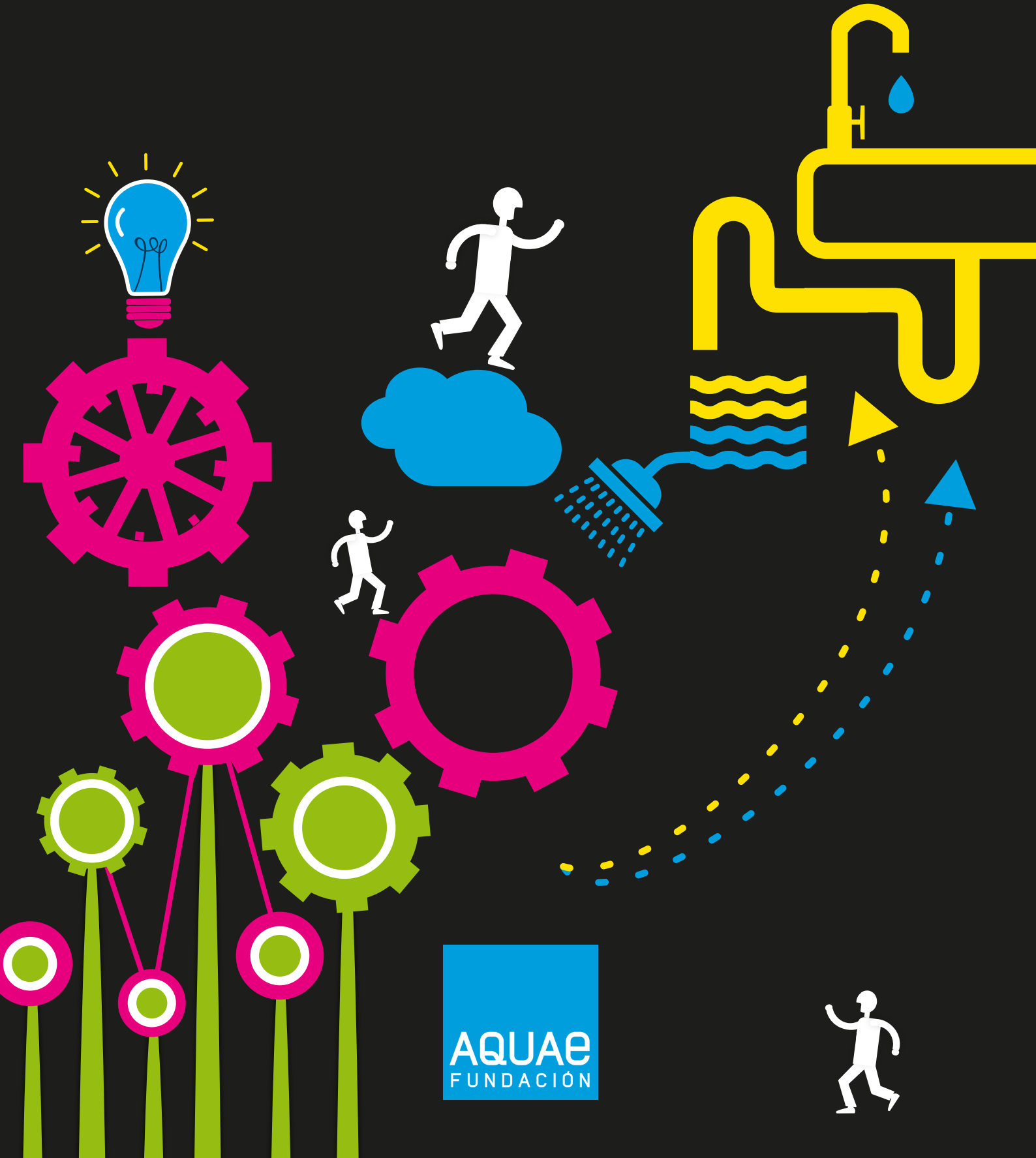


CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES

de lavado del banano en Honduras. Aplicación de técnicas de oxidación avanzada para su depuración

Rocío Lee Murillo Rubio





**Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías
del Medio Ambiente**
Universidad Zaragoza

**Caracterización de las aguas residuales de lavado
del banano en Honduras. Aplicación de técnicas de
oxidación avanzada para su depuración**

Memoria

que para optar al Grado de Doctora
por la Universidad de Zaragoza

presenta

Dña. Rocío Lee Murillo Rubio

Zaragoza, Septiembre de 2010



Dña. Judith Sarasa Alonso, Profesora Titular de Universidad del Área de Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza,

INFORMA

Que el trabajo contenido en la presente Memoria de Tesis Doctoral, titulada

“Caracterización de las aguas residuales de lavado del banano en Honduras. Aplicación de técnicas de oxidación avanzada para su depuración”, realizado por **Dña. Rocío Lee Murillo Rubio**, ha sido realizado bajo mi dirección y se corresponde y adecua al Proyecto de Tesis aprobado por el departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

Y para que así conste, firmo este documento en Zaragoza a 16 de Septiembre de 2010.

Fdo. Dra. Judith Sarasa Alonso

Me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que de una u otra manera han hecho posible la realización de esta tesis y en particular,

...A mi directora de Tesis, Dra. Judith Sarasa, Profesora Titular, y a José Luis Ovelleiro, Catedrático de Universidad del Área de Tecnologías del Medio Ambiente, del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza. La realización de esta investigación sin duda, es gracias a los sabios consejos que me han dado y la acertada dirección durante la realización de esta tesis.

... Al Laboratorio de Calidad de Aguas de la Confederación Hidrográfica del Ebro que me ha facilitado los medios materiales y humanos para realizar los análisis de cromatografía de gases.

...A la secretaría de Estado de Universidades e Investigación del Ministerio de Educación y Ciencia por la financiación concedida mediante el proyecto CTM2005-04585/TECNO.

...A la Secretaría de Estado de Investigación del Ministerio de Ciencia e Innovación, a la Diputación General de Aragón y a la Fundación Caixa Catalunya por la financiación de esta investigación a través del proyecto CTM2008-01876/TECNO.

.... A la universidad del Estado de Oregon de Estados Unidos por permitirme hacer una estancia en sus laboratorios.

...A mis antiguos y nuevos compañeros de Laboratorio.

...A mis amigas y amigos con los que he pasado buenos momentos y a Juan y Mary por esos consejos tan importantes.

... A mi familia en general por darme ánimos en todo momento en especial a mi Mamá, abuela Zoyla, tías Trini y Mary.

.... A José Ignacio por todo su apoyo sobre todo en estos últimos meses.

A mi querida abuela Zoyla

Índice general

Índice de figuras	VI
Índice de tablas	XI
Capítulo 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
Capítulo 2. ORIGEN DE LAS AGUAS RESIDUALES	11
2.1. Aspectos generales de la República de Honduras	15
2.1.1. Localización e historia.....	15
2.1.2. Climatología e hidrología	17
2.1.3. Actividad agropecuaria	19
2.1.4. Principales actividades económicas	21
2.2. La plantación de banano Tela Railroad Company.....	23
2.2.1. Historia y localización de la plantación	23
2.2.2. Cosecha y preparación del banano para su comercialización	24
2.3. Impacto medioambiental del uso de plaguicidas. Legislación	32
Capítulo 3. CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES	43
3.1. Metodología analítica	49
3.1.1. Toma de muestras y conservación	49
3.1.2. Análisis de parámetros globales	49
3.1.2.1. pH y conductividad	49
3.1.2.2. Carbono Orgánico Disuelto (COD).....	49
3.1.2.3. Materia en Suspensión (M.E.S.)	52
3.1.2.4. Turbidez	53
3.1.3. Análisis de compuestos orgánicos.....	53
3.1.3.1. Extracción Líquido-Líquido	53

3.1.3.2. Análisis cromatográfico.....	58
3.1.3.2.1. Cuantificación de plaguicidas.....	58
3.1.3.2.2. Identificación y cuantificación de otros compuestos.....	62
3.2. Resultados de la caracterización.....	63
3.2.1. Parámetros globales.....	63
3.2.2. Compuestos orgánicos.....	63
3.2.2.1. Muestra del año 2005.....	64
3.2.2.2. Muestra del año 2006.....	68
3.2.2.3. Muestra del año 2008.....	72
3.2.2.4. Interpretación de resultados.....	75
Capítulo 4. PRINCIPIOS TEÓRICOS DE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	83
4.1. Introducción.....	87
4.2. Procesos con luz Ultravioleta (UV).....	93
4.3. Procesos basados en peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂).....	95
4.3.1. Peróxido de Hidrógeno/Luz UV (H ₂ O ₂ /UV).....	95
4.3.2. Reactivo Fenton (H ₂ O ₂ /Fe).....	97
4.3.3. Tratamiento Foto-Fenton (H ₂ O ₂ /Fe/UV-Vis).....	101
4.4. Procesos basados en ozono.....	104
4.4.1. Ozono/Luz UV (O ₃ /UV).....	108
4.4.2. Ozono/Peróxido de Hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂).....	109
4.4.3. Ozono/Peróxido de Hidrogeno/Luz UV (O ₃ /H ₂ O ₂ /UV).....	111
4.5. Procesos basados en dióxido de titanio (TiO ₂).....	112
4.5.1. TiO ₂ / Luz UV-Vis.....	113
4.5.2. TiO ₂ /H ₂ O ₂ /Luz UV-Vis.....	116
4.5.3. TiO ₂ /O ₃ /Luz UV-Vis.....	117

Capítulo 5. APLICACIÓN DE TRATAMIENTOS DE OXIDACIÓN AVANZADA SOBRE LAS AGUAS RESIDUALES	121
5.1. Procedimiento experimental	127
5.1.1. Preparación de la muestra sintética.....	127
5.1.2. Análisis de clorpirifos para evaluar la eficacia de los tratamientos	128
5.1.3. Aplicación de tratamientos con luz UV.....	128
5.1.4. Aplicación de tratamientos basados en H ₂ O ₂	129
5.1.4.1. Tratamiento foto-Fenton en cámara solar	129
5.1.4.1.1. Optimización de las condiciones de tratamiento.....	130
5.1.4.1.2. Estudio de los subproductos de reacción generados.....	132
5.1.4.1.3. Estudio de los radicales producidos en la reacción foto-Fenton.....	132
5.1.4.2. Tratamiento Fenton con luz solar natural y oscuridad....	133
5.1.4.3. Tratamiento H ₂ O ₂ /UV	134
5.1.5. Aplicación de tratamientos basados en TiO ₂	134
5.1.5.1. Tratamiento con TiO ₂ y cámara solar	134
5.1.5.2. Tratamiento con TiO ₂ /H ₂ O ₂ y cámara solar.....	136
5.1.6. Aplicación de tratamientos basados en ozono.....	136
5.1.6.1. Descripción de la instalación	137
5.1.6.2. Calibración del ozonizador	138
5.1.6.3. Tratamientos con ozono y O ₃ /H ₂ O ₂	141
5.1.6.4. Tratamiento con O ₃ /UV	142
5.1.7. Aplicación del tratamiento de oxidación avanzada óptimo sobre la muestra real	143
5.2. Resultados experimentales: aplicación de POAs sobre la muestra sintética	144
5.2.1. Tratamiento con luz UV	144
5.2.2. Tratamientos basados en H ₂ O ₂	145

5.2.2.1. Tratamiento foto-Fenton en cámara solar.....	145
5.2.2.1.1. Optimización de la dosis de H ₂ O ₂	145
5.2.2.1.2. Optimización de la dosis de hierro	146
5.2.2.1.3. Optimización del pH	147
5.2.2.1.4. Optimización del tipo de sal de hierro	148
5.2.2.1.5. Estudio de los subproductos generados durante el tratamiento óptimo.....	149
5.2.2.1.6. Estudio de los radicales producidos durante la reacción foto-Fenton	152
5.2.2.2. Tratamiento Fenton con luz solar natural y oscuridad ...	153
5.2.2.3. Tratamiento H ₂ O ₂ /UV.....	155
5.2.3. Tratamientos basados en TiO ₂	156
5.2.3.1. Selección del catalizador (comercial y activado)	156
5.2.3.2. Tratamiento con TiO ₂ y cámara solar.....	157
5.2.3.3. Tratamiento con TiO ₂ /H ₂ O ₂ y cámara solar	158
5.2.4. Tratamientos basados en ozono	160
5.2.4.1. Tratamiento con ozono	160
5.2.4.2. Tratamiento con O ₃ /H ₂ O ₂	161
5.2.4.3. Tratamiento O ₃ /UV	162
5.2.5. Interpretación de resultados.....	163
5.3. Aplicación del tratamiento óptimo sobre la muestra real.....	171
5.3.1. Determinación de la eficacia del tratamiento.....	172
5.3.2. Estudio de los subproductos generados	174
5.3.2.1. Compuestos identificados después del tratamiento foto-Fenton en cámara solar.....	174
5.3.2.2. Compuestos identificados después del tratamiento foto-Fenton con luz solar natural	179
5.3.3. Evaluación de la aplicación del tratamiento a escala real	183
Capítulo 6. CONCLUSIONES	191
Capítulo 7. BIBLIOGRAFÍA	199

Anexos	231
Anexo I. LEGISLACIÓN DE HONDURAS “NORMAS TÉCNICAS DE LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES A CUERPOS RECEPTORES Y ALCANTARILLADO SANITARIO”	233
Anexo II. CARACTERÍSTICAS DEL CLORPIRIFOS	245
A.II.1. Definición y usos	247
A.II.2. Propiedades físico-químicas	248
A.II.3. Persistencia y degradación	249
A.II.4. Toxicología.....	250

Índice de figuras

Figura 2.1. Mapa de Honduras.....	15
Figura 2.2. Mapa de las cuencas hidrográficas de Honduras	17
Figura 2.3. Ubicación de La Tela Railroad Company	23
Figura 2.4. Fotografía de la bolsa protectora del banano	24
Figura 2.5. Esquema de lavado y empaque de la fruta	32
Figura 3.1. Analizador de COT Shimadzu TOC-VCSH/CSN.....	50
Figura 3.2. Rotavapor Heidolph VV 2000	56
Figura 3.3. Cromatograma de la fracción B+N de la muestra del año 2005	64
Figura 3.4. Cromatograma de la fracción Ac de la muestra del año 2005	65
Figura 3.5. Cromatograma de la fracción B+N de la muestra del año 2006	68
Figura 3.6. Cromatograma de la fracción Ac de la muestra del año 2006	69
Figura 3.7. Cromatograma de la fracción B+N de la muestra del año 2008	72
Figura 3.8. Cromatograma de la fracción Ac de la muestra del año 2008	73
Figura 4.1. Mecanismo de oxidación del benceno por radicales hidroxilo.....	91
Figura 4.2. Mecanismo de ataque del radical hidroxilo por abstracción de hidrógeno de alcanos.....	92

Figura 4.3. Esquema general de reacción de los radicales hidroxilo sobre compuestos aromáticos	93
Figura 4.4. Esquema de las reacciones químicas que tienen lugar en el proceso foto-Fenton	102
Figura 4.5. Estructura de la molécula de ozono.....	105
Figura 4.6. Diagrama de reacciones del proceso de descomposición del ozono	106
Figura 4.7. Fotoactivación de una partícula de dióxido de titanio	113
Figura 4.8. Mecanismo del proceso fotocatalítico con TiO ₂	114
Figura 5.1. Agitador Vortex	128
Figura 5.2. Reactor de vidrio y lámpara UV	129
Figura 5.3. Cámara solar Suntes CPS/CPS+ Atlas	131
Figura 5.4. Esquema de la instalación de ozonización	137
Figura 5.5. Esquema de la instalación en el momento de la calibración.....	139
Figura 5.6. Curva de calibrado del ozonizador	141
Figura 5.7. Fotografía de la instalación utilizada para el tratamiento O ₃ /UV.....	142
Figura 5.8. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo aplicando luz UV.	144
Figura 5.9. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo para distintas dosis de H ₂ O ₂ durante el tratamiento foto-Fenton en cámara solar ([Fe ³⁺] = 15 mg/ L y pH = 2)	146

Figura 5.10. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo para distintas dosis de Fe durante el tratamiento foto-Fenton en cámara solar ($[H_2O_2] = 0,01M$ y $pH = 2$)	147
Figura 5.11. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo para distintos valores de pH durante el tratamiento foto-Fenton en cámara solar ($[H_2O_2] = 0,01M$, $[Fe^{3+}] = 10\text{ mg/L}$)	148
Figura 5.12. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo para los catalizadores cloruro férrico y sulfato ferroso durante el tratamiento foto-Fenton en cámara solar ($[H_2O_2] = 0,01M$, $[Fe] = 10\text{ mg/L}$, $pH = 3,5$)	149
Figura 5.13. Principal producto de degradación del clorpirifos	151
Figura 5.14. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo durante el tratamiento foto-Fenton óptimo en cámara solar añadiendo isopropanol o cloroformo como atrapadores de radicales ...	153
Figura 5.15. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo aplicando luz solar natural ($[H_2O_2] = 0,01M$, $[Fe^{3+}] = 10\text{ mg/L}$, $pH = 3,5$)	154
Figura 5.16. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo en oscuridad total ($[H_2O_2] = 0,01M$, $[Fe^{3+}] = 10\text{ mg/L}$, $pH = 3,5$)	154
Figura 5.17. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo durante el tratamiento H_2O_2/UV ($[H_2O_2] = 0,01; 0,02$ y $0,05\text{ M}$)	155
Figura 5.18. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo utilizando 10 mg/L de TiO_2 comercial y activado	156
Figura 5.19. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo utilizando 10 mg/L de TiO_2 comercial y activado y H_2O_2 $0,01M$	157

Figura 5.20. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo aplicando diferentes dosis de TiO_2 (de 10 a 1000 mg/ L).....	158
Figura 5.21. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo aplicando TiO_2	159
Figura 5.22. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo aplicando ozono	160
Figura 5.23. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo durante el tratamiento con $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	161
Figura 5.24. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo durante el tratamiento O_3/UV	162
Figura 5.25. Comparación de la evolución de la concentración de clorpirifos utilizando solo UV, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ y foto-Fenton en cámara solar en condiciones óptimas.....	163
Figura 5.26. Comparación de la evolución de la concentración de clorpirifos durante el tratamiento Fenton en condiciones óptimas utilizando luz solar y oscuridad	164
Figura 5.27. Comparación de la evolución de la concentración de clorpirifos utilizando procesos basados en TiO_2 (TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$)	165
Figura 5.28. Comparación de la evolución de la concentración de clorpirifos utilizando procesos basados en ozono (O_3 , O_3/UV y $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	166
Figura 5.29. Comparación de la evolución de la concentración de clorpirifos utilizando los procesos óptimos basados en H_2O_2 , TiO_2 y ozono (Foto-Fenton en cámara solar, TiO_2 sólo, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ y O_3/UV) ...	167
Figura 5.30. Cromatograma de la fracción B+N de la muestra real después del tratamiento foto-Fenton en cámara solar.....	175

Figura 5.31. Cromatograma de la fracción Ac de la muestra real después del tratamiento foto-Fenton en cámara solar	175
Figura 5.32. Cromatograma de la fracción B+N de la muestra real después del tratamiento foto-Fenton con luz solar natural	179
Figura 5.33. Cromatograma de la fracción Ac de la muestra real después del tratamiento foto-Fenton con luz solar natural	180
Figura 5.34. Mapa de la radiación solar de Honduras	185

Índice de tablas

Tabla 2.1. Características de las regiones hidrográficas de Honduras	18
Tabla 2.2. Características climáticas de Honduras por zonas agroecológicas.....	19
Tabla 2.3. Principales productos agrícolas producidos en Honduras	21
Tabla 2.4. Principales productos de exportación de Honduras (de 2003 a 2007).....	22
Tabla 2.5. Descripción de los plaguicidas utilizados en la Tela Railroad Company	25
Tabla 2.6. Plaguicidas incluidos en la lista de Sustancias Prioritarias (Directiva 2008/105/CE) y Sustancias Preferentes (Real Decreto 995/2000). Normas de calidad ambiental y objetivos de calidad	37
Tabla 2.7. Plaguicidas incluidos en las listas de Sustancias Prioritarias y No Prioritarias de la E.P.A. y criterios de calidad para aguas superficiales	38
Tabla 3.1. Características del analizador de COT Shimadzu modelo TOC-V _{CSH/CSN}	51
Tabla 3.2. Condiciones de análisis para la cuantificación de plaguicidas	58
Tabla 3.3. Tiempos de retención, picos base, límites de cuantificación e intervalo de calibración para el análisis de plaguicidas Grupo 1. Organoclorados.....	59
Tabla 3.4. Tiempos de retención, picos base, límites de cuantificación e intervalo de calibración para el análisis de plaguicidas Grupo 2. Resto de plaguicidas.....	60

Tabla 3.5. Condiciones de análisis para la identificación de otros compuestos orgánicos	62
Tabla 3.6. Resultados de parámetros globales de las muestras de 2005, 2006 y 2008.....	63
Tabla 3.7. Compuestos detectados en el extracto B+N de la muestra del año 2005.....	65
Tabla 3.8. Compuestos detectados en el extracto Ac de la muestra del año 2005.....	66
Tabla 3.9. Compuestos detectados en el extracto B+N de la muestra del año 2006.....	69
Tabla 3.10. Compuestos detectados en el extracto Ac de la muestra del año 2006.....	70
Tabla 3.11. Compuestos detectados en el extracto B+N de la muestra del año 2008.....	73
Tabla 3.12. Compuestos detectados en el extracto Ac de la muestra del año 2008.....	74
Tabla 4.1. Potenciales de oxidación de las especies oxidantes	87
Tabla 4.2. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada.....	88
Tabla 4.3. Constantes de velocidad de reacción de radicales OH· con compuestos orgánicos en agua.....	89
Tabla 5.1. Características generales del TiO ₂ comercial y TiO ₂ activado.....	135
Tabla 5.2. Compuestos identificados durante el tratamiento foto-Fenton en condiciones óptimas.....	150
Tabla 5.3. Precio de los reactivos utilizados en los tratamientos de oxidación avanzada.....	168

Tabla 5.4. Estimación de los costes de cada uno de los procesos de oxidación avanzada estudiados en condiciones óptimas.....	170
Tabla 5.5. Valores de los parámetros globales y concentración de clorpirifos después del tratamiento foto-Fenton de la muestra real fortificada	173
Tabla 5.6. Compuestos detectados en el extracto B+N de la muestra real después del tratamiento foto-Fenton en cámara solar	176
Tabla 5.7. Compuestos detectados en el extracto Ac de la muestra real después del tratamiento foto-Fenton en cámara solar	177
Tabla 5.8. Compuestos detectados en el extracto B+N de la muestra real después del tratamiento foto-Fenton con luz solar natural.....	180
Tabla 5.9. Compuestos detectados en el extracto Ac de la muestra real después del tratamiento foto-Fenton con luz solar natural	181

CAPÍTULO 1.
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Capítulo 1. Introducción y objetivos

El uso de plaguicidas en la agricultura para la protección de cultivos ha aumentado considerablemente en los últimos años, lo que constituye un problema medioambiental importante ya que su aplicación tiene como consecuencia directa la contaminación de las aguas superficiales, subterráneas y suelo (Palma et al., 2004; 2009; Farré et al., 2007b). Los plaguicidas organofosforados son utilizados en gran variedad de cultivos como los de naranjas, café, verduras, maíz y bananos entre otros. Debido a su carácter tóxico, persistente y no biodegradable, los plaguicidas pueden permanecer en el medio ambiente durante largos periodos de tiempo (Bocquené y Franco, 2005; Díaz-Cruz y Barceló, 2006).

