704.

- Evgenidou E., Fytianos K., Poullos I., 2005. *Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 175, 29-38.
- Evgenidou E., Konstantinou I., Fytianos K., Poullos I. 2007. *Oxidation of two organophosphorous insecticides by the photo-assisted Fenton reaction*. Water Res. 41, 2015-2027.
- Fenton H.J.H. 1894. *Oxidation of tartaric acid in presence of iron*. J. Chem. Soc. 65, 899-910.
- Fernandez-Calvino D., Pateiro-Moure M., Lopez-Periago E., Arias-Estevez M., Novoa-Munoz J.C. 2008. *Copper distribution and acid-base mobilization in vineyard soils and sediments from Galicia (Spain)*. Eur. J. Soil Sci. 59, 315-326.
- Fernández Ibáñez P. 2003. *Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.
- Flox C., Ammar S., Arias C., Brillas E., Vargas-Zavala A.V., Abdelhedi, R. 2006. *Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium*. Appl. Catal. B: Environ. 67, 93-104.
- García-Ripoll A., Amat A.M., Arques A., Vicente R., López M.F., Oller I., Maldonado M.I., Gernjak W. 2007. *Increased biodegradability of Ultracid™ in aqueous solutions with solar TiO₂ photocatalysis*. Chemosphere 68, 293-300.
- Gernjak W., Krutzler T., Glaser A., Malato S., Cáceres J., Bauer R. Fernández-Alba A.R. 2003. *Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants*. Chemosphere, 50, 71-78.
- Giménez J., Curcó D., Qeral M.A. 1999. *Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up*. Catal. Today. 54, 229-243.
- Glaze W.H., Kang J-W., Chapin D.H. 1987. *Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*. Ozone Sci. Eng. 9, 335-352
- Gogate P.R., Pandit, A.B. 2004. *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*. Adv. Environ. Res. 8, 501-551.
- Goi A., Trapido M., Tuhkanen T. 2004. *A study of toxicity, biodegradability, and some by-products of ozonised nitrophenols*. Adv. Environ. Res. 8, 303-311.

- Gora A., Toepfer B., Valeria P., Puma G.L. 2006. *Photocatalytic oxidation of herbicides in single-component and multicomponent systems: Reaction kinetics analysis*. Appl. Catal. B: Environ. 65,1-10.
- Goswami D.Y., Sharma S.K., Mathur G.D., Jotshi C.K. 1997. *Techno-economic analysis of solar detoxification systems*. J. Sol. Ener. Engin. Transactions of the ASME 119 , 108-113.
- Grau P., Da-Rin B. 1997. *Management of toxicity effects in a large wastewater treatment plant*. Wat. Sci. Tech. 36, 2-3.
- Guhl W., Steber J. 2006. The value of biodegradation screening test results for predicting the elimination of chemicals organic carbon in waste water treatment plants. Chemosphere. 63, 9-16.
- Herrera F., Pulgarin C., Nadtochenko V., Kiwi J. 1998. *Accelerated photo-oxidation of concentrated p-coumaric acid in homogeneous solution. Mechanistic studies, intermediates and precursors formed in the dark*. Appl. Catal. Environ. 17, 141-156.
- Herrman J.M. 1994. *Heterogeneous photocatalysis: concepts, reaction mechanisms and potential applications in environmental problems*. Trends Photochem. Photobiol. 3, 633.
- Herrman J.M. 1999. *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. Catal. Today. 53, 115-129.
- Hoffmann M.R., Martin S.C., Choi W., Bahnemann D.W. 1995. *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*. Chem Rev. 95, 69-96.
- Horticultura N° 200, 2007. *Producción Integrada de cítricos*. Ed. Horticultura & Internacional (Revista on-line).
- Huang C. P., Chu Ch. S. 1992. *Electrochemical oxidation of phenolic compounds from dilute aqueous solutions*. Chem. Oxid., Proc. Int. Symp., 1st. 239-253.
- Huston P.L., Pignatello J.J. 1999. *Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction*. Water Res. 33, 1238-1246.
- Ikehata K., El-Din M.G. 2005. *Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced processes: a review (Part 1)*. Ozone Sci. Eng. 27, 83-114.

- Jakob L., Oliveros E., Legrini O., Braun A.M. 1993. *TiO₂ photocatalytic treatment of water. Reaction design and optimization experiments*. In: Ollis, D.F. and Al-Ekabi, H. (eds.). *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 511-532.
- Kahru A., Reiman R., Rätsep A. 1998b. *The efficiency of different phenol-degrading bacteria and activated sludges in detoxification of phenolic leachates*. *Chemosphere* 37, 301-318.
- Keisuke I., Gamal M. E. 2005. *Aqueous Pesticide Degradation by Ozonation and Ozone-Based Advanced Oxidation Processes: A Review (Part I)*. *Ozone Sci. Eng.* 27, 83-114.
- Kiwi J., López A., Nadochenko V. 2004. Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻). *Environ. Sci. Technol.* 34, 2162-2168.
- Kong L., Lemley A.T. 2007. *Effect of non-ionic surfactants on the oxidation of carbaryl by anodic Fenton treatment*. *Water Res.* 41, 2794-2802.
- Konstantinou I.K., Albanis T.A., 2003. *Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: Intermediates and degradation pathways*. *Appl. Catal B: Environ.* 42, 319-335.
- Kralj B.M., Cernigoj U., Fanko M., Trebse P. 2007a. *Comparison of photocatalysis and photolysis of malathion, isomalathion, malaoxon and commercial malathion-Products and toxicity studies*. *Water Res.* 41, 4504 - 4514.
- Kralj B.M., Franko M., Trebse P. 2007b. *Photodegradation of organophosphorus insecticides- Investigations of products and their toxicity using gas chromatography- mass spectrometry and AChE-thermal lens spectrometric bioassay*. *Chemosphere* 67, 99-107.
- Kuo W.S., Chiang Y.H., Lai L.S. 2008. *Solar photocatalysis of carbaryl rinsate promoted by dye photosensitization*. *Dyes Pigm.* 76, 82-87.
- Lachheb H., Puzenat E., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Herrmann J.M. 2002. *Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania*. *Appl. Catal. B: Environ.* 39, 75-90.
- Langlais B., Reckhow D.A., Brink D.R. 1991. *Ozone in water treatment: application and engineering*. Lewis Publishers.