Actualmente unos 500 compuestos están registrados mundialmente como plaguicidas. Éstos se utilizan como insecticidas, acaricidas, nematocidas y helmintocidas. La letalidad de estas sustancias se puede atribuir primeramente a la habilidad de inhibir enzimas vitales para el funcionamiento del sistema nervioso (Bavcon et al., 2007a). Estos plaguicidas siguen diferentes comportamientos físicos, químicos y biológicos en el agua lo cual constituye un serio problema para el ambiente con respecto a sus productos de descomposición en sistemas acuáticos (Acero et al., 2008).

La población humana se expone a estos plaguicidas y otros microcontaminantes orgánicos a través del agua potabilizada o mediante ciertos alimentos. Por tanto, es muy importante desarrollar tratamientos eficaces para el agua potable y aguas residuales (Badawy et al., 2006).

En plantaciones convencionales de bananos se utilizan plaguicidas para proteger las semillas y raíces de parásitos, nemátodos y del hongo patógeno responsable de una enfermedad llamada sigatoka negra. Además cuando el racimo del plátano crece se cubre con una bolsa impregnada de un plaguicida organofosforado para evitar que los insectos ataquen la fruta. El uso de estos plaguicidas en las explotaciones del banano tiene un impacto negativo tanto para la salud como para el

ambiente, por lo que el uso de estos agroquímicos ha sido criticado fuertemente durante los últimos años (Matlock y de la Cruz, 2002).

En el caso particular de Honduras donde se centra este estudio, la legislación medioambiental que controla estas situaciones es escasa. La más importante es la denominada “Normas Técnicas de las Descargas de Aguas Residuales a Cuerpos Receptores y Alcantarillado Sanitario” (D.O. La gaceta, 1997). Debido a que en Honduras existen pocas Estaciones de Depuración de Aguas Residuales (EDARs), las aguas residuales (tanto de origen urbano como industrial) se vierten directamente a los ríos empeorando su calidad. Teniendo en cuenta que las aguas superficiales tienen como destino prioritario el abastecimiento a poblaciones, se debe mejorar por tanto el acceso a los servicios de agua potable mediante el desarrollo de programas de protección de las aguas superficiales no solo en Honduras sino también en Centro América (Harborne et al., 2001).

En general, las aguas residuales que contienen plaguicidas no pueden ser tratadas eficientemente con técnicas biológicas, ya que son tóxicas para los microorganismos lo que hace difícil su biodegradación (Bavcon et al., 2007a). La biodegradación para estos casos, y por lo tanto su implantación, no está suficientemente desarrollada debido al conocimiento limitado que se tiene de los cambios en las comunidades microbianas durante la biorremediación (Singh et al., 2006). Por lo tanto, la depuración de estas aguas requiere la aplicación de tratamientos físico-químicos.

Los procesos físico-químicos más difundidos en los últimos años son las técnicas de oxidación avanzada (AOTs), las cuales se basan en la generación de radicales oxigenados (hidroxilo y otros) que actúan como agentes altamente oxidantes, capaces de oxidar gran parte de compuestos orgánicos, como por ejemplo plaguicidas (Parra et al., 2002; Watts y Teel, 2005; Kusic et al., 2006b; Kitis y Kaplan, 2007; Oller et al., 2007). La generación de radicales hidroxilo se realiza utilizando reactivos como ozono, peróxido de hidrógeno y/o dióxido de titanio que se pueden combinar además con radiación UV y UV/Vis (Zhou y Smith, 2002).

Las técnicas de oxidación avanzada habitualmente utilizadas en los tratamientos de aguas contaminadas son: O_3/UV , H_2O_2/UV , $TiO_2/UV-Vis$, H_2O_2/Fe^{2+} y $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ (Glaze, 1987; Ruppert et al., 1993; Beltrán et al., 1997; Chen y Pignatello 1997; Andreozzi et al., 2000; Blanco, 2003; Wong y Chu, 2003; Gogate y Pandit 2004; Pera-Titus et al., 2004; Amat et al., 2007). Algunos de estos procesos de oxidación avanzada son utilizados por su alta eficacia y principalmente debido a la posibilidad de utilizar la luz solar como fuente de fotones (Peñuela y Barceló, 1996; Bauer y Fallman, 1997 Farré et al., 2007b). Además por regla general los contaminantes se transforman en productos más biodegradables e incluso pueden llegar a su mineralización completa hasta dióxido de carbono, agua y compuestos inorgánicos (Andreozzi et al., 1999).

El presente trabajo de investigación se centra en primer lugar en la caracterización de las aguas residuales de una plantación de banano ubicada en Honduras, en concreto La Tela Railroad Company, una de las mayores multinacionales del país. El objetivo principal es conocer si estas aguas residuales están contaminadas con plaguicidas, ya que pueden causar contaminación del medio acuático al ser vertidas directamente al río sin depurar.

Este primer objetivo se desglosa en los siguientes:

- Obtener información sobre el método de cultivo y proceso de comercialización del banano. En particular se investigarán los plaguicidas que se utilizan en esta plantación, así como la toxicidad de éstos y métodos de aplicación.
- Analizar muestras de aguas reales de la compañía bananera Tela Railroad Company para conocer sus principales características físico-químicas así como los principales compuestos presentes y sus concentraciones. En particular se hará hincapié en la presencia de plaguicidas, y más especialmente tomando como referencia aquellos incluidos en las listas de sustancias preferentes y/o prioritarias de España y la UE.

Una vez conocidos los plaguicidas presentes en las aguas residuales, el segundo objetivo principal de este trabajo es investigar la aplicación de técnicas de oxidación avanzada para la depuración de dichas aguas residuales.

Este segundo objetivo se desglosa en los siguientes:

- Aplicar distintas técnicas de oxidación avanzada basadas en la utilización de peróxido de hidrógeno, sales de hierro, dióxido de titanio y ozono combinados con luz UV y/o luz solar, utilizando para ello muestras sintéticas conteniendo el plaguicida clorpirifos detectado previamente en la caracterización de las muestras como contaminante mayoritario.
- Determinar las condiciones más favorables que produzcan la máxima degradación del contaminante sobre muestras sintéticas para cada uno de los tratamientos aplicados.
- Evaluar los costes de cada tratamiento sobre la muestra sintética.
- Definir el tratamiento óptimo y las condiciones más adecuadas para la degradación del clorpirifos.
- Estudiar los tipos de radicales (oxidantes y/o reductores) que se generan en el proceso establecido como óptimo y definir los subproductos que se puedan derivar del clorpirifos.
- Aplicar el proceso óptimo sobre la muestra real para evaluar su eficacia y determinar la posible formación de subproductos.

La Memoria de esta Tesis Doctoral está organizada en siete capítulos y dos anexos.

Seguido de este Capítulo 1. “Introducción y objetivos”, el Capítulo 2 llamado “Origen de las aguas residuales” muestra aspectos generales de Honduras tales como su hidrología, principales actividades económicas, etc. Se expone la plantación de banano objeto de estudio resaltando las características de los plaguicidas utilizados en esta plantación y la legislación relativa a la contaminación por plaguicidas.

El Capítulo 3. “Caracterización de las aguas residuales”, describe la metodología analítica que se ha utilizado para la caracterización de las aguas residuales de la plantación de banano. Se detallan los compuestos orgánicos detectados y sus concentraciones, además de otros parámetros globales.

El Capítulo 4. “Principios teóricos de los Procesos de Oxidación Avanzada” expone los principios teóricos de los procesos de oxidación avanzada más utilizados en los últimos años, los mecanismos de reacción de cada uno, así como algunos ejemplos de aplicación para degradar plaguicidas y otros compuestos.

En el Capítulo 5. “Aplicación de tratamientos de oxidación avanzada sobre las aguas residuales” se presenta el procedimiento experimental llevado a cabo para el tratamiento de las muestras y los resultados de los experimentos realizados sobre la muestra sintética hasta definir el tratamiento óptimo y sus condiciones. También se exponen los resultados de la aplicación del tratamiento óptimo sobre la muestra real.

En el Capítulo 6 se exponen las conclusiones generales de este estudio y en el Capítulo 7 se muestra la bibliografía consultada durante la realización de este estudio.

La Memoria se complementa con dos anexos. En el Anexo I se presenta el documento completo de la legislación de Honduras “Normas Técnicas de las Descargas de Aguas Residuales a Cuerpos Receptores y Alcantarillado Sanitario” y en el Anexo II “Características del clorpirifos” se presentan algunos datos fundamentales de este plaguicida: propiedades físico-químicas, toxicológicas, etc.

CAPÍTULO 2.
ORIGEN DE LAS AGUAS RESIDUALES

Capítulo 2. Origen de las aguas residuales

En este capítulo se presenta la historia, características climatológicas e hidrológicas de Honduras, así como las principales actividades agropecuarias y económicas del país. Se describe la plantación de banano donde se han obtenido las muestras de agua residual objeto de estudio y se hace especial hincapié en los plaguicidas utilizados en esta plantación para la protección de las cosechas. Se hace referencia además al impacto ambiental que provoca el uso de plaguicidas tanto en el país como en otros países de América y Europa y se expone legislación más importante relativa a la contaminación por plaguicidas existente en Honduras, Estados Unidos, España y Europa.

Contenido del capítulo:

2.1. Aspectos generales de la República de Honduras.....	15
2.1.1. Localización e historia	15
2.1.2. Climatología e hidrología	17
2.1.3. Actividad agropecuaria	19
2.1.4. Principales actividades económicas.....	21
2.2. La plantación de banano Tela Railroad Company	23
2.2.1. Historia y localización de la plantación.....	23
2.2.2. Cosecha y preparación del banano para su comercialización	24
2.3. Impacto medioambiental del uso de plaguicidas. Legislación.....	32

Capítulo 2. Origen de las aguas residuales

2.1. Aspectos generales de la República de Honduras

2.1.1. Localización e historia

La República de Honduras forma parte de Centroamérica y se encuentra situada entre los 12° y 16° N de latitud y los 83° y 89° W de longitud. Al norte, cerca de 800 kilómetros de sus costas están bañadas por el Mar Caribe y al sur, en el océano Pacífico, se encuentra el golfo de Fonseca (figura 2.1). Al sureste tiene frontera con Nicaragua y al oeste con El Salvador y Guatemala. El país tiene una extensión de 112.492 kilómetros cuadrados y una población de 7.537.000 habitantes. Actualmente su capital es Tegucigalpa (www.bch.hn, 2009).



Figura 2.1. Mapa de Honduras (<http://www.vmapas.com>, 2009)

La cordillera centroamericana que atraviesa el país del nordeste al sureste, lo divide en dos grandes regiones: la oriental y la occidental, esta última con alturas que sobrepasan los 2000 metros.

Su historia se remonta al período de colonización, cuando en 1524 Hernán Cortés, conquistador de México, envió a Cristóbal de Olid a esta zona para que conquistara el territorio ocupado por los indígenas hondureños, en su mayoría lencas, jicaques, payos y arahuacos. La conquista se caracterizó además por las luchas entre los distintos centros de poder español localizados en México, Panamá y Santo Domingo. De esta forma, Honduras constituyó una provincia dependiente del virreinato de Nueva España. Después de la independencia centroamericana de España en 1821 y de México en 1823, se unió a la federación de las Provincias Unidas del Centro de América. En 1838 Honduras proclamó su autonomía; no obstante, sus vecinos más fuertes, especialmente Guatemala, ejercieron una gran influencia en la política hondureña hasta comienzos del siglo XX (http://www.voyagesphotosmanu.com/independencia_honduras., 2009).

A finales del siglo XIX, las compañías mineras estadounidenses jugaron un papel muy destacado en el desarrollo económico hondureño, lo que no impidió que Honduras continuara siendo el país menos desarrollado de Centroamérica. Durante la primera mitad del siglo XX varias compañías frutícolas estadounidenses como la United Fruit Company, la Standard Fruit Company y Cuyamel hicieron rápidamente del banano la principal exportación del país, obteniendo concesiones favorables por parte del gobierno.

La compañía United Fruit adquirió Cuyamel en 1929, convirtiéndose en la mayor propietaria del país. Honduras aumentó sus exportaciones, desarrolló sus puertos caribeños y la ciudad de San Pedro Sula se convirtió en el principal centro de población de toda la llanura caribeña de Centroamérica. Sin embargo, la casi totalidad de los beneficios fue a parar a las compañías frutícolas estadounidenses, por lo que la mayor parte del país permaneció muy poco poblado y con un alto índice de analfabetismo (http://www.voyagesphotosmanu.com/independencia_honduras., 2009).

2.1.2. Climatología e hidrología

El clima del país se registra como sub-tropical y las temperaturas promedio varían entre 18°C y 29°C. La costa norte es esencialmente caliente y húmeda y en ella se encuentran grandes extensiones de tierra fértil. Se consideran sólo dos estaciones climáticas: la temporada de lluvias, que se extiende de junio a octubre, y la temporada seca, de noviembre a mayo.

Honduras está dividida en 21 cuencas hidrográficas: las cuencas de los ríos Aguán, Cangrejal, Chamelecón, Choluteca, Coco (o Segovia), Cruta, Goascorán, Leán, Lempa, Lislis, Motagua, Nacaome, Negro, Patuca, Plátano, Sampile, Tinto, Ulúa, Warunta, Islas del Golfo Fonseca e Islas del Atlántico. En la figura 2.2 se presenta un mapa de las cuencas hidrográficas. No se incluyen las cuencas de las Islas del Atlántico, las del Golfo de Fonseca ni la cuenca de Lislis porque no aportan un caudal considerable.

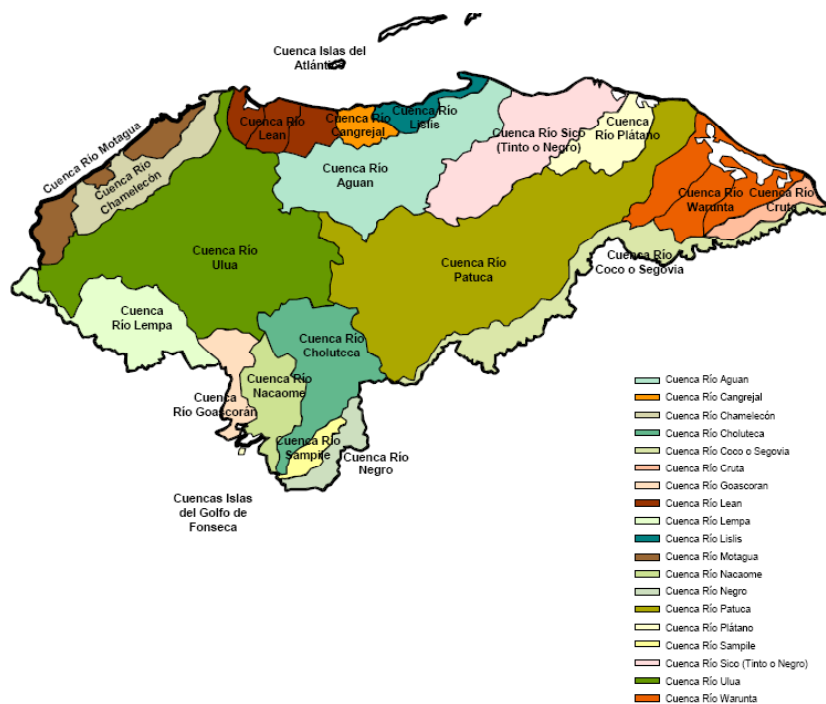


Figura 2.2. Mapa de las cuencas hidrográficas de Honduras
(<http://www.sanaa.hn>, 2009)

En la tabla 2.1 se presentan las principales características de las regiones hidrográficas de Honduras (<http://www.fao.org>, 2010). Los ríos

más largos desembocan en el Caribe, destacando el Coco (o Segovia), en tanto que los más numerosos, pequeños y caudalosos lo hacen en el Pacífico, siendo el río Choluteca el más largo.

Tabla 2.1. Características de las regiones hidrográficas de Honduras

Cuenca	Área (km²)	Volumen (10⁶ m³/año)	Longitud (km)	Pendiente Media (%)
VERTIENTE ATLÁNTICO	88034	75397		
Río Patuca	24762,4	23706	592	0,32
Río Ulúa	21230,6	16959	358	0,42
Río Aguán	10386,1	7329	275	0,47
Río Tinto	7090,8	5908	358	0,45
Río Warunta y otros	5561,0	Incluido en Cruta	110	0,32
Río Coco (o Segovia)	5305,2	5554	-	-
Río Chamelecón	4399,3	3264	256	0,47
Río Lean	2161,0	Incluido en Cangrejal	71	0,85
Río Motagua	2141,1	2072	-	-
Río Cruta	1314,0	7109	120	0,08
Río Cangrejal	1255,0	271	38	5,26
Río Plátano y otros	1248,3	3225	115	0,61
Río Cangrejal- Aguan	1179,0	Incluido en Cangrejal	30	1,67
VERTIENTE PACÍFICO	18680	11527		
Río Choluteca	7681,6	3032	349	0,49
Río Lempa	5717,0	3872	60	2,67
Río Nacaome	2745,1	2061	110	1,45
Río Guascorán	1576,6	1200	141	1,24
Río Negro y Sample	959,5	1362	105	1,00
TOTAL	106714	86924		

El único lago natural es el Lago Yojoa con 90 km² de superficie que colinda con varias lagunas. Entre los deltas de los ríos Coco y Patuca se encuentra la laguna de Caratasca. Además, existen cinco embalses en operación con propósitos hidroeléctricos y de abastecimiento de agua potable que almacenan un total de 4,21 x 10³ millones de m³.

Honduras se divide en cinco zonas agroecológicas según sus características climáticas, que se detallan en la tabla 2.2 (<http://www.fao.org>, 2010).

Tabla 2.2. Características climáticas de Honduras por zonas agroecológicas

Zona	Departamentos	Precipit. promedio (mm)	T ^a media anual (°C)	Est. lluviosa	Clima
Norte-Costa Atlántico-Valles interiores	Colón y Gracias a Dios	2400	27	May-Abr	Tropical húmedo
	Cortés, Atlántida y Yoro	1200 – 1800	26	May-Nov	Tropical seco
Occidental	Ocotepeque, Copán, Santa Bárbara, Lempira	1200 – 2200	23	Abr-Nov	Tropical y subtropical seco
Central	La Paz, Comayagua y partes de Intibucá, Yoro y Francisco Morazán	400 – 1200	24	May-Oct	Templado subtropical
Centro-Oriental	Olancho y El Paraíso	400 – 2000	25	May-Oct	Templado cálido
Sur	Valle y Choluteca	1680	29	May-Nov	Sabana tropical

2.1.3. Actividad agropecuaria

Debido a las características climáticas de las diferentes zonas del país mencionadas anteriormente en la tabla 2.2, la producción agropecuaria se divide según se describe a continuación:

- Zona Norte. La costa Atlántica de la zona Norte está constituida por una franja de tierras aluviales fértiles, ocupadas con plantaciones de bananos, cítricos y piñas para exportación, cultivos de arroz, cacao, frijoles y ganadería para el consumo interno. En los valles interiores se cultiva banano, caña de azúcar, cítricos, arroz, maíz, palma africana, soja, plátanos, cacao y chile tabasco.
- Zona Occidental. En las laderas de altura media se explota la ganadería extensiva y cultivos de maíz, frijoles, plátanos y principalmente café bajo sombra. En los valles con suelos más fértiles se cultiva caña de azúcar, maíz, arroz, soja, sorgo, frijoles y tabaco, además de actividades ganaderas.
- Zona Central. En laderas se cultiva maíz, frijoles, sorgo, caña de azúcar, soja, arroz, patatas, hortalizas y frutas.
- Zona Centro-Oriental. En las partes intermedias de ladera relativamente húmedas se planta café, cítricos, mangos, maíz y frijoles. En los valles, los suelos son aluviales medianamente fértiles ocupados predominantemente por pastos que soportan ganadería extensiva. Estos valles constituyen una de las principales zonas productoras de granos básicos del país (maíz, sorgo, arroz, frijoles y soja), además de hortalizas, frutales, caña de azúcar y algodón.
- Zona Sur-Este. Las tierras altas constituyen una región, donde en su parte relativamente húmeda hay plantaciones de café y el resto está poco cultivado. En los valles donde hay suelos medianamente fértiles existen cultivos de algodón, melón, caña de azúcar y ajonjolí. Acercándose al litoral, la principal actividad es la ganadería de tipo extensivo. La faja litoral contiene importantes recursos pesqueros.