- Lapertot M., Pulgarín C., Fernández-Ibáñez P., Manuel M.I., Pérez-Estrada L., Oller I., Gernjak W., Malato S. 2006. *Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton*. Water Res. 40, 1086-1094
- Lapertot M., Ebrahimi S., Dazio S., Rubinelli A., Pulgarin C. 2007. *Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of mixture of pesticides*. J. Photochem. Photobiol. A. 186, 34-40.
- Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. 1993. *Photochemical processes for water treatment*. Chem. Rev. 93, 671-698.
- Lipczynska-Kochany, E. 1991. *Novel method for a photoanalytic degradation of 4-Nitrophenol in homogeneous aqueous solution*. Environ. Technol. 12, 87-92.
- Ma J., Rongquan Z., Xu L., Wang S. 2002. *Differential Sensitivity of two green algae, Scenedesmus obliquus and Chlorella pyrenoidosa, to 12 pesticides*. Ecotoxicol. Environ. Saf. 52, 57-61.
- Malato S., Blanco J., Maldonado M.I., Fernández-Ibáñez P., Campos A. 2000. *Optimising solar photocatalytic mineralisation of pesticides by adding inorganic oxidising species; application to the recycling of pesticide containers*. Appl. Catal. B: Environ. 28, 163-174.
- Malato S., Blanco, J. Vidal, A. Richter C. 2002. *Photocatalysis with solar energy at a pilot plant scale: an overview*. Appl. Catal. B Environ. 37, 1-15.
- Malato S., Blanco J., Vidal A., Alarcón D., Maldonado M.I., Cáceres J., Gernjak, W. 2003. *Applied studies in solar photocatalytic detoxification: and overview*. Solar Energy 75, 329-336.
- Malato S., Blanco J., Vidal A., Alarcón D., Maldonado M.I., Fernández-Ibáñez P., Gernjak, W. 2007. *Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors*. Catal. Today 122, 137-149.
- Maldonado M.I., Gernjak W., Oller Alberola I., Blanco Gálvez J., Fernández-Ibáñez P., Malato Rodríguez S. 2006. *Photo-Fenton degradation of alachlor, atrazine, chlorophenylphos, diuron, isoproturon and pentachlorophenol at solar pilot plant*. Int. J. Environ. Pollut., 27, 135-146.
- Maldonado M.I., Passarinho P.C., Oller I., Gernjak W., Fernández P., Blanco J., Malato S. 2007. *Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO₂ and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant*. J. Photochem. Photobiol. A. 185, 354-363.
- Mantzavinos D., Psillakis E. 2004. *Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. Review*. J. Chem. Technol. Biotechnol. 79, 431-454.

- Masschelein M.J. 1991. *L'ozonation des eaux*. Ed. Tec. Et Doc. Paris.
- Milow B., Blanco J., Fernandez P., Malato S., Richter C., Funken K.-H., Sattler C. 1999. *Photocatalytic detoxification of contaminated water*. Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, Proceedings. 3, 1989-1998.
- Minero C., Pelizzetti E., Malato S., Blanco J. 1996. *Large Solar Plant Photocatalytic Water Decontamination: Effect of Operacional Parameters*. Solar Energy. 56, 421-428.
- Miranda M.A., Amat A.M., Arques A. 2001a. *Abatement of the major contaminants present in olive oil industry wastewaters by different oxidation methods: Ozone and/or UV radiation versus solar light*. Water Sci. Technol. 44. 325-330.
- Miranda M.A.; Galindo F.; Amat A.M.; Arques A. 2001b. *Pyrylium salt-photosensitized degradation of phenolic contaminants present in olive oil wastewaters with solar light*. Appl. Catal., B. 30, 437-444.
- Miranda M.A., Amat A.M., Arques A., Seguí S. 2004. *Photo-Fenton reaction for the abatement of commercial surfactants in a solar pilot plant*. Solar Energy 44, 559-566.
- Muñoz I., Rieradevall J., Torrades F., Peral J., Doménech X. 2005. *Environmental Assessment of Different Solar Driven Advanced Oxidation Processes*. Solar Energy. 79, 369-375.
- Muñoz M., Rieradevall J., Torrades F., Peral J. Doménech X. 2006. *Environmental assesment of different advanced oxidation processes applied to a bleaching Kraft mill effluent*. Chemosphere. 62, 9-16.
- Nahar Mst. S., Hasegawa K., Kagaya S. 2006. *Photocatalytic degradation of phenol by visible light-responsive iron-doped TiO₂ and spontaneous sedimentation of the TiO₂ particles*. Chemosphere. 65, 1976-1982.
- Oller I., Gernjak W., Maldonado M.I., Fernández-Ibáñez P., Blanco J., Sánchez-Pérez J.A., Malato S. 2005. *Degradation of insecticide dimethoate by solar photocatalysis at pilot plant scale*. Environ. Chem. Lett. 3, 118-121.
- Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A., Gernjak W., Maldonado M.I., Pérez-Estrada L.A., Pulgarín C. 2007. *A combined solar photocatalytic-biological filed system for the mineralization of an industrial pollutant at pilot scale*. Catal. Today. 122, 150-159.
- Onorari F., Mecozzi. M. 2004. *Effects of two diluents in the Microtox® toxicity bioassay with marine sediments*. Chemosphere. 54, 79 – 687.

- Ormad P., Cortés S., Puig A., Ovelleiro J.L. 1997. *Degradation of organochloride compounds by O₃ and O₃/H₂O₂*. Water Res. 31, 2387-2391.
- Pelizzetti E., Maurino V., Carlin V., Pramauro E., Zerbinati O. and Todato M.L., 1990. *Photocatalytic Degradation of Atrazine and Other s-Triazine Herbicides*. Environ. Sci. Technol. 24, 1559-1565.
- Pelizzetti E., Minero C. 1993. *Mechanism of the photo-oxidative degradation of organic pollutants over TiO₂ particles*. Electrochim. Acta. 38, 47.
- Pera-Titus M., García-Molina V., Baños Miguel A., Jiménez J., Esplugas S. 2004. *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review*. Appl. Catal. B: Environ. 47, 219-256.
- Pérez M., Torrades F., García-Hortal J.A., Doménech X., Peral J. 2002. *Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions*. Appl. Catal. B: Environ. 36, 63-74.
- Pérez-Estrada L., Maldonado M.I., Gernjak W., Agüera A., Fernández-Alba A.R., Ballesteros M.M., Malato S. 2005. *Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot-plant scale*. Catal. Today. 101, 219-226.
- Petrovic M., Gehring P., Eschweiler H., Barceló D. 2007. *Radiolytic decomposition of multi-class surfactants and their biotransformation products in sewage treatment plant effluents*. Chemosphere. 66, 114-122.
- Pignatello J.J. 1992. *Dark and photoassisted Fe³⁺ - catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide*. Environ. Sci. Technol. 26, 944-951.
- Pignatello J.J., Liu D., Huston P. 1999. *Evidence for additional oxidant in the photoassisted fenton reaction*. Environ. Sci. Technol. 33, 1832-1839.
- Pignatello J.J., Oliveros E., Mackay A., 2006. *Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry*. Environ. Sci. Technol. 36, 1-84.
- Pramauro E., Alessandra B.P., Marco V., Giovanna B. 1997. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3126-3131.
- Pulgarin C., Rincón A. G. 2006. *Comparative evaluation of Fe³⁺ and TiO₂ photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water*. Appl. Catal. B: Environ. 63, 222-231.
- Reglamento (CE) nº 1907/2006 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 18 de diciembre de 2006 relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH),

por el que se crea la Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos, se modifica la Directiva 1999/45/CE y se derogan el Reglamento (CEE) nº 793/93 del Consejo y el Reglamento (CE) nº 1488/94 de la Comisión así como la Directiva 76/769/CEE del Consejo y las Directivas 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE y 2000/21/CE de la Comisión.

- Renaud F.G., Brown C.D., C.J. Fryer, Walter A. 2004. *A lysimeter to investigate temporal changes in the availability of pesticide residues for leaching*. Environ. Pollut. 131, 81-91.
- Rodríguez M., Sarria V., Espulgas S., Pulgarin C. 2002. *Photo-Fenton treatment of biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 151, 129-135.
- Romero M., Blanco J., Sánchez B., Vidal A., Malato S., Cardona A., García E. 1999. *Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants: challenges and perspectives*. Solar Energy. 66, 169-182.
- Safazadeh-Amiri A., Bolton J.R., Cater S.R 1996. *Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes*. J. Adv. Oxid. Technol. 1, 18-26.
- Santos-Juanes L., Amat A.M., Arques A., Bernabeu A., Silvestre M., Vicente R., Añó E. 2008. *Activated sludge respirometry to assess solar detoxification of a metal finishing effluent*. J. Hazard. Mater. 153, 905-910.
- Sarria V., Kenfack S., Guillod O., Pulgarin C. 2003. *An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 159, 89-99.
- Sayilkan H. 2007. *Improved photocatalytic activity of Sn⁴⁺-doped and undoped TiO₂ thin film coated stainless steel under UV- and VIS-irradiation*. Appl. Catal. A. 319, 230-236.
- Schrank S.G., dos Santos J.N.R., Santos Souza D., Santos Souza E.E. 2007. *Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H₂O₂/UV process*. J. Photochem. Photobiol. A. 186, 125-129.
- Scott J.P., Ollis D.F. 1995. *Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations*. Environ. Progress 14, 88-103.
- Sedlak D., Andren W.A. 1991. *Oxidation of chlorobenzene with Fenton's Reagent*. Environ. Sci. Technol. 25, 777-782.

- Sharma V.K. 2004. *Use of iron (VI) and iron (V) in water and wastewater treatment*. Water Sci. Technol. 49, 69-74.
- Sigman M.E., Buchanan A.C. 1997. *Application of advanced oxidation process Technologies to extremely high TOC containing aqueous solutions*. J. Adv. Oxid. Technol. 2, 415-423.
- Skoog D. A., 1996. *“Análisis Instrumental”*. McGraw-Hill, D.L., 4ª ed. Madrid.
- Skoog D. A. 2000. *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw-Hill D.L., 5ª ed. Madrid.
- Smeets P.W.M.H., van der Helm A.W.C., Dullefont Y.J., Rietveld L.C., van Dijk J.C., Medema G.J. 2006. *Inactivation of Escherichia coli by ozone under bench-scale pilot and full-scale hydraulic conditions*.
- Sun Y., Pignatello J.J. 1993. *Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2, 4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV*. Environ. Sci. Technol. 27, 304-310.
- Suryaman D., Hasegawa K., Kagaya S. 2006. *Combined biological and photocatalytic treatment for the mineralization of phenol in water*. Chemosphere 65, 2502-2506.
- Turchi C.S., Ollis D.F. 1990. *Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack*. J. Catal. 122, 178-192.
- UNEP/POPS/INC.1/Inf.4. Programa de las Naciones Unidas de 30 de Abril de 1998. *Informe final de la reunión del Grupo de Trabajo especial sobre los contaminantes orgánicos persistentes del Foro Intergubernamental de Seguridad Química*, celebrada los días 21 y 22 de junio de 1996 de Manila.
- UNEP/POPS/INC.1/Inf.8. Programa de las Naciones Unidas 18/32 de 25 de Mayo de 1995. *Decisión 18/32 del Consejo de Administración del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente sobre contaminantes orgánicos persistentes*.
- UNESCO-WWAP 2003. *Water for people, water for life*. Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los Recursos Hídricos en el mundo - The World Water Assessment Report.
- US EPA, 1998. <http://www.epa.gov/pesticides/>. United States Environmental Protection Agency.
- Vahidnia A., Van der Voet G.B., de Wolf F.A. 2007. *Arsenic neurotoxicity- A review*. Hum. Experim. Toxicol. 26, 823-832.