La presión ejercida en Honduras sobre sus bosques es altísima, experimentando un proceso de deforestación sin control. A esto se añade la deforestación provocada por desastres naturales como el huracán Mitch, que en noviembre de 1998 fue el más grave del siglo XX y causó daños por más de 2000 millones de dólares. Dejó además cerca de 7000 muertos y 1,9 millones de damnificados. Se perdió el 70 por ciento de la

producción agropecuaria nacional y se produjeron graves daños en las infraestructuras de riego y drenaje (<http://www.fao.org>, 2009).

2.1.4. Principales actividades económicas

La economía del país depende principalmente del sector agropecuario. La producción agrícola de los principales productos durante los años 2003 al 2007 se presenta en la tabla 2.3 en miles de toneladas (www.bch.hn, 2009).

Tabla 2.3. Principales productos agrícolas producidos en Honduras

Producto	Miles de toneladas producidas por año				
	2003	2004	2005	2006	2007
Arroz en granza	20	21	19	22	24
Banano	523	623	608	517	532
Café	181	207	167	200	218
Caña de azúcar	4607	5366	5130	5581	5970
Frijoles	100	97	99	100	109
Maicillo o sorgo	57	59	65	65	69
Maíz	516	514	517	532	618
Palma africana (aceite)	930	940	961	1043	1114
Plátanos	63	68	69	73	76

Como puede verse en la tabla 2.3, el principal producto es la caña de azúcar, seguido de la palma africana (que sirve en la producción del aceite de palma), el banano y el maíz. Las exportaciones de estos productos representan grandes ingresos al país, a los que hay que agregar los derivados de la exportación de metales (oro, plata, plomo y zinc), los procesados (como el aceite de palma, manufacturas de madera, jabones y detergentes) y el marisco (camarones y langostas).

En la tabla 2.4 se presentan los principales productos de exportación (www.bch.hn, 2009). Se observa que los principales productos de exportación por su valor en el mercado son el café, el

banano y el marisco (camarón y langosta). De estos datos se deduce que la producción de banano en Honduras es una de las mayores fuentes de ingresos económicos para el país. De hecho los bananos fueron los primeros en cultivarse a gran escala en Honduras para su exportación principalmente a los Estados Unidos de América. Actualmente existen varias multinacionales dedicadas a la exportación de banano, entre ellas la Tela Railroad Company, Dole y Estandar Fruit Company.

Tabla 2.4. Principales productos de exportación de Honduras (de 2003 a 2007)

Producto	Valor en millones de dólares por año				
	2003	2004	2005	2006	2007
Café	192	277,2	366,3	423,6	516,5
Banano	133,3	208,8	260,3	251,9	289,5
Camarón y langosta	164,9	183,6	180,6	199,8	191,3
Oro	70,1	73,6	63,2	79,9	75,4
Puros y cigarrros	59,4	71,3	75,2	85	82,2
Aceite de palma	55,5	59,3	56,3	66,2	110,5
Tilapia (pescado)	16,6	23,6	41,3	42,7	55,5
Jabón y detergentes	34,2	53,4	42,5	42,6	41,7
Madera	32,9	35	43,3	44	46,4
Melones y sandías	35,5	35	35,9	35,3	35,5
Plomo y zinc	16,9	25,7	24,8	69,1	81,5
Manufacturas de madera	38,8	38,6	40,8	38,7	35,6
Piñas	16,6	21,6	20,2	18,6	20,3
Azúcar	3,2	14,9	24,8	30,5	19,3
Plata	2,5	5,8	5,2	11,1	17,6
Tabaco	11,9	8	12,9	12,4	14,2
Otros	464,3	505,1	598,4	602,4	634,9
TOTAL	1358,6	1640,4	1892,4	2053,9	2267,8

2.2. La plantación de banano Tela Railroad Company

El estudio de caracterización de las aguas residuales de lavado del banano se ha realizado sobre muestras reales tomadas en la compañía “Tela Railroad Company”, una de las más importantes del país. Esta compañía, así como el cultivo y procesado del banano hasta su comercialización se describen a continuación.

2.2.1. Historia y localización de la plantación

La *Tela Railroad Company* se encuentra ubicada en La Lima, Cortés (figura 2.3). Inició sus operaciones en Honduras en 1912 comercializando la marca “Chiquita Banana”. Su establecimiento en el país tuvo mucha importancia debido a que en 1925 la compañía creó el Jardín Botánico Lancetilla para la investigación botánica, y en 1942 fundó la Escuela Agrícola Panamericana llamada “El Zamorano” con el patrocinio del gobierno Hondureño.

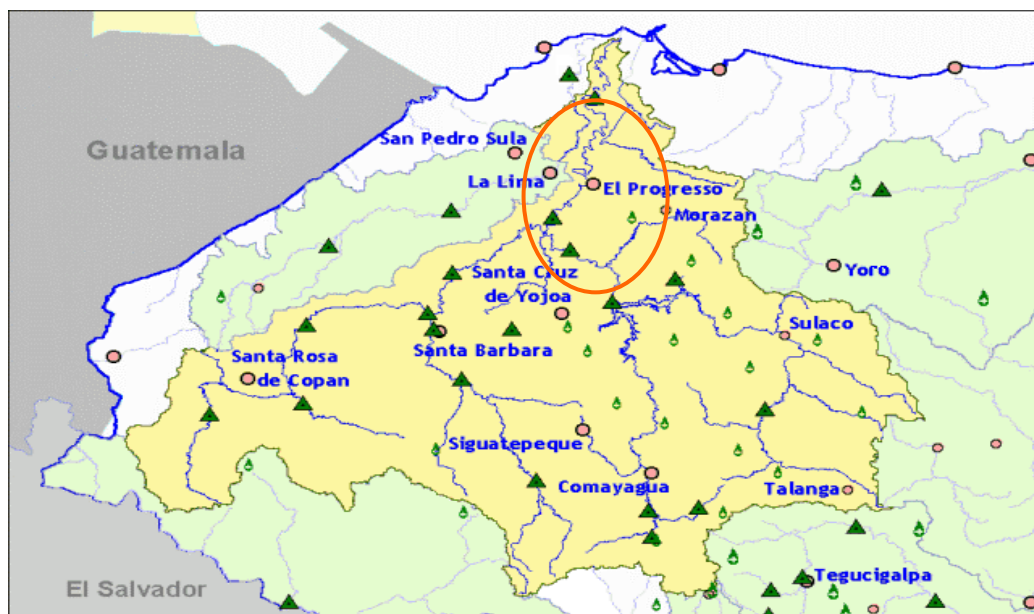


Figura 2.3. Ubicación de La Tela Railroad Company (<http://pr.water.usgs.gov>, 2009)

En 1972 las plantaciones de banano fueron afectadas gravemente por una enfermedad denominada sigatoka negra y en 1974 la empresa sufrió grandes pérdidas por el huracán Fifi donde perdió el 50% de sus fincas. En 1983, vientos muy fuertes destruyeron casi la mitad de las

plantaciones, y en 1998 el huracán Mitch arrasó el 95% de sus fincas, por lo que en 1999 se rehabilitaron las plantaciones bajo nueva tecnología de producción. Actualmente la *Tela Railroad Company* emplea a 2326 personas y las fincas de cultivos abarcan 2906 hectáreas, generando una productividad de 2573 cajas/ha de banano al año.

2.2.2. Cosecha y preparación del banano para su comercialización

Las matas madre de banano tardan 9 meses en desarrollarse hasta que muestran la bellota, de la que sale el racimo de banano. Durante este periodo de tiempo, éstas son cubiertas con bolsas plásticas impregnadas con un insecticida para controlar a los insectos que atacan la fruta (figura 2.4).



Figura 2.4. Fotografía de la bolsa protectora del banano

Esta práctica es similar a la realizada en plantaciones de otros países centroamericanos como Costa Rica (Matlock y de la Cruz, 2002). El racimo puede cortarse en 3 meses aproximadamente. Una vez que la mata es cortada para la cosecha, el banano no vuelve a nacer en la misma sino que mientras ésta crece va generando brotes que salen de la base. De ellos se elige el mejor, para convertirse en la siguiente generación a producir. Por esta razón en la finca se habla de planta “madre” e “hija”.

Para proteger las cosechas y optimizar la producción de éstas, la compañía *Tela Railroad Company* utiliza grandes cantidades de plaguicidas de diferentes tipos y toxicidades. En la tabla 2.5 se presentan los principales plaguicidas que se utilizan, junto con sus características y en algunos casos el modo de aplicación.

Tabla 2.5. Descripción de los plaguicidas utilizados en la *Tela Railroad Company*

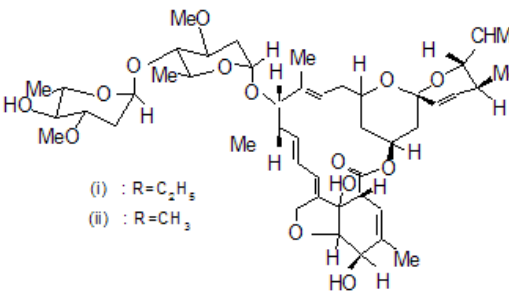
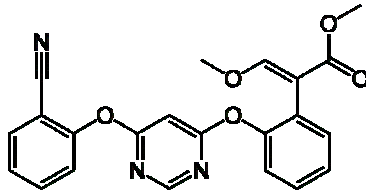
Nombre comercial ⁽¹⁾	Nombre químico y fórmula molecular ⁽²⁾	Información adicional
Abamectin	<p>≥80% Avermectin B1a y ≤20 % avermectin B1b. Avermectin A1a</p> <p>$C_{48}H_{72}O_{14}$ (avermectin B1a) + $C_{47}H_{70}O_{14}$ (avermectin B1b)</p>  <p>(i) : R=C₂H₅ (ii) : R=CH₃</p>	<p>Insecticida y acaricida</p> <p>Toxicidad II⁽³⁾</p>
Azoxystrobin	<p>Methyl(E)-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate</p> <p>$C_{22}H_{17}N_3O_5$</p> 	<p>Fungicida</p> <p>Toxicidad IV⁽³⁾</p> <p>Se aplica 0,09 kg/ha año de ingrediente activo cada 7 días en un promedio de 48 ciclos al año</p>
Azufre	<p>Sulphur S₈</p>	<p>Insecticida y acaricida</p> <p>Toxicidad II⁽³⁾</p>

Tabla 2.5. Descripción de los plaguicidas utilizados en la *Tela Railroad Company*
 (continuación)

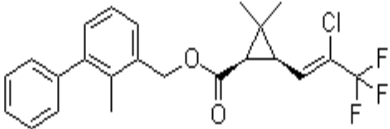
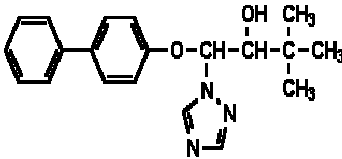
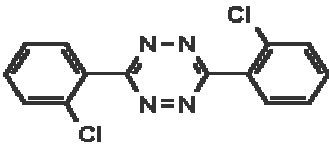
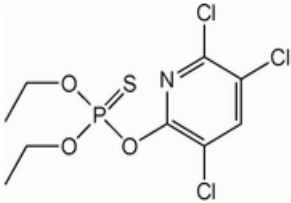
Nombre comercial ⁽¹⁾	Nombre químico y fórmula molecular ⁽²⁾	Información adicional
Bifentrina	2-Methylbiphenyl-3-ilmethyl(Z)- (1RS;3RS)-3-(2-chloro-3,3,3- trifluoroprop-1-enyl)-2,2-dimethylci- clopropanecarboxilate $C_{23}H_{22}ClF_3O_2$ 	Insecticida y acaricida Toxicidad II ⁽³⁾
Bitertanol	β -([1,1'-Biphenyl]-4-yloxy)- α -(1,1- dimethylethyl)-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole-1- ethanol $C_{20}H_{23}N_3O_2$ 	Fungicida Toxicidad III ⁽³⁾ Se aplica 0,36 kg/ha año de ingrediente activo cada 7 días en un promedio de 48 ciclos al año
Clofentesine	3,6-bis(2-Chlorophenyl)-1,2,4,5- tetrazine $C_{14}H_8Cl_2N_4$ 	Insecticida y acaricida Toxicidad II ⁽³⁾
Clorpirifos	Diethyl O-(3,5,6-trichloro-2-pyridinyl) phosphorothioate $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$ 	Insecticida y acaricida Toxicidad II ⁽³⁾ Se impregna un 1% de masa equivalente a 0,7 kg/ha año de ingrediente activo en las bolsas que protegen la fruta

Tabla 2.5. Descripción de los plaguicidas utilizados en la *Tela Railroad Company*
(continuación)

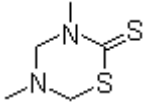
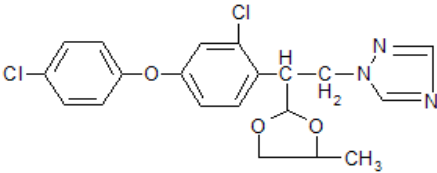
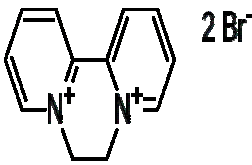
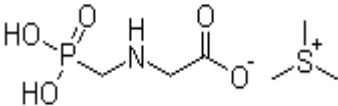
Nombre comercial ⁽¹⁾	Nombre químico y fórmula molecular ⁽²⁾	Información adicional
Dazomet	3,5-Dimethyl-1,3,5-thiadiazinane-2-thione $C_5H_{10}N_2S_2$ 	Bactericida Toxicidad III ⁽³⁾
Difenoconazol	3Chloro-4-[(2 <i>RS</i> ,4 <i>RS</i> ;2 <i>RS</i> ,4 <i>SR</i>)-4-methyl-2-(1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1,3-dioxolan-2-yl]phenyl 4-chlorophenyl ether $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_3$ 	Fungicida Toxicidad III ⁽³⁾ Se aplica 0,42 kg/ha año de ingrediente activo cada 7 días, un promedio de 48 ciclos al año
Diquat Dibromuro	1,1-Etilene-2,2-dipiridilium dibromuro $C_{12}H_{12}Br_2N_2$ 	Herbicida Toxicidad II ⁽³⁾ Se aplica cada 6 semanas en un promedio de 10 ciclos al año con una cantidad de 1,59 kg/ha año de ingrediente activo
Glifosato-trimesium	Trimethylsulfonium <i>N</i> -hydroxyphosphinato-methyl] glycine $C_6H_{16}NO_5PS$ 	Herbicida Toxicidad III ⁽³⁾ Se aplica cada 6 semanas en un promedio de 10 ciclos al año con una cantidad de 0,83 kg/ha año de ingrediente activo

Tabla 2.5. Descripción de los plaguicidas utilizados en la *Tela Railroad Company*
 (continuación)

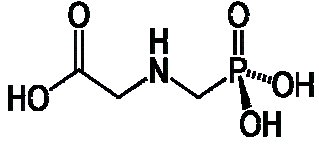
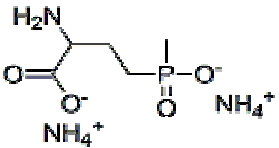
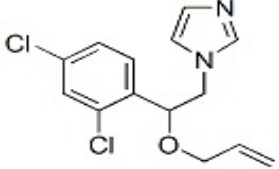
Nombre comercial ⁽¹⁾	Nombre químico y fórmula molecular ⁽²⁾	Información adicional
Glifosato	N-(phosphonomethyl) glycine $C_3H_8NO_5P$ 	Herbicida Toxicidad II ⁽³⁾ Se aplica cada 6 semanas en un promedio de 10 ciclos al año con una cantidad de 0,83 kg/ha año de ingrediente activo
Glufosinato amónico	2-Amino-4-hydroxymethyl phosphinyl-butanoic acid monoammonium salt $C_5H_{18}N_3O_4P$ 	Herbicida Toxicidad III ⁽³⁾ Se aplica cada 6 semanas en un promedio de 10 ciclos al año con una cantidad de 0,83 kg/ha año de ingrediente activo
Glutaraldehído y doble cadena de amonio cuaternario	Ammonium quaternary $OHC(CH_2)_3CHO, 2-CH_3(CH_2)_{17}N^+(Cl)(CH_3)_3$	Desinfectante
Imazalil	1-(β-Allyloxy-2,4-dichlorophenethyl)imidazole $C_{14}H_{14}Cl_2N_2O$ 	Fungicida Toxicidad II ⁽³⁾ Se rocía mediante avioneta para proteger la copa de la mata

Tabla 2.5. Descripción de los plaguicidas utilizados en la *Tela Railroad Company* (continuación)

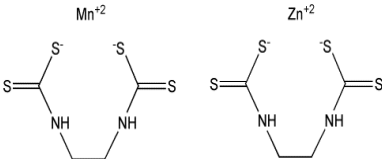
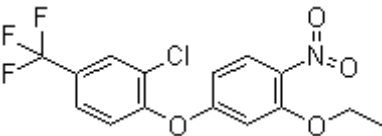
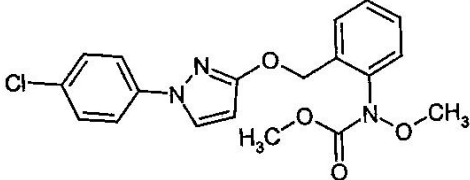
Nombre comercial ⁽¹⁾	Nombre químico y fórmula molecular ⁽²⁾	Información adicional
Mancozeb	<p>Manganese ethylenebis(dithiocarbamate) (polymeric) complex with zinc salt</p> <p>$(C_4H_6MnN_2S_4)_x(Zn)_y$</p> 	<p>Fungicida</p> <p>Toxicidad IV⁽³⁾</p> <p>Se aplica 29,99 kg/ha año de ingrediente activo cada 7 días, en un promedio de 48 ciclos al año</p>
Orchex	<p>Orchex 796 oil, petroleum derivative</p>	<p>Toxicidad IV⁽³⁾</p> <p>Utilizado como spray</p>
Oxifluorfen	<p>2-Chloro-α,α,α-trifluoro-p-tolyl 3-ethoxy-4-nitrophenyl ether</p> <p>$C_{15}H_{11}ClF_3NO_4$</p> 	<p>Herbicida</p> <p>Toxicidad II⁽³⁾</p> <p>Se aplica 0,48 kg/ha año de ingrediente activo cada 6 semanas, un promedio de 10 ciclos al año</p>
Piraclostrobin	<p>Methyl 2-[1(4-chlorophenyl)pyrazol3yloxymethyl]-N-methoxycarbanilate</p> <p>$C_{19}H_{18}ClN_3O_4$</p> 	<p>Fungicida</p> <p>Toxicidad III⁽³⁾</p>

Tabla 2.5. Descripción de los plaguicidas utilizados en la *Tela Railroad Company*
 (continuación)

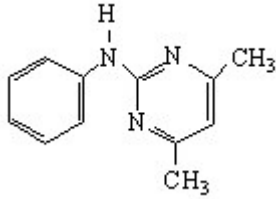
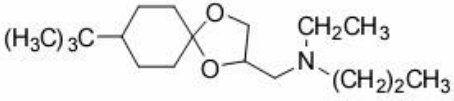
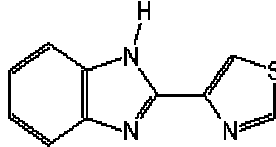
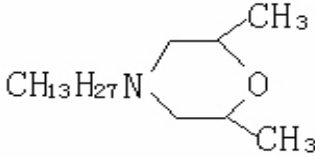
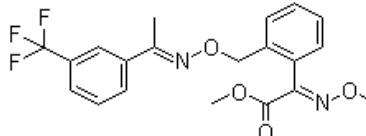
Nombre comercial ⁽¹⁾	Nombre químico y fórmula molecular ⁽²⁾	Información adicional
Pirimetanil	N-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl) aniline $C_{12}H_{13}N_3$ 	Fungicida Toxicidad III ⁽³⁾ Se aplica 0,88 kg/ha año de ingrediente activo cada 7 días en un promedio de 48 ciclos al año
Spiroxamine	8-tert-Butyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-ylmethyl(ethyl)(propyl)amine $C_{18}H_{35}NO_2$ 	Fungicida Toxicidad II ⁽³⁾ Se aplica 0,77 kg/ha año de ingrediente activo cada 7 días, en un promedio de 48 ciclos al año
Tiabendazole	4-(1H-Benzimidazol-2-yl)-1,3-thiazole $C_{10}H_7N_3S$ 	Fungicida Toxicidad III ⁽³⁾ Se rocía mediante avioneta para proteger la copa de la mata
Tridemorph	Reaction mixture of 4-alkyl-2,6-dimethylmorpholines, where "alkyl" is mixture of C_{11} – C_{14} homologues of which 60–70% is tridecyl $C_{19}H_{39}NO$ 	Fungicida Toxicidad II ⁽³⁾ Se aplica 3,29 kg/ha año de ingrediente activo cada 7 días, en un promedio de 48 ciclos al año

Tabla 2.5. Descripción de los plaguicidas utilizados en la *Tela Railroad Company*
(continuación)

Nombre comercial ⁽¹⁾	Nombre químico y fórmula molecular ⁽²⁾	Información adicional
Trifloxystrobin	Methyl (<i>E</i>)-methoxyimino-{(<i>E</i>)- α -[1-(α,α,α -trifluoro- <i>m</i> -tolyl)ethylideneaminoxy]- <i>o</i> -tolyl} acetate $C_{20}H_{19}F_3N_2O_4$ 	Fungicida Toxicidad IV ⁽³⁾ Se aplica 0,003 kg/ha año de ingrediente activo cada 7 días en un promedio de 48 ciclos al año
⁽¹⁾ Datos facilitados por la Tela Railroad Company ⁽²⁾ Fuente: http://www.chemfinder.com , 2009 ⁽³⁾ Clasificación del I al IV siendo I mayor toxicidad y IV menor toxicidad		

Una vez que se cortan los racimos de banano, éstos se preparan para su comercialización mediante un sistema de lavado. Durante el lavado los bananos son rociados con chorros de agua a presión junto con un fungicida y luego son empaquetados. El agua de lavado se recoge en unos canales de desagüe, al final de los cuales se colocan unas rejillas que retienen los sólidos (figura 2.5). Las aguas del lavado del banano son conducidas a una balsa y desde ahí son vertidas al río Ulúa sin recibir ningún tratamiento previo antes de su vertido. La empresa genera al mes aproximadamente 38820 m³ de agua residual.

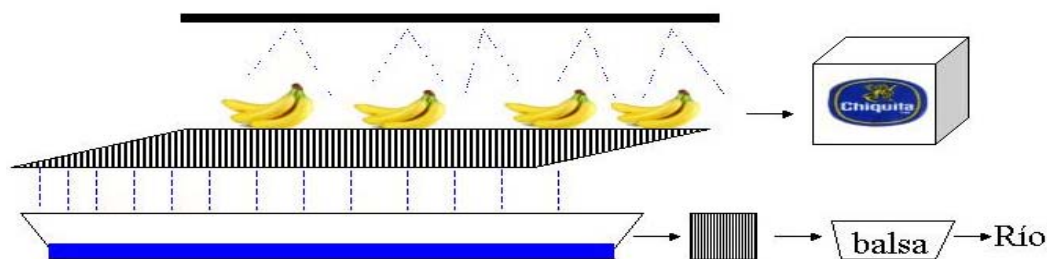


Figura 2.5. Esquema de lavado y empaque de la fruta

2.3. Impacto medioambiental del uso de plaguicidas. Legislación

El uso extendido de diversos tipos de plaguicidas en agricultura provoca que estas sustancias frecuentemente se encuentren como contaminantes en aguas superficiales y subterráneas, peces, otros organismos acuáticos y suelos. En el caso que nos ocupa, debido a la escorrentía superficial y a que las aguas del lavado del banano no reciben ningún tratamiento previo antes de su vertido, residuos de plaguicidas son vertidos continuamente al río Ulúa.

En un estudio anterior realizado en Honduras se identificaron cerca de veinte compuestos organoclorados y nueve organofosforados en la cuenca de río Choluteca, tanto en el suelo como en el agua de los ríos Choluteca, Zamorano y La Lima (Kammerbauer y Moncada, 1998). Los plaguicidas organoclorados más frecuentes detectados en el suelo fueron dieldrin y DDT. En el agua de los ríos Choluteca, Zamorano y La Lima se encontró entre 0,05 y 0,1 mg/ L de DDT, entre 0,05 y 0,25 mg/ L de clordano, entre 0,005 y 0,035 mg/ L de dieldrin y hasta 0,01 mg/ L de aldrin. Estos autores también detectaron pesticidas en canales de abastecimiento de agua potable, como clordano, clorpirifos, heptaclor y lindano en concentraciones de 0,030; 0,020; 0,085 y 0,005 mg/ L, respectivamente. En este estudio también se encontró DDT y dieldrin en el tejido animal de vacas y DDT y lindano en muestras de leche. Asimismo, en peces se encontraron heptaclor, endrin y clorpirifos.

En general, se puede afirmar que la presencia de pesticidas en el medio acuático es habitual, según han demostrado otros autores. Banks et al., (2005) encontraron clorpirifos y diazinon en aguas del río Denton, Texas, USA. Rainwater et al., (2007) encontraron los plaguicidas endrin, metoxiclor, p,p'-DDE, y p,p'-DDT en ríos de Costa Rica y Belice en concentraciones que pueden afectar la vida acuática, y más específicamente la de los cocodrilos (Wu et al., 2000). En varios países centroamericanos se han encontrado plaguicidas organoclorados en sedimentos y lagos (Carvalho et al., 2002; Spongberg, 2004).

En España, Navarro et al., (2010) han investigado las variaciones temporales y geográficas de un grupo de 30 plaguicidas incluidos en las familias de las triazinas, organofosforados y acetanilidas a lo largo de la cuenca del río Ebro. Las concentraciones de los plaguicidas entre los años 2004 y 2006 oscilaron entre 0,005 y 2,575 $\mu\text{g}/\text{L}$. Los compuestos mayoritariamente encontrados en muestras de aguas superficiales y subterráneas fueron atrazina, desetilatrizona, simazina, desetilsimazina, metolaclor, desetilterbutilazina, terbutilazina y metalaxil. Otros estudios realizados por Claver et al. (2006) en la cuenca del Ebro también confirman la presencia de plaguicidas como 3,4-dicloroanilina, molinato, desetilatrizona, dimetoato, simazina, atrazina, metolaclor y clorpirifos.

Hildebrandt et al., (2008) ocasionalmente encontraron niveles de hasta 2,46 $\mu\text{g}/\text{L}$ en aguas subterráneas y 0,63 $\mu\text{g}/\text{L}$ en aguas superficiales. En general, en este estudio se puede decir que los niveles de contaminación por plaguicidas en aguas subterráneas son más altos que en aguas superficiales tanto en la cuenca del río Ebro. En aguas subterráneas obtenidas de pozos de áreas dedicadas a la agricultura en Portugal, se han detectado plaguicidas como alaclor, atrazina, metolaclor, metribuzina y simazina alcanzando una máxima concentración de 13; 30; 56; 1,4 y 0,4 $\mu\text{g}/\text{L}$, respectivamente (Cerejeira et al., 2003). En aguas subterráneas de Brasil, plaguicidas como endrin cetona, α -HCH y β -HCH se han encontrado en mayores concentraciones (0,06–305 ng/L) que metoxiclor y aldrin (0,151–1,55 ng/L). Además, los niveles de plaguicidas

organoclorados se encuentran por encima de los límites establecidos por las leyes brasileñas (Raposo y Ré-Poppi, 2007).

La contaminación por plaguicidas también puede provocar la aparición de residuos o restos de pesticidas en los propios productos agrícolas llegando hasta el consumidor. En el caso del banano, estos residuos pueden acumularse en la fruta, ya que el plaguicida se impregna en la bolsa que protege al banano (apartado 2.2.2.) y otros son rociados por avioneta según información obtenida de la Tela Railroad Company (tabla 2.5).

Aunque no se han encontrado estudios específicos al respecto en el banano de Honduras, existen investigaciones que demuestran la presencia de plaguicidas en muestras de plátanos de Canarias adquiridos en diferentes supermercados (Hernández-Borges et al., 2009). El plaguicida mayoritario fue el clorpirifos, que fue detectado en 50 muestras (88% del total) en un rango de concentración de 0,03-0,65 mg/ kg. Otros plaguicidas detectados fueron el malation en 5 muestras (8,8%), en un rango de concentración entre 0,02-0,10 mg/ kg, y buprofezin en una de las muestras (1,8%) con una concentración de 0,15 mg/ kg. Todos estos valores se encuentran por debajo de los límites máximos permitidos establecidos para esos compuestos, por lo que los niveles de estos contaminantes no pueden ser considerados como un problema serio para la salud según las regulaciones de la Unión Europea. Otros investigadores como Nakamura et al. (1994) también han encontrado residuos de plaguicidas en plátanos en una concentración de 0,31 ppm. Estos mismos autores además detectaron plaguicidas en otras frutas, verduras y tubérculos como fresas, manzanas, arroz, patatas, repollo, lechuga, zanahorias, pepinos y hongo japonés.

Randhawa et al., (2007) encontraron restos de clorpirifos en verduras como la espinaca en una concentración de 1,87 mg/ kg, oca (1,41 mg/ kg), berenjena (1,25 mg/ kg) y coliflor (0,036 mg/ kg). La concentración de clorpirifos disminuyó entre un 15 y 33% después de lavar las verduras y entre 65-85% después de pelarlas. La concentración disminuyó entre un 12 y un 48% después de cocer todas las verduras. Un

total de 225 de 267 muestras de verduras que se recolectaron de un campo de cultivo contenían residuos de plaguicidas, representando un 84% de contaminación de todas las muestras. Un 6% de las muestras contenían clorpirifos por encima de los límites máximos permitidos, sin embargo, el proceso de cocción redujo la concentración de clorpirifos por debajo de los límites máximos permitidos.

Otro investigador como Soliman (2001) concluyó que el lavado y cocción de patatas reduce la concentración de plaguicidas en el producto. Los resultados mostraron que los plaguicidas malation, hexaclorobenceno, lindano y DDT predominaban en las patatas. Las concentraciones más altas de plaguicidas se encontraron en las patatas crudas y las más bajas en las patatas fritas. Por otra parte, encontraron que la mayoría se encontraba en la piel de la patata, por lo que el lavado se hace necesario para eliminar los plaguicidas del producto.

En cuanto a la normativa relativa a contaminación por plaguicidas, la legislación en Honduras en este ámbito es muy escasa pero cuenta con un marco legislativo y los correspondientes instrumentos jurídicos que permiten regular los vertidos que se hacen a las aguas superficiales. Existe una legislación de control de vertidos denominada "*Normas técnicas de las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores y alcantarillado sanitario*", que fue modificada en 1996 bajo el acuerdo N° 58 de la Secretaría de la República (D.O. La Gaceta, 1997). Esta norma establece como objetivos fundamentales regular estas descargas y fomentar la creación de programas para reducir la concentración de los contaminantes que sean descargados al medio ambiente. Esta ley tiene en cuenta los valores máximos permisibles para parámetros físicos, químicos y bacteriológicos de los vertidos. Para el caso de plaguicidas, esta norma fija como *valores máximos permisibles* a descargas sobre aguas superficiales los siguientes: total plaguicidas organoclorados = 0,05 mg/ L, total plaguicidas organofosforados = 0,10 mg/ L. En el Anexo I se presenta la Ley completa junto con los valores máximos admisibles de otros parámetros.

Aunque en Honduras existe una normativa para el control de vertidos al medio ambiente, su legislación no establece niveles máximos de sustancias peligrosas en las aguas superficiales que garanticen la protección de su medio acuático, similares a los establecidos en la Unión Europea o Estados Unidos. En la Unión Europea es la Directiva 2000/60/CE la que establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas (D.O.U.E., 2000). Uno de los objetivos de esta Directiva es el control de la contaminación causada por sustancias peligrosas a cuerpos receptores de agua y obliga a los Estados miembros a establecer puntos de control de la contaminación causada en el medio acuático por sustancias peligrosas que establece en la lista de las denominadas *Sustancias Prioritarias*.

La Directiva 2006/11/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de febrero de 2006, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático, establece la necesidad de reducir la contaminación causada por determinadas sustancias persistentes, tóxicas y bioacumulables, con el objetivo de proteger el medio acuático (D.O.U.E., 2006). La Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, fija las normas de calidad ambiental de las sustancias prioritarias, entre las que se encuentran diversos plaguicidas (D.O.U.E., 2008).

España, como miembro de la Comunidad Europea desde 1986, ha ido incorporando a su ordenamiento jurídico la normativa europea. En España el Real Decreto 995/2000 del 2 de junio fija los objetivos de calidad en el medio acuático para determinadas sustancias peligrosas, denominadas *Sustancias Preferentes*, entre las cuales también se encuentran algunos plaguicidas (B.O.E., 2000). En la tabla 2.6 se presentan los plaguicidas pertenecientes a las listas de sustancias prioritarias y preferentes junto con sus normas de calidad ambiental y/o objetivos de calidad.

Tabla 2.6. Plaguicidas incluidos en la lista de Sustancias Prioritarias (Directiva 2008/105/CE) y Sustancias Preferentes (Real Decreto 995/2000). Normas de calidad ambiental y objetivos de calidad

Plaguicida	Sustancia Preferente (RD 995/2000)	Sustancia Prioritaria (Directiva 2008/105/CE)	
	VMA ($\mu\text{g/L}$)	NCA-MA ($\mu\text{g/L}$)	NCA-CMA ($\mu\text{g/L}$)
Alacloro	---	0,3	0,7
Atrazina	1	0,6	2,0
Metolacoloro	1	---	---
Clorfenvinfos	---	0,1	0,3
Alacloro	---	0,3	0,7
Clorpirifos (Clorpirifos etil)	---	0,03	0,1
Aldrín Dieldrín Endrín Isodrín	---	$\Sigma = 0,01$	No aplicable
DDT total	---	0,025	No aplicable
p,p'-DDT	---	0,01	No aplicable
Diurón	---	0,2	1,8
Endosulfán	---	0,005	0,01
Isoproturón	---	0,3	1,0
Simazina	1	1	4
Terbutilazina	1	---	No aplicable
VMA: Objetivo de calidad en aguas: Valor Medio Anual NCA-MA: Norma de Calidad Ambiental: Valor medio anual en aguas superficiales continentales NCA-CMA: Norma de Calidad Ambiental: Concentración máxima admisible en aguas superficiales continentales			

En Estados Unidos, The Clean Water Act (CWA) es el marco común para la protección de la calidad de las aguas superficiales (<http://www.epa.gov/lawsregs/laws/cwa.html>2006).

De esta normativa se derivan los criterios recomendados para la calidad de las aguas denominados “*National Recommended Water Quality Criteria*”, estableciéndose unas listas de Contaminantes Prioritarios y Contaminantes No Prioritarios, entre los cuales se encuentran a su vez diversos plaguicidas. Los criterios de calidad son aplicables para distintos compuestos tóxicos en aguas superficiales, aguas marinas y para proteger la salud humana (USEPA, 2006). En la tabla 2.7 se presentan los plaguicidas incluidos en la lista de Contaminantes Prioritarios y No Prioritarios de la E.P.A. norteamericana, junto con los valores máximos admisibles (cuando sea aplicable) para proteger la vida acuática en aguas superficiales.

Tabla 2.7. Plaguicidas incluidos en las listas de Sustancias Prioritarias y No Prioritarias de la E.P.A. y criterios de calidad para aguas superficiales

Contaminantes Prioritarios	CMC ($\mu\text{g}/\text{L}$)	CCC ($\mu\text{g}/\text{L}$)
Aldrin	3,0	---
alpha-HCH	---	---
beta-HCH	---	---
gamma-HCH (lindano)	0,95	---
delta-HCH	---	---
Clordano	2,4	0,0043
4,4'-DDT	1,1*	0,001*
4,4'-DDE	---	---
4,4'-DDD	---	---
Dieldrin	0,24	0,056
alpha-Endosulfan	0,22	0,056
beta-Endosulfan	0,22	0,056
Endosulfan-sulfato	---	---
Endrin	0,086	0,036
Endrin-aldehido	---	---
Heptaclor	0,52	0,0038
Heptaclor-epóxido	0,52	0,0038

Tabla 2.7. Plaguicidas incluidos en las listas de Sustancias Prioritarias y No Prioritarias de la E.P.A. y criterios de calidad para aguas superficiales
(continuación)

Contaminantes No Prioritarios	CMC ($\mu\text{g/ L}$)	CCC ($\mu\text{g/ L}$)
2,4,5,-T	---	---
2,4-D	---	---
Clorpirifos	0,083	0,041
Demeton	---	0,1
Malation	---	0,1
Metoxiclor	---	0,03
Diazinon	0,17	0,17
Paration	0,065	0,013
Tributiltin	0,46	0,072
<p>CMC: Criterio de máxima concentración. Máxima concentración puntual en agua para la cual los organismos acuáticos pueden estar expuestos sin experimentar efectos adversos inaceptables.</p> <p>CCC: Criterio de concentración continua. Máxima concentración en agua para la cual los organismos acuáticos pueden estar expuestos de forma indefinida sin experimentar efectos adversos inaceptables.</p> <p>*Incluye DDT y metabolitos</p>		

CAPÍTULO 3.
CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES

Capítulo 3. Caracterización de las aguas residuales

La caracterización de las aguas residuales se ha realizado mediante el análisis de tres muestras puntuales del vertido de la plantación de banano tomadas en 2005, 2006 y 2008. En el presente capítulo se presentan en primer lugar los métodos utilizados para el análisis de los parámetros globales (pH, conductividad, carbono orgánico disuelto, etc.) y la identificación y cuantificación de compuestos orgánicos. A continuación se presentan los resultados analíticos obtenidos para cada una de las tres muestras reales.

Contenido del capítulo:

3.1. Metodología analítica	49
3.1.1. Toma de muestras y conservación.....	49
3.1.2. Análisis de parámetros globales	49
3.1.2.1. pH y conductividad	49
3.1.2.2. Carbono Orgánico Disuelto (COD).....	49
3.1.2.3. Materia en Suspensión (M.E.S.).....	52
3.1.2.4. Turbidez.....	53
3.1.3. Análisis de compuestos orgánicos	53
3.1.3.1. Extracción líquido-líquido	53
3.1.3.2. Análisis cromatográfico	58
3.1.3.2.1. Cuantificación de plaguicidas	58
3.1.3.2.2. Identificación y cuantificación de otros compuestos	62
3.2. Resultados de la caracterización	63
3.2.1. Parámetros globales.....	63
3.2.2. Compuestos orgánicos.....	63
3.2.2.1. Muestra del año 2005.....	64
3.2.2.2. Muestra del año 2006.....	68

3.2.2.3. Muestra del año 2008	72
3.2.2.4. Interpretación de resultados	75

Capítulo 3. Caracterización de las aguas residuales

3.1. Metodología analítica

3.1.1. Toma de muestras y conservación

Para caracterizar el agua residual de lavado de los bananos de la plantación de *La Tela Railroad Company*, se tomaron 6 litros de agua de la balsa de esta compañía (apartado 2.2.2) en tres fechas: Agosto de 2005, Mayo de 2006 y Agosto de 2008. Las muestras se recogieron en botes de plástico y fueron transportadas hasta Zaragoza en avión y allí fueron congeladas a -5 C° hasta su análisis. Posteriormente se analizaron en el laboratorio algunos parámetros globales y además se llevó a cabo la identificación y cuantificación de los compuestos orgánicos semivolátiles presentes en cada una de las muestras. A continuación se describen los métodos analíticos utilizados.

3.1.2. Análisis de parámetros globales

3.1.2.1. pH y conductividad

Para determinar el pH de las muestras acuosas se utilizó un pHmetro de la marca CRISON, modelo 507 siguiendo el método 4500-HB del “Standard Methods” para su calibración (APHA, 2005).

La conductividad de las muestras se midió utilizando un conductímetro CRISON, modelo Basic 30 siguiendo el método 2510 B del “Standard Methods” (APHA, 2005).

3.1.2.2. Carbono Orgánico Disuelto (COD)

Con objeto de cuantificar la materia orgánica presente en el agua se midió el *carbono orgánico disuelto* (COD). Para ello, se utilizó un equipo Shimadzu, modelo TOC- $V_{\text{CSH/CSN}}$ (figura 3.1).



Figura 3.1. Analizador de COT Shimadzu TOC-V_{CSH/CSN}.

El fundamento de este equipo es el descrito por el método 5310 del “Standard Methods” (APHA, 2005). En el agua están presentes dos tipos de carbono: carbono orgánico y carbono inorgánico. El carbono orgánico total (COT) corresponde a los compuestos orgánicos presentes en el agua, mientras que el carbono inorgánico (CI) corresponde normalmente a compuestos inorgánicos tales como los carbonatos y bicarbonatos. Conjuntamente, ambos tipos de carbonos constituyen el carbono total, CT, y por lo tanto satisfacen la relación: $COT = CT - CI$.