-
- Vidal A., Sanchez B., Romero M., Blanco J., Malato S. 1994. *Proceedings of 1st Int. Conf. On Advanced Oxidation Technologies for Water and Air remediation.*
 - Vogna D., Marotta R., Napolitano A., Andreozzi R., d'Ischia M. 2004. *Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone.* Water Res. 38, 414-422.
 - Wang J., Zhu W., Zhang Y., Liu S. 2007. *An Efficient Two-Step Technique for Nitrogen-Doped Titanium Dioxide Synthesizing: Visible-Light-Induced Photodecomposition of Methylene Blue.* J. Phys. Chem. C 111, 1010-1014.
 - WHO. *Clasificación establecida según la Organización mundial de la salud.* 2004
 - www.worldwatch.org, 2008. Informe del Worldwatch Institute sobre el progreso hacia una sociedad sostenible. "L'etat del món 2008" *Innovacions per a una economia sostenible.* Ed. Angle.
 - Yamazaki S., Matsunaga S., Hori K. 2001. *Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets.* Wat. Res. 35, 1022-1028.
 - Yin S., Komatsu M., Zhang Q., Saito F., Sato T. 2007. *Synthesis of visible-light responsive nitrogen/carbon doped titania photocatalyst by mechanochemical doping.* J. Mater. Sci. 42, 2399-2404.
 - Yi-zhong W., Uan F., Hong-xiao T. 1998. *Comparative study of performance efficiency for three kinds of photoreactors.* J. of Environ. Sci. 10, 291-295.
 - Zhang S., Zheng Z., Wang J., Chen. J. 2006. *Heterogeneous photocatalytic decomposition of benzene on lanthanum-doped TiO₂ film at ambient temperature.* Chemosphere. 65, 2282-2288.

9.-APÉNDICES

9.- APÉNDICES

9.1 ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.1. Consumo de plaguicidas por comunidades autónomas en 2005 (imagen suministrada por www.gva.es (control de plagas)).	29
- Figura 1.2. Diagrama energético de un semiconductor durante el proceso de fotooxidación.	42
- Figura 1.3. Ilustración de los principales procesos que transcurren en una partícula de TiO ₂ tras la excitación electrónica. En la superficie, los electrones fotogenerados pueden reducir a un aceptor de electrones (a) y los huecos fotogenerados pueden oxidar a un dador de electrones (b). La recombinación electrón-hueco puede tener lugar en el interior de la partícula (c) o en su superficie (d).	44
- Figura 4.1. Balanza Analítica.	68
- Figura 4.2. pH-metro.	68
- Figura 4.3. Conductímetro.	69
- Figura 4.4. Tensiómetro.	69
- Figura 4.5. Cromatógrafo iónico DIONEX-120.	71
- Figura 4.6. Equipo de Cromatografía de Alta Presión (HPLC).	71
- Figura 4.7. Cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas (GC-MS).	72
- Figura 4.8. Analizador de Carbono Orgánico Total (COT).	72
- Figura 4.9. Estufa para determinación de SST.	73
- Figura 4.10. Bomba de vacío para determinación de SST.	73
- Figura 4.11.a Tubos Corning.	74
- Figura 4.11.b Termoreactor.	74
- Figura 4.12. Fotómetro.	74
- Figura 4.13. Esquema de funcionamiento del respirómetro (cortesía de NeurteK Medio Ambiente S.A.).	75
- Figura 4.14. Respirómetro de laboratorio BM3-LAB.	76
- Figura 4.15. Equipo para la determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno.	77

- Figura 4.16. Luminómetro.	78
- Figura 4.17. Simulador solar.	79
- Figura 4.18. Radiación solar reflejada en un captador parabólico compuesto (FC = 1) (Blanco, 2002).	80
- Figura 4.19. Planta piloto de fotocátalisis solar de 4 L.	81
- Figura 4.20. Planta piloto de fotocátalisis solar de 27 L (izda.) y detalle de los tubos (dcha.).	82
- Figura 4.21. Fotografía de los dos fotorreactores CPC gemelos tomada en la PSA.	82
- Figura 4.22. Diagrama de flujo de los dos fotorreactores solares CPC gemelos construidos en la PSA (cortesía de la PSA).	83
- Figura 4.23. Diagrama OUR/t para la inhibición de la respiración de fangos activos.	97
- Figura 4.24. Respirograma para el cálculo de la DBO _{st} .	105
- Figura 4.25. Montaje para el método de Zahn-Wellens.	108
- Figura 5.1. Comparativa obtenida mediante inhibición de la luminiscencia de la <i>Vibrio Fischeri</i> entre los resultados de DL ₅₀ obtenidos entre plaguicidas puros y comerciales.	124
- Figura 5.2. Cinética de degradación mediante fotocátalisis en simulador solar del Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) empleando 0.2 y 0.5 g/L de TiO ₂ .	129
- Figura 5.3. Detoxificación solar de una solución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) con diferentes cantidades de dióxido de titanio (0.2, 0.5 y 1.0 g/L). Concentración relativa de Metil Oxidemetón y COD en el eje izquierdo y %inhibición en eje derecho.	130
- Figura 5.4. Fotodegradación solar de una disolución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) en planta piloto de 27 L empleando diferentes cantidades de dióxido de titanio (0.2 g/L TiO ₂ y 0.5 g/L TiO ₂): concentración relativa de Metil Oxidemetón y COD representado frente a t _{30w} (min).	132
- Figura 5.5. Fotodegradación de una disolución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) mediante radiación solar empleando 0.2 g/L de TiO ₂ . Eje Y izquierdo, en unidades relativas, concentración de Metil Oxidemetón (M. Oxidemet), DQO y COD. Eje Y derecho, EOM y EOC.	133