El equipo utilizado se basa en esta relación para medir el COD. Al analizar la muestra, una primera alícuota de volumen conocido es utilizada para determinar el CT. La muestra se inyecta automáticamente en un tubo de combustión, relleno con catalizador, y se oxida completamente a 680 °C, de forma que todo el carbono se transforma en dióxido de carbono gaseoso (CO₂). El resultado de la combustión es arrastrado con una corriente de aire sintético hasta un analizador de gases NDIR (“non-dispersive infrared”), donde se detecta el CO₂. El área de los picos que se obtiene como señal de la medida es directamente proporcional a la concentración de CT.

A continuación, el equipo utiliza una segunda alícuota de muestra de volumen conocido para determinar el CI. Esta alícuota es acidificada automáticamente hasta un pH menor que 2 con ácido clorhídrico,

consiguiéndose así que sólo el carbono inorgánico se transforme en CO₂. El CO₂ así formado, junto con el que pudiese existir originalmente disuelto en la muestra, es volatilizado mediante burbujeo con aire sintético y arrastrado hasta el analizador NDIR, de modo que el área del pico obtenido por señal en esta segunda medida es directamente proporcional al CI presente en la muestra. El propio equipo por diferencia entre ambas señales (CT - CI), proporciona el valor del COT, en mg C/L. En la tabla 3.1 se presentan las características del analizador de COT Shimadzu modelo TOC-V_{CSH/CSN}.

Tabla 3.1. Características del analizador de COT Shimadzu modelo TOC-V_{CSH/CSN}

Fundamento del método	Combustión a 680°C con ayuda de catalizador. Detección de CO ₂ mediante infrarrojo no dispersivo (NDIR).
Tiempo de medición	CT: aproximadamente 3 minutos CI : aproximadamente 3 minutos
Introducción de muestras	Auto inyección
Volumen de inyección	10-10000 µL (variable)
Gas portador	Aire altamente purificado
Presión del gas	Aprox. 300 a 600 kpa
Límite de detección*	1 mg C/ L
Límite de cuantificación*	3 mg C/ L
* Miguel, 2010	

Este procedimiento posee la ventaja no sólo de su rapidez, sino también de que determina todos los compuestos carbonados presentes en el agua. Sin embargo, hay que tener en consideración la posible presencia de partículas en suspensión que podrían penetrar y taponar la aguja con la que se inyectan las muestras. Por ello, previamente al análisis, todas las muestras se filtraron a través de un filtro de 0,45 µm de poro y sobre la muestra filtrada se midió el *carbono orgánico total disuelto*, COD, el cual se define como “la fracción del COT que atraviesa un filtro

de diámetro de poro de 0,45 μm para diferenciarlo del carbono orgánico en partículas, que permanece sin filtrar” (APHA, 2005).

El equipo fue calibrado previamente al análisis de las muestras. Para ello se prepararon dos disoluciones concentradas en agua Milli-Q:

- Disolución de hidrógeno ftalato de potasio, con una concentración de 1000 mg C/L. Esta disolución se utilizó para preparar las rectas patrón correspondientes al análisis del CT.
- Disolución de carbonato sódico, con una concentración de 1000 mg C/L. Esta disolución sólo tiene carbono inorgánico y se utilizó para preparar las rectas de calibrado correspondiente al análisis del CI.

Por dilución de las dos disoluciones concentradas en agua Milli-Q se prepararon patrones de distintas concentraciones, que se utilizaron para calibrar la medida de CT en un rango lineal de 0 a 10 mg C/ L y el CI de 0 a 5 mg C/ L. Se considera que el coeficiente de regresión de la recta de calibrado es aceptable cuando tiene un valor mayor que 0,9995.

3.1.2.3. Materia en Suspensión (M.E.S.)

Las muestras también se caracterizaron por medida de la materia en suspensión (M.E.S.). En general, el total de materia sólida contenida en las aguas constituye los sólidos totales, comprendiendo los sólidos tanto orgánicos como inorgánicos. Estos sólidos totales están presentes como sólidos disueltos, que no sedimentan, encontrándose en el agua en estado iónico o molecular, o bien, pueden hallarse en suspensión. A esta última fracción de los sólidos totales es a la que se denomina *materia en suspensión, M.E.S.* (Hernández et al., 1996).

El método aplicado para medir la M.E.S. fue el 2540 D del “Standard methods” (APHA, 2005). Se requiere una unidad de filtración de plástico, de 250 mL de capacidad, que consta de dos partes: una parte superior en la que se vierte la muestra cuya M.E.S. se quiere determinar, y una parte inferior, en la que se recoge la muestra. Entre ambas partes se coloca un filtro de 0,45 μm de poro, a través del cual se filtra la muestra, de forma que sólo los sólidos disueltos pasarán a la parte inferior

del recipiente, quedando los sólidos de mayor tamaño retenidos en el filtro. Además, y con objeto de facilitar el filtrado, la unidad de plástico se conecta a una bomba de vacío.

Antes de filtrar, el filtro se humedece completamente con agua destilada. Una vez húmedo se coloca sobre un vidrio de reloj y se lleva a una estufa a 105 °C, donde permanece un mínimo de 4 horas. Transcurrido este tiempo se pesa el filtro en una balanza analítica.

A continuación, el filtro ya tarado se coloca en la unidad de filtración, se llena con 250 mL de muestra, y se conecta la bomba de vacío hasta que toda la muestra es filtrada. Se recoge nuevamente el filtro en un vidrio de reloj y se lleva a la estufa por un tiempo mínimo de 4 horas. Transcurrido este tiempo se pesa el filtro ya seco. La M.E.S. se determina por diferencia de pesada entre el filtro seco después de haber pasado la muestra y el filtro limpio antes de ser utilizado, según la siguiente expresión:

$$\text{M.E.S.} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = (\text{Peso}_{\text{FILTRO MUESTRA}} - \text{Peso}_{\text{FILTRO}}) \times \frac{1000}{250} \quad (3.1)$$

3.1.2.4. Turbidez

En algunas muestras se determinó directamente la turbidez con un turbidímetro portátil LP 2000, marca HANNA Instruments, basado en el método 2130 M del “Standard Methods” (APHA, 2005). Los valores de turbidez se expresan en NTU (Nephelometric Turbidity Unit).

3.1.3. Análisis de compuestos orgánicos

El análisis tanto cuantitativo como cualitativo de los compuestos orgánicos presentes en las muestras se ha realizado mediante extracción líquido-líquido con fraccionamiento ácido-base, seguido de análisis mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS), siguiendo el método 6410B del “Standard Methods” (APHA, 2005). A continuación se describen ambos procedimientos.

3.1.3.1. Extracción Líquido-Líquido

Materiales y reactivos:

- Rotavapor Heidolph-Electro GMBH & Co KG, VV 2000
- pHmetro CRISON modelo 507
- Embudo de decantación de 1L
- Matraces esféricos de 250 mL
- Viales de 10 mL con septum y cápsula de aluminio
- Tubos de ensayo
- Disolución de hidróxido de sodio 5 N (NaOH) (Carlo Erba, calidad ACS-ISO para análisis).
- Ácido sulfúrico 2N (H₂SO₄) (Carlo Erba, calidad ACS para análisis)
- Sulfato sódico anhidro (Na₂SO₄) (Merck, grado analítico)
- Ácido clorhídrico (HCl) (Panreac, calidad PA-ACS-ISO)
- Trifluoruro de boro en metanol (BF₃/MeOH) (Merck)
- Diclorometano (CH₂Cl₂) (Carlo Erba)
- Hexano (C₆H₁₄) (Carlo Erba)
- Acetona (C₃H₆O) (Merck)
- Cobre (Cu) (Scharlau)
- Florisil ® (Supelco)
- Pipetas Pasteur
- Lana de vidrio
- Agua Milli-Q
- Nitrógeno gas

A un volumen de 500 mL de muestra se añade NaOH 5 N hasta que el pH de la muestra adquiera un valor superior a 11. Se añaden 30 mL de diclorometano a la muestra en un embudo de decantación de 1 L y

se procede a su agitación manual. La agitación se lleva a cabo de la siguiente manera:

- Agitación durante 1 minuto. Se destapa el embudo para que los gases escapen del mismo.
- Reposo durante 1 minuto.
- Agitación manual durante 5 minutos.
- Reposo durante 15 minutos en una campana extractora y con el embudo abierto.

A continuación se recoge la fase orgánica (extracto), en matraz esférico, que queda en la parte inferior del embudo decantador y que puede extraerse del recipiente por su extremo inferior. De manera similar, con el agua remanente se realizan dos extracciones más, al cabo de las cuales se recoge aproximadamente un total de 90 mL de extracto orgánico, que constituye la fracción bases + neutros (B+N) de la muestra.

Tras estas tres primeras extracciones, a continuación se procede a llevar el pH de la muestra acuosa hasta un valor inferior a 2, utilizando ácido sulfúrico 2N. Posteriormente se realizan tres extracciones consecutivas con diclorometano, de igual modo a como se llevó a cabo la extracción de la fracción B+N. Concluidas las tres extracciones a pH ácido, se obtienen aproximadamente 90 mL de extracto orgánico, que constituyen la fracción ácidos (Ac).

Cada uno de los extractos sigue un procedimiento de purificación diferente que se describe a continuación.

Tratamiento de la fracción bases + neutros (B+N)

El volumen obtenido de la fracción B+N se lleva al rotavapor (figura 3.2), donde se concentra el extracto hasta un volumen aproximado de 1 mL. La temperatura del baño de agua, en la que se calienta continuamente el matraz con la muestra, debe estar entre 0,5 y 1 °C inferior a la temperatura de ebullición del disolvente orgánico, por lo que la

temperatura del baño se ajusta a 39°C ya que la temperatura de ebullición del diclorometano es 40 °C.



Figura 3.2 Rotavapor Heidolph VV 2000

Una vez concentrado el extracto, éste se pasa a través de una columna (pipeta Pasteur) rellena de sulfato sódico anhidro, con el objeto de retener las moléculas de agua que pudiese contener. El Na_2SO_4 debe haber sido previamente secado a 150°C, durante un mínimo de 12 horas. Se activa la columna haciendo pasar 5 mL de diclorometano (que posteriormente se desecha) y, a continuación, se procede a pasar el extracto B+N. Finalmente, y para arrastrar los posibles compuestos que hayan quedado retenidos, se eluye la columna con 1-2 mL de diclorometano. El extracto B+N se recoge en un tubo de ensayo.

A continuación, la fracción B+N debe pasarse por una columna de Florisil, donde quedarán retenidos los compuestos más polares que pueden interferir en el análisis. El Florisil debe activarse previamente a ser utilizado, calentándolo a 600 °C durante un tiempo mínimo de 16 horas. La columna se activa con diclorometano, y tras el paso de la muestra se eluye con el mismo disolvente, tal y como se ha descrito con la columna de sulfato sódico.

Al extracto B+N, recogido en un tubo de ensayo, se le añade una punta de espátula de cobre activado, que se debe dejar actuando durante

12 horas. El Cu se adiciona para eliminar los posibles restos de azufre. Para activar el cobre se añade a éste HCl concentrado, agua, acetona y por último se seca con una corriente de N₂. Transcurrido este tiempo, se prepara nuevamente una columna de sulfato sódico y se activa con diclorometano, tal y como se hizo anteriormente. Se procede a pasar la fracción B+N, y por último, la muestra es eluida con hexano.

La muestra eluida con hexano se recoge en un vial y se guarda en la nevera hasta su análisis.

Tratamiento de la fracción ácidos (Ac)

Los aproximadamente 90 mL de fracción ácida que se recogen se llevan al rotavapor y se concentran hasta un volumen aproximado de 1 mL, utilizando las mismas condiciones que para la fracción B+N. Se prepara, como se ha descrito anteriormente, una columna de sulfato sódico y se le añade la fracción Ac, activando y eluyendo la columna con diclorometano.

El volumen obtenido se recoge en un tubo de ensayo y se lleva hasta casi sequedad con una corriente suave de nitrógeno. En el mismo tubo de ensayo se añaden de 3 a 4 mL de BF₃/MeOH. La adición de este reactivo produce que los compuestos orgánicos ácidos se deriven a sus correspondientes formas metiladas, que son aptas para ser identificadas en un cromatógrafo de gases. El reactivo debe dejarse actuando al menos 12 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se añaden al tubo de ensayo unos 20 mL de agua Milli-Q y se procede a realizar dos extracciones consecutivas con 2 mL de hexano. Finalizadas ambas extracciones, se tiene un extracto de unos 4 mL de hexano, que se hace pasar a través de una columna de sulfato de sodio anhidro. En este caso, tanto la activación de la columna como la elución se realizan con hexano. El extracto se recoge en un vial cuyo volumen se completa con hexano. La fracción Ac se guarda en la nevera hasta su posterior análisis por GC/MS.

Para la cuantificación de los compuestos es necesario calcular el factor de concentración (F.C.). Para obtenerlo se divide el volumen inicial

de la muestra de agua por el volumen final del extracto, según la ecuación 3.2.

$$F.C. = \frac{V_M}{V_E} \quad (3.2)$$

3.1.3.2. Análisis cromatográfico

El análisis se ha realizado mediante un Cromatógrafo de Gases (Trace-GC-2000) con Detector de Masas (Polaris) e inyector automático. El equipo posee un programa informático (Xcalibur 1.2) que permite identificar los compuestos obtenidos mediante comparación de sus espectros con los de la biblioteca de referencia. Las condiciones cromatográficas, tanto para el análisis de plaguicidas como para la identificación y cuantificación de otros compuestos se describen a continuación

3.1.3.2.1. Cuantificación de plaguicidas

Las condiciones cromatográficas seleccionadas para el análisis de los plaguicidas se resumen en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Condiciones de análisis para la cuantificación de plaguicidas

Cromatógrafo de gases TRACE GC 2000	
Columna	DB5-MS (J&W, 30 m, 0,25 mm, 0,25 μ m)
Programa de temperaturas	90(1)-20-180(1)-2-240(1)-20-310(10)
Temperatura del inyector	250°C
Volumen de inyección	1 μ L, splitless 0,8 min.
Gas portador	He (N55)
Espectrómetro de masas POLARIS	
Energía de ionización	70 eV
Modo adquisición	full scan
Rango de masas	50-450 amu
Velocidad de barrido	1 scan/s.
Tiempo de adquisición	37 min.
Biblioteca de referencia	NIST

Con este método se pueden cuantificar un total de 44 plaguicidas. El orden de detección de las sustancias, junto con los tiempos de retención aproximados, sus picos base del espectro de masas, sus límites de cuantificación de la etapa instrumental e intervalos de calibración son los mostrados a continuación en las tablas 3.3 (plaguicidas Grupo 1. Organoclorados) y 3.4 (plaguicidas Grupo 2. Resto de plaguicidas). Como patrón interno se utiliza en todos los casos Antraceno D-10, con una concentración conocida en el extracto de 200 µg/L.

Tabla 3.3. Tiempos de retención, picos base, límites de cuantificación e intervalo de calibración para el análisis de plaguicidas Grupo 1. Organoclorados

tr (min.)	Plaguicida	Picos base	Límite cuant. (µg/L)	Intervalo de calibración
9,81	α-HCH	183, 181, 217, 219	20	20-500µg/L
9,91	Hexaclorobenceno	284, 142	20	20-500µg/L
10,50	β-HCH	183, 181, 217, 219	20	20-500µg/L
10,81	γ-HCH	183, 181, 109, 219	20	20-500µg/L
11,46	Antraceno-D10 (patrón interno)	188	----	----
11,75	δ-HCH	183, 181, 217, 219	20	20-500µg/L
13,54	Heptacloro	100, 272	20	20-500µg/L
15,17	Aldrin	263, 293	20	20-500µg/L
15,88	4,4'-Diclorobenzofenona	139, 250, 215, 111	20	20-500µg/L
16,63	Isodrin	193, 263	20	20-500µg/L
16,97	Heptacloro epoxi (B)	317, 353	20	20-500µg/L
17,19	Heptacloro epoxi (A)	183, 253	20	20-500µg/L
19,29	α-Endosulfan	195,241, 339	20	20-500µg/L
20,95	pp'-DDE	246,248, 318	20	20-500µg/L
20,98	Dieldrin	263,265, 79	20	20-500µg/L
22,28	Endrin	81,243, 245,263, 281	20	20-500µg/L

Tabla 3.3. Tiempos de retención, picos base, límites de cuantificación e intervalo de calibración para el análisis de plaguicidas Grupo 1. Organoclorados (continuación)

tr (min.)	Plaguicida	Picos base	Límite cuant. (µg/L)	Intervalo de calibración
23,80	pp'-DDD	165,235, 237, 239	40	40-1000µg/L
	op'-DDT		(pp'-DDD + op'-DDT)	
25,78	Endosulfan-sulfato	272,387, 274, 237	20	20-500µg/L
26,46	pp'-DDT	165,235, 237, 239	20	20-500µg/L
30,96	Dicofol	139, 250	50	50-500µg/L
31,03	Metoxicloro	227, 274, 344	20	20-500µg/L
32,29	Tetradifon	159, 356	20	20-500µg/L

Tabla 3.4. Tiempos de retención, picos base, límites de cuantificación e intervalo de calibración para el análisis de plaguicidas Grupo 2. Resto de plaguicidas

tr (min.)	Plaguicida	Picos base	Límite cuant. (µg/L)	Intervalo de calibración
5,38	Isoproturon	146,161, 128	20	20-500µg/L
5,39	4-Isopropilanilina	120,135	20	20-500µg/L
6,00	Diuron	187,124, 159	20	20-500µg/L
6,91	3,4-Dicloroanilina	161,163	20	20-500µg/L
7,90	Molinato	126,187, 55	20	20-500µg/L
9,13	Desetilatrazina	172,187, 105	20	20-500µg/L
10,48	Atrazina	200, 215	200	200-5000µg/L
10,60	Propazina	214, 229	20	20-500µg/L
9,16	Trifluralina	306,264, 248	20	20-500µg/L
10,14	Dimetoato	87,93, 125	50	50-500µg/L
10,32	Prometon	210,183, 225	20	20-1000µg/L
10,94	Terbutilazina	214, 229	20	20-500µg/L

Tabla 3.4. Tiempos de retención, picos base, límites de cuantificación e intervalo de calibración para el análisis de plaguicidas Grupo 2. Resto de plaguicidas (continuación)

tr (min.)	Plaguicida	Picos base	Límite cuant. ($\mu\text{g/L}$)	Intervalo de calibración
11,46	Antraceno-D10 (patrón interno)	188	----	----
13,21	Paration metil	109, 125, 263	50	50-500 $\mu\text{g/L}$
13,27	Alacloro	160, 188, 237	20	20-500 $\mu\text{g/L}$
13,63	Ametrina	227, 212	20	20-500 $\mu\text{g/L}$
13,79	Prometrina	184, 241	20	20-500 $\mu\text{g/L}$
14,36	Terbutrina	185, 226, 170, 241	20	20-500 $\mu\text{g/L}$
15,01	Metolacloro	162, 238, 240	20	20-500 $\mu\text{g/L}$
15,15	Clorpirifos	197, 199, 314	20	20-500 $\mu\text{g/L}$
15,56	Paration-etil	109,291,125	20	20-500 $\mu\text{g/L}$
17,55	Clorfenvinfos	267, 323, 269	20	20-500 $\mu\text{g/L}$

Como se puede observar en las tablas 3.3 y 3.4, para la mayoría de los compuestos el límite de cuantificación es de 20 $\mu\text{g/L}$. Para simazina, dimetoato, paratión metil y dicofol, el límite es 50 $\mu\text{g/L}$. Para el parámetro suma pp'-DDD+op'-DDT, el límite de cuantificación es de 40 $\mu\text{g/L}$. Por último, para la atrazina se ha establecido un límite de cuantificación de 200 $\mu\text{g/L}$.

3.1.3.2.2. Identificación y cuantificación de otros compuestos

Para la identificación y cuantificación de los compuestos orgánicos semivolátiles presentes en las muestras, se utilizaron las condiciones cromatográficas que se describen en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Condiciones de análisis para la identificación de otros compuestos orgánicos

Cromatógrafo de gases TRACE GC 2000	
Columna	DB5-MS (J&W 30 m, 0,25 mm, 0,25 μ m)
Programa de temperaturas	60(1)-8-150-4-300(15)
Temperatura del inyector	250°C
Volumen de inyección	2 μ L, splitless 0,8 min.
Gas portador	He (N55)
Espectrómetro de masas POLARIS	
Energía de ionización	70 eV
Modo adquisición	full scan
Rango de masas	50-450 amu
Velocidad de barrido	1 scan/s.
Tiempo de adquisición	55,5 min.
Biblioteca de referencia	NIST

Para la cuantificación de los compuestos identificados de los cuales no se disponía de patrón de referencia, se llevó a cabo un análisis semicuantitativo. Este procedimiento consiste en cuantificar un compuesto mediante GC/MS suponiendo un factor de respuesta igual al de un patrón conocido de características similares (Valls et al., 1990).

En nuestro caso, se han cuantificado algunos compuestos aceptando que tienen un factor de respuesta similar al patrón interno Antraceno D10. El valor de concentración que se obtiene es estimativo pero proporciona el orden de magnitud de la concentración real del compuesto. Como ya se ha expuesto en el apartado 3.1.3.2.1, la concentración de patrón interno en el extracto se corresponde con 200 μ g/L. Conocidas las áreas de los picos del antraceno y del compuesto identificado, éstas se pueden relacionar asumiendo el mismo factor de respuesta. Conocido a su vez el factor de concentración (F.C.) calculado

según la ecuación 3.2, se obtiene la concentración del compuesto en la muestra acuosa.