- Figura 5.6. Fotodegradación de una disolución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) mediante radiación solar empleando 0.5 g/L de TiO₂. Eje Y izquierdo, en unidades relativas, concentración de Metil Oxidemetón (M. Oxidemet.), DQO y COD. Eje Y derecho, EOM y EOC. **135**
- Figura 5.7. Variación del pH en las muestras tratadas mediante fotocatalisis solar de una disolución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) con 0.2 y 0.5 g/L de TiO₂ tras diferentes tiempos de tratamiento. **136**
- Figura 5.8. Variación de la conductividad en las muestras tratadas mediante fotocatalisis solar de una disolución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) con 0.2 y 0.5 g/L de TiO₂ tras diferentes tiempos de tratamiento. **136**
- Figura 5.9. Variación de la tensión superficial en las muestras tratadas mediante fotocatalisis solar de una disolución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) con 0.2 y 0.5 g/L de TiO₂ tras diferentes tiempos de tratamiento. **137**
- Figura 5.10. Valores de inhibición obtenidos mediante respirometría para una solución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) después de diferentes periodos de radiación solar con TiO₂ (0.2 g/L). **139**
- Figura 5.11. Valores de inhibición obtenidos mediante *Vibrio fisheri* para una solución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) después de diferentes periodos de radiación solar con TiO₂ (0.2 g/L). **140**
- Figura 5.12. Comparación entre valores de inhibición obtenidos para una solución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) por distintas técnicas de inhibición (respirometría e inhibición de la *Vibrio fischeri*) después de diferentes periodos de radiación solar con TiO₂ (0.2 g/L). **141**
- Figura 5.13. Representación de la BOD₅, la relación DBO₅/DQO y la DQO de una disolución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L) después de diferentes tiempos de irradiación en presencia de TiO₂ (0.2 g/L). **142**
- Figura 5.14. Resultados obtenidos en el test de Zahn-Wellens realizado con una solución de Metasystox® (0.05 g/L de Metil Oxidemetón) a diferentes tiempos: $t_{30W} = 0$ min (sin tratar) y tras $t_{30W} = 172.2$ min, 228.1 min y 692.3 min de tratamiento. Se empleó como patrón el dietilenglicol. **143**
- Figura 5.15. Ensayo de Fenton y foto-Fenton en simulador solar de una disolución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L). **145**

- Figura 5.16. Ensayo de Fenton y foto-Fenton en planta piloto de 4 L de una disolución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L). **147**
- Figura 5.17. Ensayo de Fenton y foto-Fenton en planta piloto de 35 L de una disolución de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L). **148**
- Figura 5.18. Ensayo de fotocátalisis en simulador solar del Dimetoato 0.05 g/L empleando 0.2 y 0.5 g/L de TiO₂. **154**
- Figura 5.19. Detoxificación solar de una solución de Dimetoato (0.05 g/L) con diferentes cantidades de dióxido de titanio (0.2, 0.5 y 1.0 g/L TiO₂). Concentración relativa de Dimetoato y COD en el eje izquierdo y %inhibición (respirometría) en eje derecho. **155**
- Figura 5.20. Fotodegradación solar de una disolución Dimetoato (0.05 g/L) en una planta solar de 4 L empleando diferentes cantidades de dióxido de titanio (0.2 g/L y 0.5 g/L TiO₂): concentración relativa de Dimetoato y COD representado frente a t_{30W} (min). **156**
- Figura 5.21. Fotodegradación solar de una disolución Dimetoato, (0.05 g/L) en una planta solar de 35 L empleando 0.2 g/L de dióxido de titanio: concentración relativa de Dimetoato y COD representado frente a t_{30W} (min). **157**
- Figura 5.22. Ensayo de Fenton y foto-Fenton en simulador solar de una disolución de Dimetoato (0.05 g/L). **159**
- Figura 5.23. Ensayo de foto-Fenton en planta piloto de 35 L de una solución de Dimetoato 0.05 g/L. **161**
- Figura 5.24. Ensayo de fotocátalisis en simulador solar del Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) empleando 0.2 y 0.5 g/L de TiO₂. **167**
- Figura 5.25. Detoxificación solar de una solución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) con diferentes cantidades de dióxido de titanio (0.2, 0.5 y 1.0 g/L). Concentración relativa de Dimetoato y COD en el eje izquierdo y %inhibición (respirometría) en eje derecho. **168**
- Figura 5.26. Fotodegradación de una disolución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) mediante radiación solar empleando 0.2 g/L de TiO₂. Eje Y izquierdo, en unidades relativas, concentración de Dimetoato, DQO y COD. Eje Y derecho, EOM y EOC. **169**
- Figura 5.27. Variación de la tensión superficial en las muestras tratadas mediante fotocátalisis solar de una disolución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) con 0.2 g/L de TiO₂ tras diferentes tiempos de tratamiento. **171**

-
- Figura 5.28. Valores de inhibición obtenidos mediante respirometría para una solución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) después de diferentes periodos de radiación solar con TiO₂ (0.2 g/L). **172**
 - Figura 5.29. Valores de inhibición obtenidos mediante DBO₅ para una solución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) después de diferentes periodos de radiación solar con TiO₂ (0.2 g/L). **173**
 - Figura 5.30. Valores de inhibición obtenidos mediante inhibición de la luminiscencia de la *Vibrio fischeri* para una solución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) después de un tratamiento de fotocatalisis con 0.2 g/L de TiO₂. **174**
 - Figura 5.31. Comparación entre los valores de inhibición obtenidos mediante respirometría e inhibición de DBO₅ para una solución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) después de diferentes periodos de radiación solar con TiO₂ (0.2 g/L). **175**
 - Figura 5.32. Valores de DBO_{st} obtenidos para una disolución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) después de diferentes tiempos de irradiación en presencia de TiO₂ (0.2 g/L). **176**
 - Figura 5.33. Representación de la BOD₅, la relación DBO₅/DQO y la DQO de una disolución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) después de diferentes tiempos de irradiación en presencia de TiO₂ (0.2 g/L). **177**
 - Figura 5.34. Resultados obtenidos en el test de Zahn-Wellens realizado con una solución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) a t_{30w} = 0 min (sin tratar) y tratada mediante fotocatalisis solar con (0.2 g/L de TiO₂) tras t_{30w} = 160.6 min, 246.7 min y 403 min de tratamiento. Se empleó como patrón el dietilenglicol. **178**
 - Figura 5.35. Concentración de Dimetoato de las muestras tomadas en el test de Zahn-Wellens. **179**
 - Figura 5.36. Ensayo de Fenton y foto-Fenton en simulador solar del Laition® (Dimetoato 0.05 g/L). **180**
 - Figura 5.37. Ensayo de foto-Fenton en planta piloto de 35 L de una solución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L). **182**
 - Figura 5.38. Ensayo de fotocatalisis en simulador solar del Carbaril 0.05 g/L empleando 0.2 y 0.5 g/L de TiO₂. **188**
 - Figura 5.39. Detoxificación solar de una solución de Carbaril (0.05 g/L) con diferentes cantidades de dióxido de titanio (0.2, 0.5 y 1.0 g/L). Concentración relativa de Carbaril y COD en el eje izquierdo y %inhibición (respirometría) en eje derecho. **189**