3.2. Resultados de la caracterización

3.2.1. Parámetros globales

En la tabla 3.6 se presentan los resultados de los parámetros globales carbono orgánico disuelto (COD), pH, conductividad, materia en suspensión (M.E.S.) y turbidez, analizados según se ha descrito en el apartado 3.1.2. Las muestras analizadas fueron tomadas en los tres años 2005, 2006 y 2008.

Tabla 3.6. Resultados de parámetros globales de las muestras de 2005, 2006 y 2008

Parámetro	Agosto 2005	Mayo 2006	Agosto 2008
pH	8,5	7,7	6,5
Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	262	411	450
COD (mg/L)	< 3	4,7	4,5
M.E.S (mg/L)	166	100	157
Turbidez (NTU)	45,8	47,5	67,5

Como se puede observar, el valor del pH se encuentra en un rango entre 6,5 y 8,5. La conductividad se encuentra entre 262 y 450 $\mu\text{S/cm}$, la turbidez entre 45,8 y 67,5 NTU y la M.E.S entre 100 y 166 mg/L. En cuanto al Carbono Orgánico Disuelto (COD), los valores se mantuvieron por debajo del límite de cuantificación (3 mg/L) o en torno a 5 mg/L.

3.2.2. Compuestos orgánicos

En este apartado se presentan los resultados de los análisis de compuestos orgánicos para las tres muestras de aguas residuales recogidas en 2005, 2006 y 2008. Los análisis se realizaron mediante GC/MS previa extracción líquido-líquido con fraccionamiento ácido-base, según se ha descrito en el apartado 3.1.3.

3.2.2.1. Muestra del año 2005

En las figuras 3.3 y 3.4 se muestran los cromatogramas obtenidos (del minuto 0 al 37-38) correspondientes a las fracciones B+N y Ac, respectivamente, de la muestra recogida en 2005. La lista completa de compuestos que se han detectado en estos cromatogramas se presentan en las tablas 3.7 y 3.8, junto con su tiempo de retención, picos base del espectro de masas, área de pico en el cromatograma y concentración estimada con el antraceno D10 siguiendo el procedimiento expuesto en el apartado 3.1.3.2.2. En el caso de plaguicidas, la concentración que se incluye es la obtenida mediante la recta de calibrado correspondiente (apartado 3.1.3.2.1).

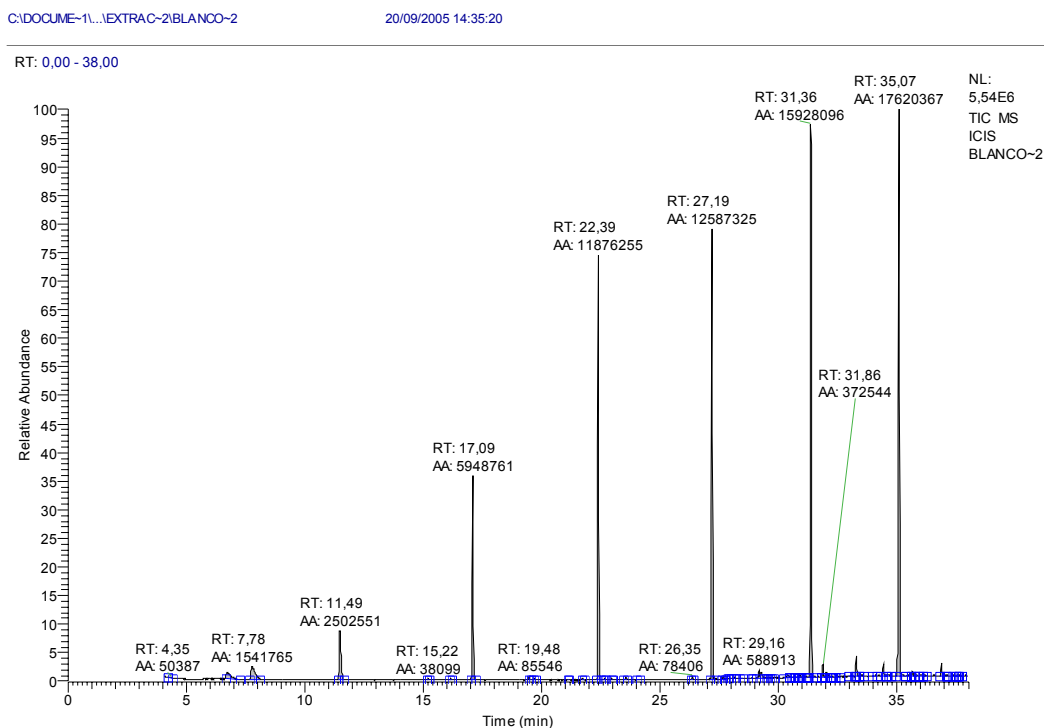


Figura 3.3. Cromatograma de la fracción B+N de la muestra del año 2005

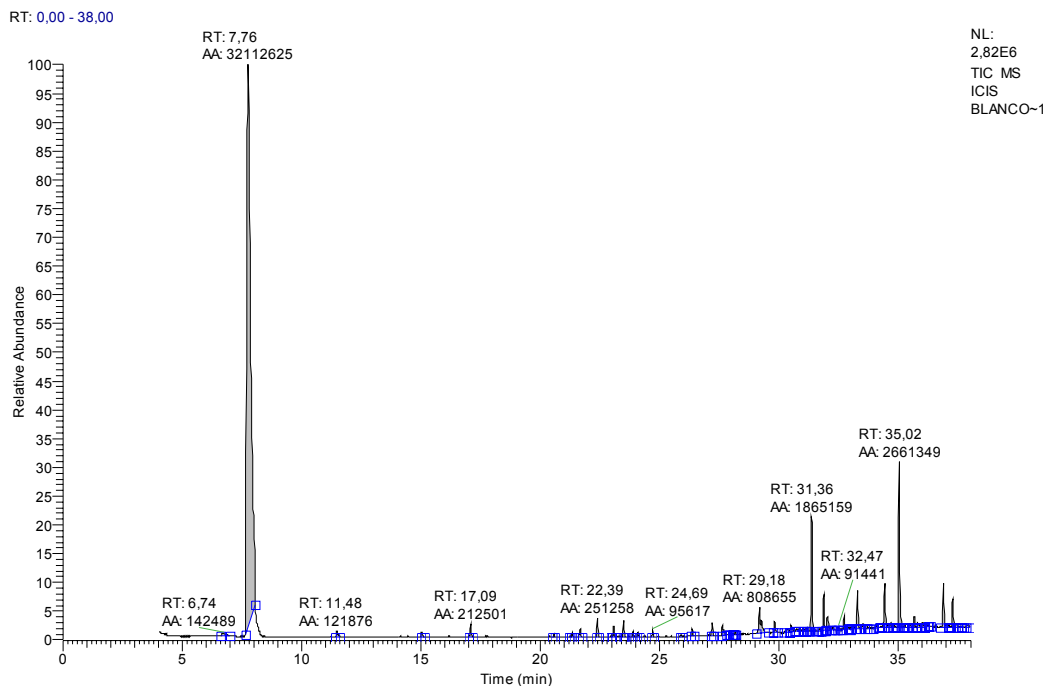


Figura 3.4. Cromatograma de la fracción Ac de la muestra del año 2005

Tabla 3.7. Compuestos detectados en el extracto B+N de la muestra del año 2005

tr (min.)	Compuesto	Picos base	Área	Conc. (µg/L)
6,73	Silano	209,181	899065	
7,78	Diclorobenceno	75,111,148,151	1541765	11,46
11,49	Silano	73,268,356	2502551	
17,09	Silano	73,147,341,429	5948761	
19,48	acido Dodecanedioco (bis-tert-butil dimetilsilil) ester	73,401	85546	
22,39	Silano	73,147,281,415,503	11876255	
27,19	Silano	73,147,355,401	12587325	
29,16	2- Metil-hexadecanol	57,69,71	588913	4,38
30,38	1,1-Difeniletíl-3,4-dietil	105,180,195,210	175322	1,30
31,36	Silano	73,147,355,429	15928096	

Tabla 3.7. Compuestos detectados en el extracto B+N de la muestra del año 2005 (continuación)

tr (min.)	Compuesto	Picos base	Área	Conc. (µg/L)
31,86	Antraceno D10	188	538294	
33,27	Ftalato	41,149	615228	4,57
35,07	Silano	73,147,355,429	17620367	
38,48	Silano	73,281,355,503	17620367	
41,59	Silano	73,147,281,429,503	15444030	
44,46	Silano	73,147,221,281,429,503	16614586	
47,18	Silano	73,147,221,281,429,503	17631312	
49,74	Silano	73,147,221,281,429,503	17846930	
52,14	Silano	73,147,221,281,429,503	16464768	
54,40	Silano	73,147,221,281,429,503	14075901	

Tabla 3.8. Compuestos detectados en el extracto Ac de la muestra del año 2005

tr (min.)	Compuesto	Picos base	Área	Conc. (µg/L)
7,76	Diclorobenceno	75,111,146,148	32112625	68,87
17,09	Silano	73,341,429	212501	
21,68	Dimetil-ftalato	163	151874	0,33
22,39	Silano	73,147,281,415,503	251258	
23,89	Bibencilo	65,91,182	74531	0,16
29,18	2-Metil-4-tetradeceno	57,97,210	808655	1,73
30,49	α-HCH	67,111,183,219	---	0,42*
31,36	Antraceno D10	188	1865159	
33,03	Clorpirifos	97,199,316	---	0,29*
33,28	Ftalato	76,149	551694	1,18

Tabla 3.8. Compuestos detectados en el extracto Ac de la muestra del año 2005
(continuación)

tr (min.)	Compuesto	Picos base	Área	Conc. (µg/L)
35,02	Metil-3 -(3,5-di tert-4-hidroxifenil) propionato	55,147,272,292	2661394	5,71
38,97	6,9- Ácido octadecadienoico-metil ester	67,95,294	502386	1,08
39,21	Octadecano-n-etil-n-(2-etilbutil)	57,71,97	1661859	3,56
41,45	Octadecano-n-etil-n-(2-etilbutil)	57,71,97	775310	1,66
43,60	Octadecano-n-etil-n-(2-etilbutil)	57,71,97	504093	1,08
48,14	Diisooctil-ftalato	57,149,167	6048920	12,97
49,74	Silano	73,147,281,355,503	217274	
52,15	Silano	73,147,281,355,503	182442	
54,40	Silano	73,147,281,355,503	182254	
* Concentración calculada mediante recta de calibrado (apartado 3.1.3.2.1)				

Como se puede observar en las tablas 3.7 y 3.8, los compuestos más abundantes son los silanos (se han eliminado de los cromatogramas), sin embargo estos compuestos no están presentes en la muestra acuosa. Éstos son componentes de las columnas del cromatógrafo de gases y pueden aparecer como picos durante el análisis (Mayer et al. 2001). De los compuestos identificados, se debe resaltar la presencia de diclorobenceno en ambos extractos (con una concentración total estimada de 80 µg/ L), algunos ftalatos, y dos plaguicidas en la fracción ácida: clorpirifos y α -HCH.

3.2.2.2. Muestra del año 2006

A continuación se presentan en las figuras 3.5 y 3.6 los cromatogramas de 0 a 37-38 minutos de las fracciones B+N y Ac, respectivamente, de la muestra recogida en 2006. La lista de compuestos identificados en ambos extractos junto con su tiempo de retención, picos base del espectro de masas, área del pico en el cromatograma y concentración estimada se incluye en las tablas 3.9 y 3.10, respectivamente.

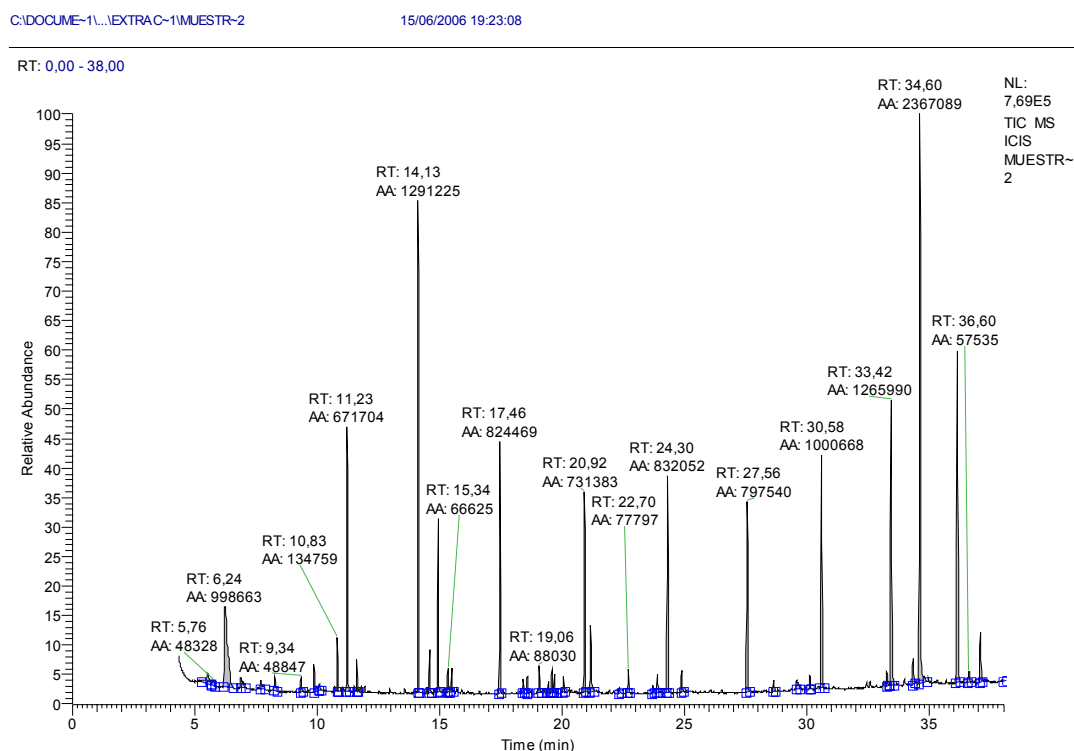


Figura 3.5. Cromatograma de la fracción B+N de la muestra del año 2006

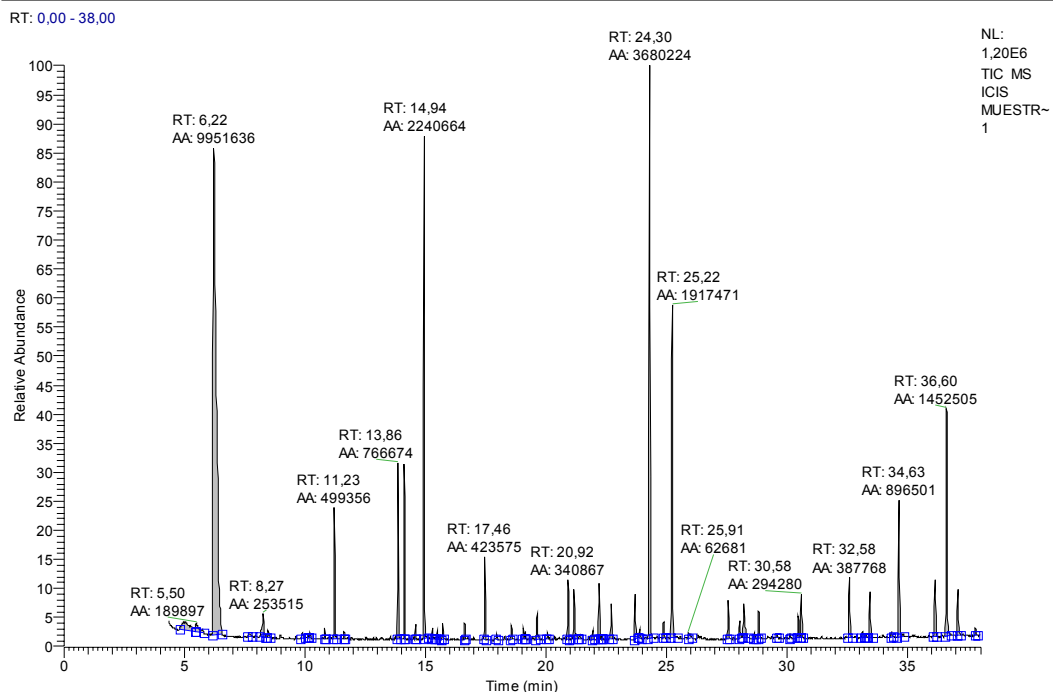


Figura 3.6. Cromatograma de la fracción Ac de la muestra del año 2006

Tabla 3.9. Compuestos detectados en el extracto B+N de la muestra del año 2006

tr (min.)	Compuesto	Picos base	Área	Conc. (µg/L)
6,24	Diclorobenceno	75,111,147	998663	12,83
10,83	Decano-2,3,5,8 tetrametil	57,71,88	134759	1,73
11,23	Siloxano	73,341,429	671704	
14,13	Siloxano	73,147,281,503	1291225	
14,95	Fenol, 2,4-ditert-butil	57,191	476372	6,12
17,46	Siloxano	73,221,281,355	824469	
19,06	Alcano	57,71,85	88030	1,13
19,58	Diisopropil-ftalato	155,197,212	769902	9,89
20,92	Siloxano	73,147, 249, 341	731383	
21,16	Antraceno D10	188	311282	
24,30	Silano	73,281,503	832052	

Tabla 3.9. Compuestos detectados en el extracto B+N de la muestra del año 2006 (continuación)

tr (min.)	Compuesto	Picos base	Área	Conc. (µg/L)
27,56	Silano	73,281,503	797440	
30,58	Silano	73,281,503	1000668	
33,42	Silano	73,281,503	1265990	
34,60	p- Cresol-2,2'-metilenebis-(6-tert-butil)	149,177,340	2367089	30,42
36,13	Silano	73,281,503	1533748	
38,69	Silano	73,281,503	1657505	
41,10	Silano	73,281,503	1652200	
43,35	Silano	73,281,503	1641378	
45,17	Silano	73,281,503	1541142	
47,49	Silano	73,281,503	1285801	
49,41	Silano	73,281,503	1204802	
51,37	Silano	73,281,503	1079595	
53,80	Silano	73,281,503	823388	

Tabla 3.10. Compuestos detectados en el extracto Ac de la muestra del año 2006

tr (min.)	Compuesto	Picos base	Área	Conc. (µg/L)
6,22	Diclorobenceno	75,111,146	9951636	114,96
11,23	Siloxano	73,325,341	499356	
13,86	Dimetil-ftalato	77,163	766674	8,86
14,13	Siloxano	73,147,281,503	738216	
14,94	Fenol -2,4-bis-(1,1 dimetil)	57,191	2240664	25,88
17,46	Siloxano	73,221,355	423575	
20,92	Siloxano	73,221,355,429	340867	
21,26	Antraceno D10	188	346265	
22,20	Propionic-aldehido	53,192,234	318114	3,67

Tabla 3.10. Compuestos detectados en el extracto Ac de la muestra del año 2006 (continuación)

tr (min.)	Compuesto	Picos base	Área	Conc. (µg/L)
24,30	Metil-3-(3,5 di-tert-butil-4hidroxifenil)-propionato	147,277,292	3680224	42,51
25,22	Clorpirifos	97,199,316	---	29,15*
27,55	Silano	73,221,281,355,503	241587	
30,58	Silano	73,221,281,355,503	294280	
32,58	Alcano	57,71,85	387768	4,48
33,42	Silano	73,221,281,355,503	339973	
34,63	Alcano	57,71,85	896501	10,36
36,12	Silano	73,221,281,355,503	387820	
36,60	Alcano	57,71,85	1452505	16,78
38,52	Alcano	51,71,85	2691609	31,09
40,37	Alcano	57,71,85	5786309	66,84
42,16	Alcano	51,71,85	11724347	135,44
43,41	Silano	73,221,281,355,503	1124641	
43,90	Alcano	57,71,85	16222728	187,40
44,93	Alcano	51,71,85	1392374	16,08
45,57	Alcano	57,71,85	15457308	178,56
46,58	Alcano	57,71,85	859434	9,93
47,19	Alcano	57,71,85	12162484	140,50
48,76	Alcano	57,71,85	7350946	84,92
49,39	Silano	73,221,281,355,503	1091335	
50,32	Alcano	57,71,85	3084978	35,64
50,94	Silano	73,221,281,355,503	535342	
53,80	Silano	73,221,281,355,503	114909	
54,20	Silano	73,221,281,355,503	369660	

* Concentración calculada mediante recta de calibrado (apartado 3.1.3.2.1)

En la muestra del año 2006 se detectó solamente el plaguicida clorpirifos en el extracto Ac en una concentración de 29 µg/ L. También se encontró diclorobenceno en ambos extractos, siendo su concentración total estimada de 128 µg/ L. Se puede observar, sobre todo en la fracción Ac, la gran cantidad de alcanos detectados, así como la presencia de silanos derivados de la columna cromatográfica. Por otro lado, también se encontraron ftalatos y algunos derivados de fenol y cresol. El origen más probable de estos últimos es su lixiviación de la botella de plástico utilizada para transportar y almacenar la muestra.

3.2.2.3. Muestra del año 2008

Los cromatogramas de las fracciones B+N y Ac de la muestra recogida en 2008 se muestran en las figuras 3.7 y 3.8, respectivamente. Así mismo, los compuestos identificados en ambos extractos junto con su tiempo de retención, picos base del espectro de masas, área del pico en el cromatograma y concentración estimada se incluye en las tablas 3.11 y 3.12.

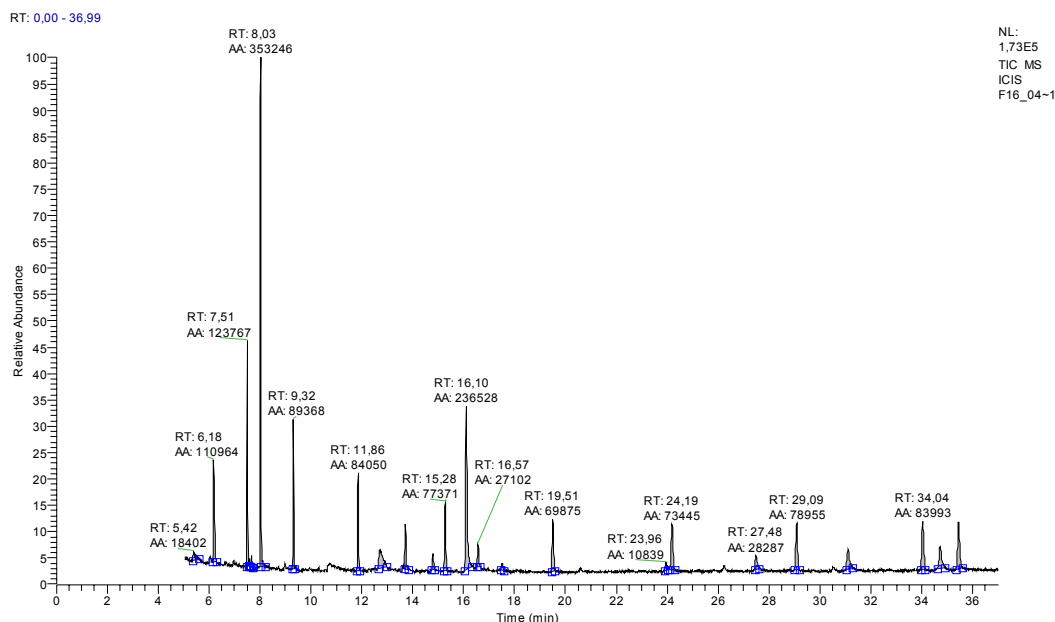


Figura 3.7. Cromatograma de la fracción B+N de la muestra del año 2008

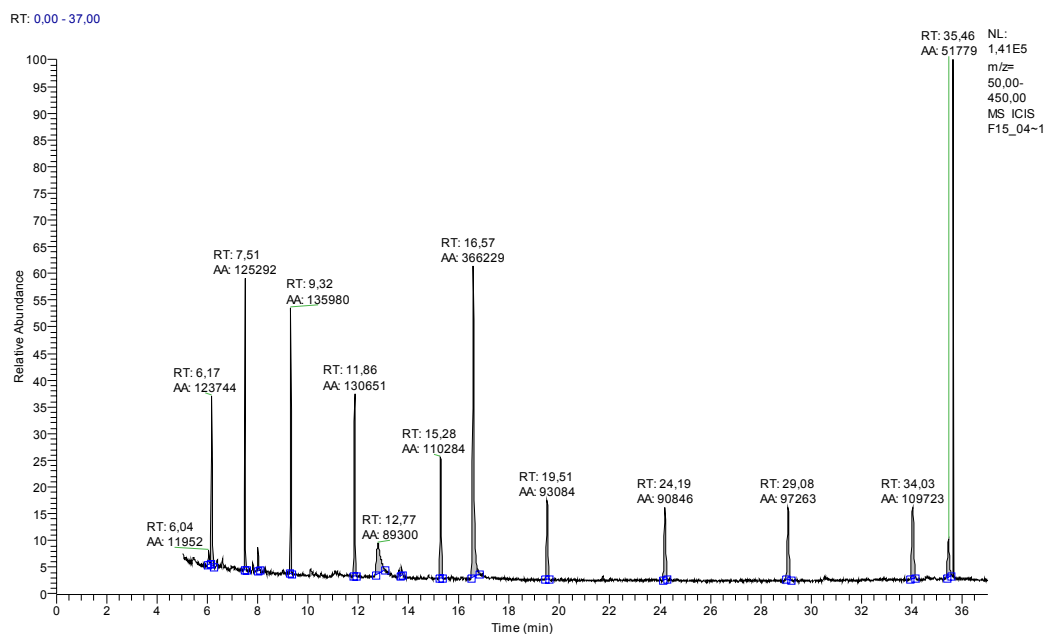


Figura 3.8. Cromatograma de la fracción Ac de la muestra del año 2008

Tabla 3.11. Compuestos detectados en el extracto B+N de la muestra del año 2008

tr (min.)	Compuesto	Picos base	Área	Conc. (µg/L)
6,18	Silano	73,47,341, 429	110964	
7,51	Silano	73,47,341, 429	123767	
8,03	Fenol-2,5-bis (1,1-dimetiletil)	57,163,191,206	353246	21,35
9,32	Silano	73,147,221,355, 401	89368	
11,86	Silano	73,147,221,355, 429	84050	
13,72	Dimetil-ftalato	104,149, 223	48974	2,96
15,28	Silano	73,207,281,429	77371	
16,10	Dibutil-ftalato	104,149, 223	236528	14,29
19,51	Silano	73,147,221,355, 401	69875	
24,48	Alcano	57,71,85	28287	1,71
29,09	Antraceno D10	188	66190	
31,10	Clorpirifos	97,199,316	---	2,04*
34,04	Silano	73,221,281,355,429	83993	

Tabla 3.11. Compuestos detectados en el extracto B+N de la muestra del año 2008 (continuación)

tr (min.)	Compuesto	Picos base	Área	Conc. (µg/L)
34,71	Alcano	57,71,85,281	50644	3,06
35,45	Diisooctil-ftalato	57,149,167,279	83679	5,06
38,44	Silano	73,281,503	164137	
41,25	Silano	73,281,503	154142	
43,22	Silano	73,281,503	128801	
45,14	Silano	73,281,503	120482	
48,01	Silano	73,281,503	109595	
50,44	Silano	73,281,503	189595	
53,22	Silano	73,281,503	159589	
* Concentración calculada mediante recta de calibrado (apartado 3.1.3.2.1)				

Tabla 3.12. Compuestos detectados en el extracto Ac de la muestra del año 2008

tr (min.)	Compuesto	Picos base	Área	Conc. (µg/L)
6,04	Alcano	57,71,99,291	11952	0,54
6,17	Silano	73,325,421,429	123744	
8,02	Fenol-2,5- ditert-butil	57,163,191	12721	0,57
9,32	Siloxano	73,147,221,355,401	135980	
11,86	Silano	73,147,221,355,429	130651	
13,72	Derivado del ácido benzoico	55,121,149	5250	0,24
15,28	Silano	73,149,281,429	110284	
19,51	Silano	73,149,221,355	930408	
24,19	Silano	73,149,221,355, 429	90846	
29,08	Antraceno D10	188	89330	
31,14	Clorpirifos	97,199,316	---	17,10*

Tabla 3.12. Compuestos detectados en el extracto Ac de la muestra del año 2008 (continuación)

tr (min.)	Compuesto	Picos base	Área	Conc. (µg/L)
34,03	Silano	73,149,221,355, 429	109723	
35,46	Diisooctil-ftalato	57,149,166	51779	2,32
38,73	Silano	73,221,281,355,503	55325	
41,26	Silano	73,221,281,355,503	149094	
43,58	Silano	73,221,281,355,503	396606	
45,34	Silano	73,221,281,355,503	423399	
47,18	Silano	73,221,281,355,503	443658	
49,20	Silano	73,221,281,355,503	341265	
51,85	Silano	73,221,281,355,503	258369	
53,17	Silano	73,221,281,355,503	214751	
* Concentración calculada mediante recta de calibrado (apartado 3.1.3.2.1)				

Nuevamente en la muestra del año 2008 se detectó únicamente el plaguicida clorpirifos, tanto en el extracto B+N como en el Ac, siendo la concentración total de 19 µg/ L. En esta muestra sin embargo no se detectó diclorobenceno.

3.2.2.4. Interpretación de resultados

De entre los compuestos orgánicos detectados en las tres muestras, cabe destacar la presencia de los plaguicidas clorpirifos y α -HCH, ftalatos y derivados fenólicos. Los ftalatos y derivados fenólicos identificados son utilizados como plastificantes para mejorar la calidad de los polímeros sintéticos (Oehlmann et al., 2008). Las muestras fueron almacenadas en recipientes de plástico para su transporte, por lo que es probable que estos compuestos hayan pasado desde la botella al agua residual.

Los diclorobencenos identificados pueden tener varios orígenes ya que son utilizados generalmente como repelentes de polillas, ambientadores de aire y son productos intermedios en la producción de

ciertos plaguicidas, tintes y resinas (Tegethoff et al., 2000). Además son compuestos lipofílicos, químicamente estables en la naturaleza, resistentes a la fotodegradación y pueden ocasionar cáncer renal y de hígado en mamíferos (Ziagova y Liakopoulou-Kyriakides, 2007).

De los dos plaguicidas detectados, el clorpirifos se encontró en todas las muestras analizadas, y el α -HCH en una de las muestras en concentraciones pequeñas. El clorpirifos es utilizado en la plantación de banano como plaguicida (apartado 2.2.2.), por lo que es posible que en el lavado de la fruta éste sea arrastrado por el agua y aparezca como contaminante. De hecho, otros autores han identificado diversos tipos de plaguicidas en aguas de lavado de frutas y hortalizas. En las aguas de lavado de bananos en una plantación en Costa Rica, Castillo et al. (2006) encontraron dos fungicidas (imazalil y tiabendazol) en una concentración de 160 y 125 $\mu\text{g}/\text{L}$, respectivamente. Por otro lado, también se identificaron los plaguicidas clorpirifos y propiconazol en concentraciones de 0,05 y 2,5 $\mu\text{g}/\text{L}$ respectivamente. Estos compuestos son utilizados sólo en el campo, por lo que es posible que sus residuos se queden en la piel del banano y sean liberados durante el lavado previo a su embalaje. Se estima que estos plaguicidas son potencialmente peligrosos para los ecosistemas acuáticos de los alrededores de la plantación.

Asimismo, los investigadores Pugliese et al. (2004) encontraron residuos de clorpirifos, iprodion, malation, metidation, miclobutanil, paration y pirimicard en las aguas de lavado de nectarinas. En otros estudios realizados por Guardia et al. (2007, 2008) se encontró que el lavado de las olivas durante su procesamiento ayuda a eliminar los residuos de plaguicidas (especialmente herbicidas) que están presentes en éstas. Su presencia es debida tanto a la aplicación del propio herbicida sobre la oliva como por el contacto con el suelo previamente contaminado. En el agua de lavado de olivas se encontraron los plaguicidas diuron (en concentraciones entre 3,66 a 26,16 $\mu\text{g}/\text{L}$) y terbutillazina (entre 3,76 y 28,28 $\mu\text{g}/\text{L}$).

En cuanto a la presencia de α -HCH, puede llamar la atención debido a que este isómero del lindano no se utiliza en la plantación, y

además, debido a su alta toxicidad, tanto el lindano como sus isómeros han sido clasificados como plaguicidas restringidos y sólo se venden para ciertas aplicaciones certificadas. Actualmente su uso en agricultura está prohibido en muchos países y éstos ya no se fabrican en los Estados Unidos de América (Antonarakis et al., 2010). Sin embargo, se sabe que los residuos de lindano son muy persistentes en el medio ambiente, por lo que es posible que su origen se deba a aplicaciones del mismo en décadas anteriores (Jaffé, 1991; Chamarro y Esplugas, 1995; Fliedner y Klein, 1996; Hart et al., 1997; Vidal, 1998; Iannacone y Gutiérrez, 1999).

De este modo y a la vista de los resultados obtenidos, se decidió considerar el plaguicida clorpirifos como contaminante mayoritario y representativo de las aguas residuales del lavado del banano, ya que fue detectado en todas las muestras. No se ha planteado la utilización de tratamientos biológicos convencionales para su depuración (tratamientos generalmente más económicos) ya que este plaguicida es por un lado resistente a la biodegradación (Vidya et al., 2008), por lo que se necesitarían tiempos de residencia elevados, y por otro lado, los microorganismos del tratamiento biológico son afectados por la toxicidad de los herbicidas (Pera-Titus et al., 2004).

En algunas ocasiones, la combinación de los procesos de oxidación avanzada y tratamientos biológicos es una buena solución para reducir costes, ya que para depurar aguas que contienen sustancias tóxicas no se pueden utilizar solamente tratamientos biológicos y éstas deben ser pretratadas mediante técnicas de oxidación avanzada (Oller et al., 2007). La eficacia de este método depende de la naturaleza biodegradable de los subproductos originados al final de la etapa de oxidación.

Algunos autores han aplicado con éxito esta combinación para eliminar plaguicidas. Por ejemplo, Farré et al., (2007b) demostraron que los plaguicidas diuron y linuron no son degradados totalmente con los procesos biológicos, sino que es necesario utilizar previamente alguna técnica de oxidación avanzada. Oller et al., (2007) emplearon para degradar 5 plaguicidas (metomil, dimetoato, oxamil, cimoxanil y

piremetanil) además de los procesos biológicos procesos de oxidación avanzada como fotocatalisis con TiO_2 y foto-Fenton, obteniendo así mejores resultados que utilizando sólo tratamientos biológicos.

En este trabajo de investigación se plantea inicialmente la aplicación de tratamientos de oxidación avanzada con el objetivo fundamental de eliminar el plaguicida clorpirifos, que como se ha expuesto anteriormente, se considera el contaminante más representativo de las muestras. En función de los resultados obtenidos, se estudiará la necesidad de combinar este tratamiento con un tratamiento biológico posterior.

En cuanto al α -HCH, éste sólo fue detectado una vez en concentración muy pequeña y además ya existen numerosos estudios en bibliografía que demuestran la eliminación del lindano y sus isómeros mediante técnicas de oxidación avanzada diferentes. Por ejemplo, Nienow et al. (2008) estudiaron la degradación de α -HCH mediante una combinación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, obteniendo en 4 minutos una degradación del 90% bajo condiciones óptimas. También existen estudios sobre la aplicación de H_2O_2 , luz (mediante cámara solar) y hierro como catalizador (reacción foto-Fenton), en los que se obtuvieron degradaciones para el α -HCH y el lindano de hasta un 71% y 90%, respectivamente, en 120 minutos (Fernández, 2003). Este mismo método también es eficaz aplicando luz solar natural, aunque en este caso se requiere de un tiempo de tratamiento de hasta 24 horas para eliminar el lindano con una eficacia superior al 90% (Vela, 2005).

Vidal (1998) obtuvo buenos rendimientos de eliminación de lindano utilizando dióxido de titanio y luz solar natural o artificial en 30 minutos. Igualmente, el lindano y otros plaguicidas organoclorados fueron degradados con $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$ obteniéndose un 50% de degradación para el lindano en 150 minutos de tratamiento utilizando 0,5 g/ L de TiO_2 y una lámpara UV de media presión de 150 W (Zaleska et al., 2000). La aplicación de ozono también ha dado buenos resultados, ya que partiendo de una concentración inicial de 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ se consigue degradar el lindano un 90-100% (Beltrán et al., 1997).

Así mismo, otras técnicas diferentes como la aplicación de radiación con rayos gamma de cobalto 60 (Mohamed et al., 2009) o la utilización de carbón activado (Kouras et al., 1998) son capaces de eliminar este compuesto y otros plaguicidas organoclorados del agua con buenos rendimientos.

CAPÍTULO 4.
PRINCIPIOS TEÓRICOS DE LOS PROCESOS DE
OXIDACIÓN AVANZADA

Capítulo 4. Principios teóricos de los Procesos de Oxidación Avanzada

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) tienen en común la generación de radicales hidroxilo y otros con el objetivo de degradar diferentes compuestos contaminantes que se encuentran en el agua. En este capítulo se presenta una recopilación de los principales procesos de oxidación avanzada más conocidos que se utilizan hoy en día. Se describen los procesos basados en luz UV, peróxido de hidrógeno, ozono y dióxido de titanio, junto con las reacciones que tienen lugar y los factores que influyen en cada proceso. Se presentan además algunos estudios realizados por otros autores con estos procesos para degradar contaminantes orgánicos, en particular plaguicidas.

Contenido del capítulo:

4.1. Introducción	87
4.2. Procesos con luz Ultravioleta (UV).....	93
4.3. Procesos basados en peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂).....	95
4.3.1. Peróxido de Hidrógeno/Luz UV ((H ₂ O ₂ /UV)	95
4.3.2. Reactivo Fenton ((H ₂ O ₂ /Fe).....	97
4.3.3. Tratamiento Foto-Fenton ((H ₂ O ₂ /Fe/UV-Vis).....	101
4.4. Procesos basados en ozono	104
4.4.1. Ozono/Luz UV (O ₃ /UV).....	108
4.4.2. Ozono/Peróxido de Hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂).....	109
4.4.3. Ozono/Peróxido de Hidrógeno/Luz UV (O ₃ /H ₂ O ₂ /UV).....	111
4.5. Procesos basados en dióxido de titanio (TiO ₂)	112
4.5.1. TiO ₂ / Luz UV-Vis	113
4.5.2. TiO ₂ / H ₂ O ₂ /Luz UV-Vis.....	116
4.5.3. TiO ₂ /O ₃ /Luz UV-Vis	117

Capítulo 4. Principios teóricos de los Procesos de Oxidación Avanzada

4.1. Introducción

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) han demostrado ser una tecnología innovadora adecuada para eliminar compuestos orgánicos y/o para aumentar la biotratibilidad de aguas residuales (Gogate y Pandit, 2004; López y Peralta, 2005). Los Procesos de Oxidación Avanzada envuelven principalmente la generación de radicales hidroxilo (OH^*), los cuales tienen un alto potencial de oxidación tal y como se puede observar en la tabla 4.1 (Blanco, 2003).

Tabla 4.1. Potenciales de oxidación de las especies oxidantes

Especie	Potencial Redox E° (V, 25°C)
Flúor	3,06
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Ión permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Acido hipobromoso	1,49
Cloro	1,36
Monocloramina	1,16
Bromo	1,09
Yodo	0,54

Los radicales hidroxilo son capaces de oxidar la mayor parte de los compuestos orgánicos (Legrini et al., 1993; Andreozzi et al., 1999). Además, pueden degradar contaminantes orgánicos refractarios hasta sustancias inocuas y, en última instancia, conducen a la mineralización y

formación de productos finales como dióxido de carbono y agua. Un ejemplo de aplicación de estos procesos es en aguas contaminadas con plaguicidas, ya que normalmente no pueden ser tratadas con tecnologías biológicas ya que los plaguicidas pueden ser tóxicos para los microorganismos (Hincapié et al, 2005). Por lo tanto, constituyen una útil y particular alternativa para el tratamiento de efluentes incluso con un alto contenido de materia orgánica (Pera-Titus et al., 2004; Chidambara y Quen, 2005).

Para generar los radicales hidroxilo se utilizan reactivos como el ozono, oxígeno o peróxido de hidrógeno que se combinan con catalizadores (que pueden ser metales de transición o semiconductores sólidos), radiación o ultrasonidos. Los POAs más utilizados son: O₃/UV, H₂O₂/UV, TiO₂/UV, H₂O₂/Fe²⁺ y H₂O₂/Fe²⁺/UV (Zhou y Smith, 2002; Yazgan y Kinaci, 2003; Zhang et al., 2005; Badawy et al., 2006). En la tabla 4.2 se presenta la clasificación propuesta por Doménech et al. (2001) para los procesos de oxidación avanzada, que los divide en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.

Tabla 4.2. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
1. Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻)	1. Fotólisis de agua en el ultravioleta de vacío
2. Ozono con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)	2. UV/H ₂ O ₂
3. Proceso Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	3. UV/O ₃
4. Oxidación electroquímica	4. Foto-Fenton y relacionados
5. Radiólisis y procesos con haces de electrones.	5. Fotocatálisis
6. Plasma no térmico	
7. Descarga electrohidráulica ultrasonido	

La velocidad de reacción de los radicales OH[•] con compuestos reactivos está limitada por el grado de difusión de los radicales en el agua, cuya constante es 10¹⁰ M⁻¹s⁻¹ (Hoigné y Bader, 1976). Una vez que

la reacción ha sido iniciada, se suceden una serie de reacciones donde intervienen distintos radicales libres, constituyendo así un sistema muy complejo debido al gran número de reacciones que pueden tener lugar. El grado de oxidación de los compuestos depende fundamentalmente de la concentración de radicales, la concentración de oxígeno y la concentración de contaminante. El proceso a su vez está afectado por numerosos factores: el pH, la temperatura, la presencia de iones, el tipo de contaminante, y la presencia de atrapadores de radicales tales como los iones bicarbonato, entre otros (Oppenlander, 2003).