- Figura 5.40. Fotodegradación solar de una disolución Carbaril (0.05 g/L) en una planta solar de 4 L empleando diferentes cantidades de dióxido de titanio (0.2 g/L y 0.5 g/L TiO_2): concentración relativa de Carbaril y COD representado frente a t_{30w} (min). **191**
- Figura 5.41. Ensayo de Fenton y foto-Fenton en simulador solar de una disolución de Carbaril 0.05 g/L. **193**
- Figura 5.42. Ensayo de fotocátalisis en simulador solar del Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L) empleando 0.2 y 0.5 g/L de TiO_2 . **198**
- Figura 5.43. Detoxificación solar de una solución de Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L) con diferentes cantidades de dióxido de titanio (0.2, 0.5 y 1.0 g/L). Concentración relativa de Carbaril y COD en el eje izquierdo y % inhibición (respirometría) en eje derecho. **199**
- Figura 5.44. Fotodegradación solar de una disolución de Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L) en planta piloto de 35 L empleando diferentes cantidades de dióxido de titanio (0.2 g/L y 0.5 g/L): concentración relativa de Carbaril y COD representado frente a t_{30w} (min). **201**
- Figura 5.45. Fotodegradación de una disolución de Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L) mediante radiación solar empleando 0.5 g/L de TiO_2 . Eje Y izquierdo, en unidades relativas, concentración de Carbaril, DQO y COD. Eje Y derecho, EOM y EOC. **202**
- Figura 5.46. Variación de la tensión superficial en las muestras tratadas mediante fotocátalisis solar de una disolución de Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L) y 0.5 g/L de TiO_2 tras diferentes tiempos de tratamiento. **204**
- Figura 5.47. Valores de inhibición obtenidos mediante respirometría para una solución de Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L) después de diferentes periodos de radiación solar con TiO_2 (0.5 g/L). **205**
- Figura 5.48. Valores de inhibición obtenidos mediante DBO_5 para una solución de Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L) después de diferentes periodos de radiación solar con TiO_2 (0.5 g/L). **206**
- Figura 5.49. Valores de inhibición obtenidos mediante *Vibrio fischeri* para una solución de Sevnol (Carbaril 0.05 g/L) después de diferentes periodos de radiación solar con TiO_2 (0.5 g/L). **206**
- Figura 5.50. Comparación entre los valores de inhibición obtenidos mediante respirometría, inhibición de DBO_5 y toxicidad mediante *Vibrio fischeri* para una

- solución de Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L) después de diferentes periodos de radiación solar con TiO₂ (0.5 g/L). **207**
- Figura 5.51. Representación de la BOD₅, la relación DBO₅/DQO de una disolución de Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L) después de diferentes tiempos de irradiación en presencia de TiO₂ (0.2 g/L). **208**
- Figura 5.52. Ensayo de Fenton y foto-Fenton en simulador solar del Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L). **210**
- Figura 5.53. Ensayo de Fenton y foto-Fenton en planta piloto de 35 L de una disolución de Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L). **211**
- Figura 5.54. Ensayo de fotocatalisis en simulador solar del Metidación 0.05 g/L empleando 0.2 y 0.5 g/L de TiO₂. **218**
- Figura 5.55. Detoxificación solar de una solución de Metidación (0.05 g/L) con diferentes cantidades de dióxido de titanio (0.2, 0.5 y 1.0 g/L). Concentración relativa de Metidación y COD en el eje izquierdo y %inhibición (respirometría) en eje derecho. **219**
- Figura 5.56. Fotodegradación solar de una disolución Metidación (0.05 g/L) en una planta solar de 35 L empleando 0.2 g/L de TiO₂: concentración relativa de Metidación y COD representado frente a t_{30W} (min). **220**
- Figura 5.57. Valores de nitrógeno total y formación de iones durante el tratamiento fotocatalítico detectados en las muestras tratadas en el experimento de fotocatalisis con Metidación (0.05 g/L) y 0.2 g/L de TiO₂. **221**
- Figura 5.58. Estructura química del Metidación. **222**
- Figura 5.59. Resultados obtenidos en el test de Zahn-Wellens realizado con disolución de Metidación (0.05 g/L) sin tratar y tratada mediante fotocatalisis solar durante t_{30W} = 84 min. **224**
- Figura 5.60. Ensayo de Fenton y foto-Fenton en simulador solar de una disolución de Metidación (0.05 g/L). **226**
- Figura 5.61. Ensayo de foto-Fenton en planta piloto de 35 L de una solución de Metidación (0.05 g/L). **227**
- Figura 5.62. Formación de iones durante el tratamiento de foto-Fenton para una disolución Metidación (0.05 g/L). **228**

- Figura 5.63. Ensayo de fotocátalisis en simulador solar del Ultracid® (Metidación 0.05 g/L) empleando 0.2 y 0.5 g/L de TiO₂. **232**
- Figura 5.64. Fotodegradación solar de una solución de Ultracid® (Metidación 0.05 g/L) con diferentes cantidades de dióxido de titanio (0.2, 0.5 y 1.0 g/L). Concentración relativa de Carbaril y COD en el eje izquierdo e %inhibición (respirometría) en eje derecho. **234**
- Figura 5.65. Fotodegradación solar de una disolución Ultracid® (Metidación 0.05 g/L) en una planta solar de 35 L empleando diferentes cantidades de dióxido de titanio (0.2 y 0.5 g/L): concentración relativa de Metidación y COD representado frente a t_{30W} (min). **235**
- Figura 5.66. Variación de la tensión superficial en las muestras tratadas mediante fotocátalisis solar de una disolución de Ultracid® (Metidación 0.05 g/L) con 0.2 g/L de TiO₂ tras diferentes tiempos de tratamiento. **237**
- Figura 5.67. Valores de inhibición obtenidos mediante respirometría para una solución de Ultracid® (Metidación 0.05 g/L) después de diferentes periodos de radiación solar con TiO₂ (0.2 g/L). **238**
- Figura 5.68 Inhibición de los fangos activos de las muestras tratadas mediante fotocátalisis solar con 0.5 g/L de TiO₂. **239**
- Figura 5.69. Resultados obtenidos en el test de Zahn-Wellens realizado con una solución de Ultracid® (Metidación 0.05 g/L): a t_{30W} = 0 min (sin tratar) y tratada mediante fotocátalisis solar con (0.2 g/L de TiO₂) tras t_{30W} = 86.4 min y t_{30W} = 150 min de tratamiento. Se empleó como patrón el dietilenglicol. **240**
- Figura 5.70. Resultados de HPLC obtenidos de las muestras tomadas para el test de Zahn-Wellens de una solución de Ultracid® (Metidación 0.05 g/L): a t_{30W} = 0 min (sin tratar). **240**
- Figura 5.71. Resultados obtenidos en el test de Zahn-Wellens realizado con una solución de Ultracid® (Metidación 0.05 g/L): a t_{30W} = 0 min (sin tratar) y tratada mediante fotocátalisis solar con (0.2 g/L de TiO₂) tras t_{30W} = 86.4 min de tratamiento y t_{30W} = 150 min; y de Metidación (0.05 g/L): a t_{30W} = 0 min (sin tratar) y tratada mediante fotocátalisis solar con (0.2 g/L de TiO₂) tras t_{30W} = 84.0 min. Se empleó como patrón el dietilenglicol. **241**
- Figura 5.72. Ensayo de Fenton y foto-Fenton en simulador solar del Ultracid® (Metidación 0.05 g/L). **243**

-
- Figura 5.73. Ensayo de Fenton y foto-Fenton en planta piloto de 35 L de una solución de Ultracid® (Metidatió 0.05 g/L). **244**
- Figura 5.74. Seudo constante de primer orden determinada a partir de la degradación de diferentes disoluciones con cuatro plaguicidas mediante TiO_2 (0.2 g/L) y empleando un simulador solar. **249**
- Figura 5.75. Seudo constante de primer orden determinada a partir de la degradación de diferentes disoluciones con cuatro plaguicidas mediante TiO_2 (0.2 g/L) y empleando planta piloto. **251**
- Figura 5.76. Tiempo en t_{30W} (min) necesario para la mineralización del 80% del COD inicial en plaguicidas puros y comerciales en planta piloto (todas las disoluciones con 0.05 g/L de principio activo y 0.2 g/L de TiO_2). **252**
- Figura 5.77. Tiempo en t_{30W} (min) necesario para la degradación completa del principio activo en plaguicidas puros y comerciales en planta piloto (todas las disoluciones con 0.05 g/L de principio activo y 0.2 g/L de TiO_2). **252**
- Figura 5.78. Tiempo en t_{30W} (min) necesario para la mineralización del 80% del COD inicial en plaguicidas comerciales mediante TiO_2 (0.2 g/L) y foto-Fenton. **254**
- Figura 5.79. Tiempo en t_{30W} (min) necesario para la degradación completa del principio activo en plaguicidas comerciales mediante TiO_2 (0.2 g/L) y foto-Fenton. **254**
- Figura 5.80. Tiempo en t_{30W} (min) necesario para la detoxificación del 80% en plaguicidas comerciales (empleando la respirometría) y para eliminar por completo el principio activo, empleando la fotocatalisis con TiO_2 (en condiciones óptimas). **256**
- Figura 5.81. Tiempo en t_{30W} (min) necesario para obtener el 80% de detoxificación (inh. Respirom), eliminación del principio activo, un valor de $\text{DBO}_5/\text{DQO} = 0.4$, valor de EOM estable, tiempo estimado de acoplamiento, en plaguicidas comerciales mediante fotocatalisis en condiciones óptimas. **259**
- Figura 5.82. Fotodegradación mediante proceso Fenton y foto-Fenton de una disolución Mezcla de plaguicidas comerciales en planta piloto de 35 L: concentración relativa de Dimetoato, Carbaril, Metidatió, Metil Oxidemetón y COD representado frente a t_{30W} (min). **266**
- Figura 5.83. Variación de la conductividad y la tensión superficial frente a t_{30W} (min) de las muestras tratadas mediante foto-Fenton de una solución Mezcla de plaguicidas comerciales. **268**

- Figura 5.84. Fotodegradación química (foto-Fenton) de una disolución Mezcla de plaguicidas comerciales. Eje Y izquierdo, en unidades relativas, COD y DQO. Eje Y derecho, EOM y EOC. **270**
- Figura 5.85. Valores de inhibición obtenidos mediante respirometría para una solución de Mezcla de plaguicidas comerciales después de un proceso foto-Fenton. **272**
- Figura 5.86 Valores de inhibición obtenidos mediante DBO₅ para una solución de Mezcla de plaguicidas comerciales después de un proceso foto-Fenton. **273**
- Figura 5.87. Valores de inhibición obtenidos mediante inhibición de la luminiscencia de la *Vibrio fischeri* para una solución de Mezcla de plaguicidas comerciales después de un proceso foto-Fenton. **274**
- Figura 5.88. Comparación entre los valores de inhibición obtenidos mediante respirometría, DBO₅ e inhibición de la luminiscencia de la *Vibrio fischeri* para una solución de Mezcla de plaguicidas comerciales después de un proceso foto-Fenton. **275**
- Figura 5.89. Valores de DBO_{st} para una solución de Mezcla de plaguicidas comerciales después de un proceso foto-Fenton. **276**
- Figura 5.90. Valores de DBO₅ y DBO₅/DQO para una solución de Mezcla de plaguicidas comerciales después de un proceso foto-Fenton. **277**
- Figura 5.91. Resultados obtenidos en el test de Zahn-Wellens realizado con una solución de Mezcla de plaguicidas comerciales a $t_{30W} = 0$ min (sin tratar), tratada mediante foto-Fenton tras $t_{30W} = 28$ min y $t_{30W} = 38$ min de tratamiento. Se empleó como patrón el dietilenglicol. **278**

9.2 ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla 1.1. Potenciales redox de algunos oxidantes.	35
-Tabla 1.2. Semiconductores utilizados como catalizadores en procesos fotocatalíticos.	41
- Tabla 4.1. Estructura química y composición de los plaguicidas utilizados.	63
- Tabla 4.2. Reactivos generales utilizados.	65
- Tabla 4.3. Fase móvil y condiciones de detección en los Cromatógrafos Iónicos.	86
- Tabla 5.1. Primera búsqueda de plaguicidas para su tratamiento.	119
- Tabla 5.2. Toxicidad y solubilidad de los plaguicidas elegidos en primer lugar	120
- Tabla 5.3. Listado definitivo de los plaguicidas empleados.	121
- Tabla 5.4. Toxicidad medida mediante respirometría de los plaguicidas seleccionados.	121
- Tabla 5.5. Resumen de características generales del Metasystox® (Metil-Oxidemetón 0.05 g/L).	125
- Tabla 5.6. Concentración de Metil Oxidemetón (HPLC) tras el ensayo de fotólisis de las disoluciones de 0.05 g/L de Metil Oxidemetón a diferentes pH.	126
- Tabla 5.7. Resultados de HPLC del ensayo de hidrólisis en oscuridad de las disoluciones de 0.05 g/L de Metil Oxidemetón a diferentes pH.	127
- Tabla 5.8. Resultados de COD de una disolución de Metil Oxidemetón (0.05 g/L) para comprobar la posible presencia de compuestos volátiles.	127
- Tabla 5.9. Resultados de COD del ensayo de adsorción en oscuridad de las disoluciones de Metasystox® (Metil Oxidemetón 0.05 g/L).	128
- Tabla 5.10. Resumen de características generales del Dimetoato (98%)	151
- Tabla 5.11. Resultados de HPLC del ensayo de fotólisis de las disoluciones de Dimetoato 0.05 g/L a diferentes pH.	152
- Tabla 5.12. Resultados de HPLC del ensayo de hidrólisis en oscuridad de las disoluciones de Dimetoato 0.05 g/L a diferentes pH.	152
- Tabla 5.13. Resultados de COD de una disolución de Dimetoato 0.05 g/L tras 24 h en oscuridad para comprobar la presencia de compuestos volátiles.	152

- Tabla 5.14 Resultados de COD del ensayo de adsorción de las disoluciones de Dimetoato 0.05 g/L. **153**
- Tabla 5.15. Resumen de características generales del Laition® (Dimetoato 0.05 g/L). **163**
- Tabla 5.16. Concentración de Dimetoato (HPLC) tras el ensayo de fotólisis de las disoluciones de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) diferentes pH. **164**
- Tabla 5.17. Resultados de HPLC del ensayo de hidrólisis en oscuridad de las disoluciones de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) a diferentes pH. **164**
- Tabla 5.18. Resultados de COD de una disolución de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L) para comprobar la presencia de compuestos volátiles. **165**
- Tabla 5.19. Resultados de COD (mgC/L) del ensayo de adsorción en oscuridad de las disoluciones de Laition® (Dimetoato 0.05 g/L). **166**
- Tabla 5.20. Resumen de características generales del Carbaril (98%). **185**
- Tabla 5.21. Resultados de HPLC del ensayo de fotólisis de las disoluciones de Carbaril (0.05 g/L) a diferentes pH. **186**
- Tabla 5.22. Resultados de HPLC del ensayo de hidrólisis de las disoluciones de Carbaril (0.05 g/L) a diferentes pH. **187**
- Tabla 5.23. Resultados de COD de una disolución de Carbaril (0.05 g/L) para comprobar la presencia de compuestos volátiles. **187**
- Tabla 5.24. Resultados de COD del ensayo de adsorción de las disoluciones de Carbaril (0.05 g/L). **188**
- Tabla 5.25. Resumen de características generales del Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L). **194**
- Tabla 5.26. Resultados de HPLC del ensayo de fotólisis de las disoluciones de Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L) a diferentes pH. **195**
- Tabla 5.27. Resultados de HPLC del ensayo de hidrólisis de las disoluciones de Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L) a diferentes pH. **195**
- Tabla 5.28. Resultados de COD de una disolución de Sevnol® (Carbaril 0.05 g/L) para comprobar la presencia de compuestos volátiles. **196**
- Tabla 5.29. Resultados de COD del ensayo de adsorción de las disoluciones de Sevnol® (0.05 g/L Carbaril). **197**
- Tabla 5.30. Resumen de características generales del Metidatión (0.05 g/L). **215**

-
- Tabla 5.31. Resultados de HPLC del ensayo de fotólisis de las disoluciones de Metidación 0.05 g/L a diferentes pH. **216**
 - Tabla 5.32. Resultados de HPLC del ensayo de hidrólisis en oscuridad de las disoluciones de Metidación 0.05 g/L a diferentes pH. **216**
 - Tabla 5.33. Resultados de COD de una disolución de Metidación 0.05 g/L tras 24 h en oscuridad para comprobar la presencia de compuestos volátiles. **216**
 - Tabla 5.34. Resultados de COD del ensayo de adsorción de las disoluciones de Metidación 0.05 g/L. **217**
 - Tabla 5.35. Resumen de características generales del Ultracid® (Metidación 0.05 g/L). **229**
 - Tabla 5.36. Concentración de Metidación (HPLC) tras el ensayo de fotólisis de las disoluciones de Ultracid® (Metidación 0.05 g/L) a diferentes pH. **230**
 - Tabla 5.37. Resultados de HPLC del ensayo de hidrólisis en oscuridad de las disoluciones de Ultracid® (Metidación 0.05 g/L) a diferentes pH. **230**
 - Tabla 5.38. Resultados de COD de una disolución de Ultracid® (Metidación 0.05 g/L) para comprobar la presencia de compuestos volátiles. **230**
 - Tabla 5.39. Resultados de los análisis de COD de las muestras del ensayo de adsorción en oscuridad de las disoluciones de Ultracid® (Metidación 0.05 g/L). **231**
 - Tabla 5.40 Tensión superficial (τ) determinada para disoluciones de plaguicidas comerciales antes del tratamiento y tiempo en t_{30W} (min) necesario para alcanzar la tensión superficial del agua destilada (72 mN/m). **261**
 - Tabla 5.41. Concentración de cada principio activo (HPLC) tras el ensayo de fotólisis de la Mezcla de los plaguicidas comerciales a diferentes pH. **264**
 - Tabla 5.42. Concentración de cada principio activo (HPLC) tras el ensayo de hidrólisis de la Mezcla de los plaguicidas comerciales a diferentes pH. **264**
 - Tabla 5.43. Resultados de COD de la disolución de Mezcla de plaguicidas para comprobar la posible presencia de compuestos volátiles. **265**