En la tabla 4.3 se puede observar las constantes de velocidad de reacción de radicales OH^\bullet con algunos compuestos orgánicos en agua (USEPA, 1998). En general, las constantes de velocidad para compuestos reactivos están comprendidas entre 10^8 y $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Tabla 4.3. Constantes de velocidad de reacción de radicales OH^\bullet con compuestos orgánicos en agua

Compuesto	Constantes de velocidad de reacción ($\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
Acetileno	10^8 a 10^9
Alcoholes	10^8 a 10^9
Aldehídos	10^9
Alquenos	10^6 a 10^9
Aromáticos	10^8 a 10^{10}
Ácidos carboxílicos	10^7 a 10^9
Alquenos clorados	10^9 a 10^{11}
Cetonas	10^9 a 10^{10}
Comp. orgánicos nitrogenados	10^8 a 10^{10}
Olefinas	10^9 a 10^{11}
Fenoles	10^9 a 10^{10}
Comp. orgánicos con azufre	10^9 a 10^{10}

Se considera que el tratamiento de oxidación es efectivo cuando las constantes de velocidad son superiores a $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Casi todos los compuestos aromáticos reaccionan rápidamente con el radical hidroxilo,

incluso aquellos que poseen un alto grado de halogenación. Alquenos clorados, tales como PCE y TCE, también reaccionan rápidamente. Sin embargo, los alcanos que poseen átomos de cloro ó flúor reaccionan lentamente, y en particular compuestos como tetracloruro de carbono, cloroformo, hexacloroetano y freones (como por ejemplo 1,1,2-tricloro-2,2,1-trifluoroetano) prácticamente no reaccionan (Watts y Teel, 2005).

Los radicales hidroxilo se caracterizan por una baja selectividad de reacción, una propiedad muy ventajosa ya que permite destruir distintos contaminantes en un mismo proceso de depuración (Andreozzi et al., 1999). Las reacciones más comunes de los radicales hidroxilo son la sustitución electrófila de compuestos aromáticos y la adición a los dobles enlaces de alquenos.

La oxidación de un contaminante orgánico muy común, como es el benceno, se muestra en la figura 4.1. En primer lugar, el benceno es atacado por el radical hidroxilo para formar como intermedio de transición el radical hidroxil-ciclohexadienilo, el cual se transforma rápidamente en fenol. Un ataque posterior de otro radical hidroxilo produce el catecol, seguido de una ruptura del anillo aromático que produce como producto final el ácido *cis*-1,2-mucónico. A continuación se producen siguientes hidroxilaciones, las cuales forman varios β -cetoácidos, como por ejemplo el ácido oxálico (Watts y Teel, 2005).

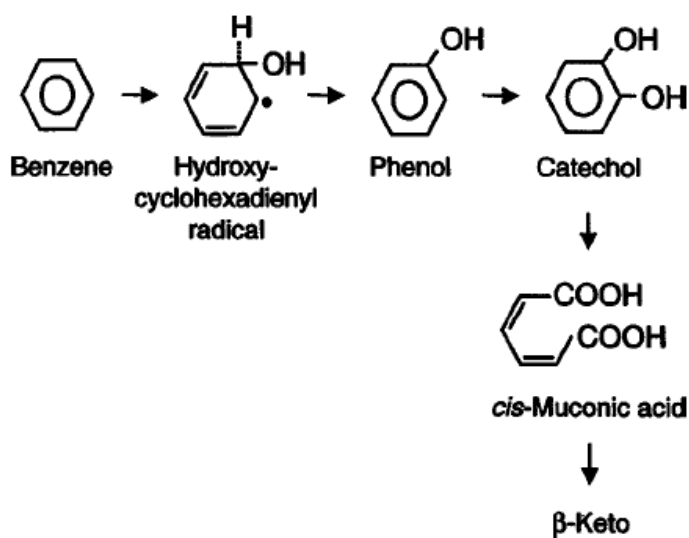


Figura 4.1. Mecanismo de oxidación del benceno por radicales hidroxilo (*fuentes:* Watts y Teel, 2005)

Otro mecanismo de ataque del radical hidroxilo es la abstracción de hidrógeno de compuestos saturados tales como los alcanos, un mecanismo que tiene lugar a una velocidad más lenta si se compara con la sustitución electrófila o la adición. Durante la abstracción de un átomo de hidrógeno se produce un radical alquilo, mientras que el radical hidroxilo se transforma en agua (figura 4.2). Los radicales alquilo formados pueden participar en un gran número de reacciones de propagación, incluyendo la transferencia de un electrón a una molécula de peróxido de hidrógeno (si se utiliza éste como agente de oxidación), el cual a su vez genera el radical hidroxilo (Watts y Teel, 2005).

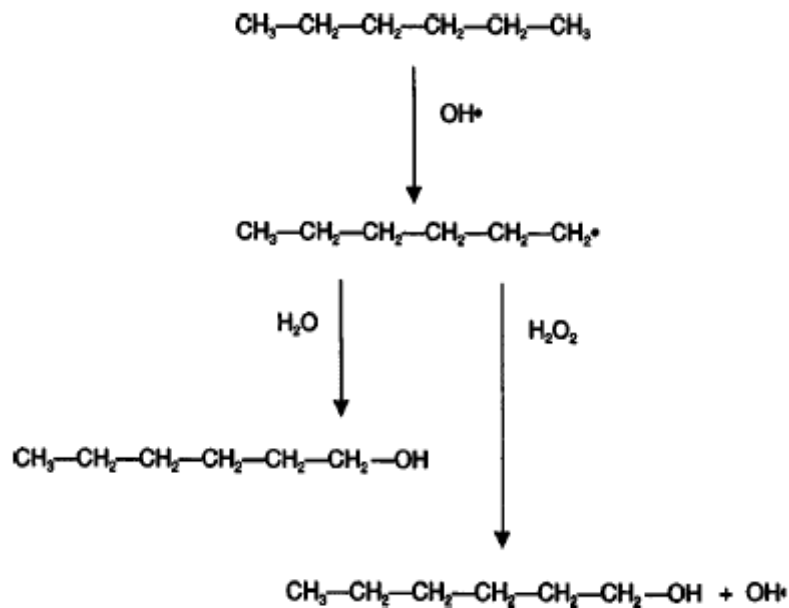


Figura 4.2. Mecanismo de ataque del radical hidroxilo por abstracción de hidrógeno de alcanos (*fuente: Watts y Teel, 2005*)

En general, el mecanismo de reacción completo para compuestos aromáticos se puede dividir en tres etapas (figura 4.3). En la primera etapa el ataque electrófilo del radical OH^\bullet conduce a la formación de compuestos aromáticos polihidroxiados, y después a la formación de compuestos insaturados con función policarbonilo por oxidación de los grupos hidroxilo (quinonas) o por apertura del ciclo aromático (diácidos y aldehídos-ácidos). Esta primera etapa, que hace intervenir subsiguientes reacciones cinéticamente competitivas, es la responsable de la desaparición de la aromaticidad, así como del aumento de compuestos polares (Crompton, 1985).

Posteriormente (etapa 2) se produce la apertura del anillo aromático, formándose compuestos alifáticos portadores de funciones carbonilo y carboxilo. Los productos de reacción que se detectan son dialdehídos, diácidos, aldehídos-ácidos y monoácidos (entre ellos el ácido carbónico). Esta etapa permite explicar la disminución del carbono orgánico total que se observa en el transcurso de la oxidación de compuestos aromáticos. En la tercera etapa, mucho más lenta, se produce la oxidación de compuestos con múltiples grupos carbonilo saturados hasta CO_2 , aunque estos subproductos son muy estables bajo

las condiciones normales de oxidación en medio acuoso. Se pueden llegar a obtener como productos finales de degradación cloruros, amoníaco y nitratos, entre otros.

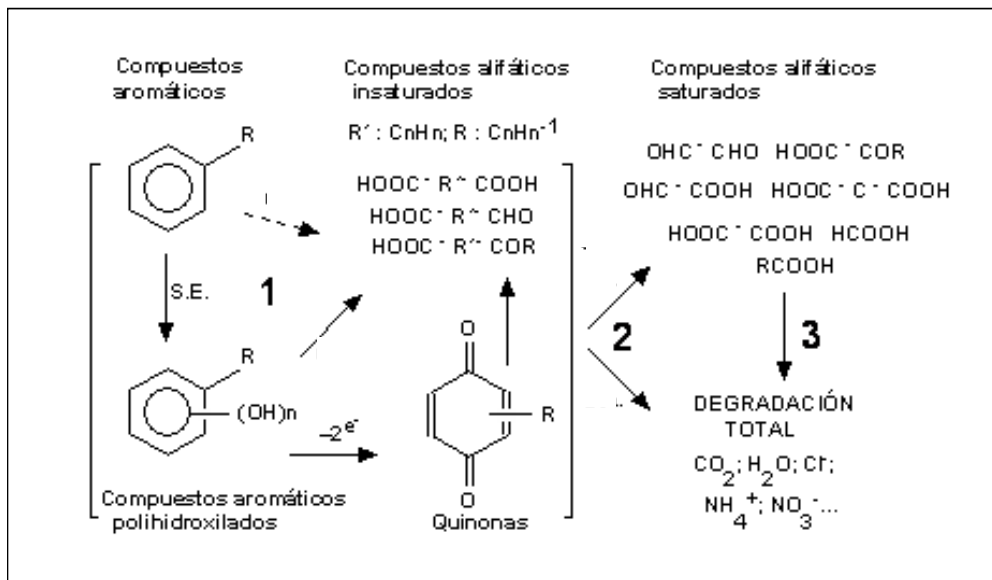


Figura 4.3. Esquema general de reacción de los radicales hidroxilo sobre compuestos aromáticos

Una vez descritas las principales características de los radicales hidroxilo y sus mecanismos de reacción, a continuación se presentan los procesos de oxidación avanzada más importantes.

4.2. Procesos con luz Ultravioleta (UV)

La radiación UV es el componente del espectro situado entre los rayos X y la luz visible. Con una longitud de onda entre 100 y 400 nm, el espectro de luz UV se puede dividir en cuatro bandas: UV-A (de 315 a 400 nm), UV-B (de 280 a 315 nm), UV-C (de 200 a 280 nm) y UV-vacío (VUV, de 100 a 200 nm). De estas cuatro bandas, para aplicaciones medioambientales se utiliza la radiación UV-A (también denominada de onda larga) y UV-C (ó de onda corta). La radiación UV-C es la más utilizada en tratamientos de aguas, ya que tanto los contaminantes como algunos componentes del agua (compuestos disueltos orgánicos e inorgánicos) absorben radiación de esta longitud de onda. En el caso de la desinfección de aguas se prefiere la banda UV-C y una parte de la UV-

B (longitudes de onda entre 200 y 315 nm), ya que esta radiación es la responsable de las propiedades germicidas de la radiación UV (Dpto. Técnico de Otto Eco España S.A., 1999).

También es de especial interés la radiación VUV entre 100 y 200 nm, ya que a una longitud de onda inferior a 190 nm se produce la fotólisis del agua, generándose radicales hidroxilo y radicales hidrógeno (H^{\bullet}) según la reacción 4.1. En este caso, la degradación de un contaminante puede llevarse a cabo mediante oxidación por OH^{\bullet} o reducción por H^{\bullet} . Este proceso es particularmente útil en el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos difíciles de oxidar (USEPA, 1998).



La degradación fotoquímica por radiación UV se ha aplicado en la industria en el tratamiento de aguas en estos últimos años ya que la luz UV puede atacar y descomponer moléculas orgánicas rompiendo sus enlaces, aunque por regla general la reacción es muy lenta (Benítez et al., 2002). La fotodegradación de contaminantes orgánicos puede ocurrir por fotólisis directa, ya que algunos muestran una máxima absorbancia en la región entre 240 y 310 nm (Bavcon et al., 2007b).

Se ha demostrado que algunos plaguicidas pueden degradarse solamente por efecto de la luz UV, como por ejemplo el etridiazole que se degrada en 15 minutos a pH natural y a $\lambda = 254$ nm (Liu et al., 2009), o el fenitrothion que se degrada un 70% en 275 minutos a $\lambda = 290$ nm (Weber et al., 2009). Otros autores han investigado la aplicación de luz UV con una longitud de onda por debajo de 450 nm para tratar los siguientes plaguicidas organofosforados: azinfos-metil, clorpirifos, malation y malaoxon en una concentración de 2-10 mg/ L. La degradación completa de azinfos-metil y malation se obtuvo a los 15 y 60 minutos de tratamiento respectivamente, mientras que el clorpirifos se degradó completamente en 2 horas. En este tiempo se obtuvo un 80% de degradación para el malaoxon (Bavcon et al., 2007b).

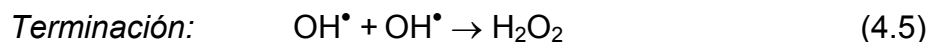
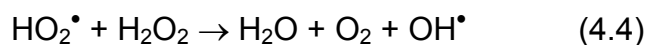
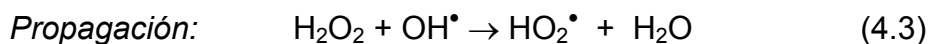
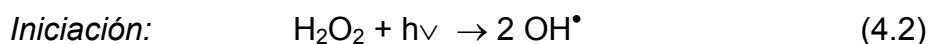
4.3. Procesos basados en peróxido de hidrógeno (H₂O₂)

El peróxido de hidrógeno está presente en aguas naturales superficiales siendo la concentración de 1 a 30 µg/ L. También se encuentra en agua del mar en una concentración entre 0,5 a 14 µg/ L. Las soluciones acuosas de H₂O₂ son fáciles de manejar y se utilizan principalmente en reacciones de oxidación, incluidos procesos de blanqueamiento, síntesis química y POAs para el tratamiento de agua potable y agua residual (USEPA, 1998).

Aunque el peróxido de hidrógeno es un fuerte oxidante, la velocidad de oxidación directa con muchos compuestos orgánicos es demasiado lenta para poder observar su eliminación. Por ejemplo, el tolueno y el fenol se oxidan muy lentamente con el peróxido de hidrógeno (Watts y Teel, 2005). Es por ello que para el tratamiento de compuestos orgánicos el H₂O₂ se combina con otros reactivos o radiación. El peróxido de hidrógeno actúa mediante un mecanismo indirecto, donde se forman radicales derivados de las reacciones con otros compuestos inorgánicos como el hierro u ozono, o cuando es fotolizado por medio de radiación UV (Beltrán, 2003). A continuación se describen los procesos de oxidación avanzada basados en peróxido de hidrógeno más importantes.

4.3.1. Peróxido de Hidrógeno/Luz UV (H₂O₂/UV)

La combinación de luz ultravioleta y peróxido de hidrógeno (H₂O₂/UV) aumenta la oxidación de compuestos comparado con la fotólisis del agua debido a la formación de radicales hidroxilo (Zhou y Smith, 2002; Muruganandham y Swaminathan, 2004; Primo et al., 2008). Bajo la radiación de luz ultravioleta el peróxido de hidrógeno puede ser descompuesto para formar dos radicales hidroxilo. Los radicales hidroxilo formados reaccionan con los contaminantes orgánicos o experimentan un ciclo de descomposición-formación del peróxido de hidrógeno (Crittenden et al., 1999, Wang y Hong, 1999). Las reacciones en cadena que tienen lugar se resumen a continuación:



Las lámparas que típicamente se utilizan en estos tratamientos para generar radiación UV son de baja presión con un máximo de emisión de 254 nm. La máxima absorbancia del H_2O_2 ocurre a 220 nm, mientras que el coeficiente de absorción del H_2O_2 a 254 nm es más bajo. Por tanto, si se utiliza una lámpara de baja presión es conveniente añadir una gran cantidad de peróxido de hidrógeno para generar suficientes radicales OH^\bullet (USEPA, 1998).

Esta técnica ha sido aplicada por otros autores para degradar compuestos orgánicos. Por ejemplo, el colorante rodamina B fue degradado bajo las siguientes condiciones: [rodamina B]= 10 μM , [H_2O_2]=1,67mM a pH 7 y luz UV de una longitud de onda de 254 nm. La degradación obtenida fue del 73% en 30 minutos (Alhamedi et al., 2009). El fenol se degrada un 99,4% a pH 9, utilizando una concentración de H_2O_2 de 90 mM y una lámpara UV de 254 nm durante 1 hora de tratamiento (Kusic et al., 2006a).

El plaguicida metamidofos fue degradado agregando 0,08 mmol/ L de H_2O_2 y expuesto a una radiación de $\lambda = 365$ nm durante 30 minutos, obteniéndose una degradación del 71,5% (Wei et al., 2009). La degradación del clorfenvinfos se obtuvo a los 8 minutos de tratamiento utilizando una dosis de 2×10^{-2} M de H_2O_2 y luz UV (Acero et al., 2008). Otros plaguicidas como la atrazina y el carbofurano también se degradan eficazmente mediante esta técnica (Beltrán et al., 1993; Benítez et al., 2002).

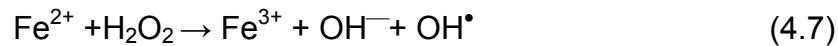
Existen además estudios de la aplicación de este proceso en el tratamiento de aguas potables. Este tratamiento puede combinarse con

un proceso biológico para reducir subproductos de la potabilización del agua (Toor y Mohseni, 2007).

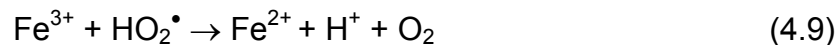
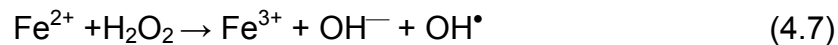
4.3.2. Reactivo Fenton (H₂O₂/Fe)

El proceso Fenton requiere la adición de H₂O₂, sales de hierro y pH ácido. Bajo estas condiciones se producen radicales OH[•] (Lapertot et al., 2007; Primo et al., 2008). Hace un siglo, H. Fenton observó que la tasa de oxidación del ácido tártrico mediante peróxido de hidrógeno aumentaba considerablemente cuando se añadía Fe²⁺ a la reacción (Fenton, 1894).

La reacción Fenton puede ser resumida de la siguiente manera (reacción 4.7):



El conjunto de reacciones que tienen lugar en medio acuoso se presentan resumidamente a continuación (Sychev e Isak, 1995; Mosteo, 2006):



El Fe²⁺ puede ser eliminado aumentando el pH de la solución si su concentración después del tratamiento excede el nivel permitido (Farré et al., 2007a).

Las variables más importantes que afectan al proceso con reactivo Fenton son las siguientes:

- pH: El pH del medio influye en la generación de radicales hidroxilo y en la eficiencia de oxidación de éstos. El valor de pH óptimo para estos sistemas está entre 2,8 y 4. Se ha comprobado que a partir de valores de pH superiores a 4 se produce una disminución de la degradación debido a la precipitación del hierro como hidróxidos, reduciendo la disponibilidad de hierro (Faust y Hoigné, 1990; Huston y Pignatello 1999; Ghaly et al., 2001; Wadley y Waite, 2004).
- Temperatura: La velocidad de reacción aumenta al aumentar la temperatura, pero a temperaturas superiores a 40-50 °C la eficiencia del peróxido de hidrógeno disminuye debido a la descomposición acelerada del mismo en oxígeno y agua. Una forma práctica de aplicar el reactivo es a temperaturas entre 20 y 40 °C (Martínez y López, 2001).
- Concentración de H₂O₂: La velocidad de degradación se incrementa con la concentración de peróxido de hidrógeno por el aumento de los radicales hidroxilo producidos. Sin embargo, a partir de cierta concentración de H₂O₂ comienza a ser importante el efecto inhibitor del agua oxigenada (reacción 4.3). El agua oxigenada en concentraciones elevadas puede actuar como atrapador de radicales, lo que se traduce en una disminución de la producción de radicales hidroxilo (Wang y Lemley, 2001).
- Concentración de hierro: La velocidad de degradación se incrementa con la concentración de hierro como consecuencia de una mayor producción de radicales hidroxilo (ecuación 4.7), pero de la misma manera que sucede con el peróxido de hidrógeno, a partir de cierta concentración la eficacia de la reacción comienza a disminuir (Tang y Huang, 1996).
- Tipo de sal de hierro: Varios estudios han demostrado que las sales de hierro tienen influencia en la descomposición del peróxido de hidrógeno y en la eficiencia general del proceso en la degradación de algunos contaminantes. En el proceso Fenton con Fe³⁺, el H₂O₂ reacciona con el catalizador generándose Fe²⁺ y los radicales

$\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ (De Laat y Giang, 2006). Por otro lado, algunos autores mencionan que la velocidad de descomposición de H_2O_2 y oxidación de compuestos orgánicos es más lenta con Fe^{3+} que con Fe^{2+} (Orozco et al., 2008).

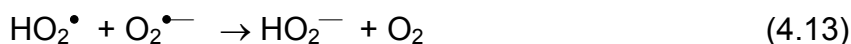
Existen numerosos estudios de aplicación del reactivo Fenton a la eliminación de contaminantes orgánicos en agua. Así por ejemplo, el 4-clorofenol se degrada completamente (concentración inicial 2 mM) con las siguientes condiciones: pH entre 2 y 4, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,3 \text{ mM}$ (Pera-Titus et al., 2004). Rivas et al. (2001) consiguieron la degradación del ácido p-hidroxibenzoico presente en aguas residuales provenientes de la industria del procesamiento de alimentos en un 95%. Las condiciones de tratamiento fueron las siguientes: pH=3,2, concentración del contaminante = 0,01 M, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]= 2,65 \text{ M}$ y 30 minutos de tratamiento. También se obtienen degradaciones superiores al 95% para colorantes con las siguientes dosis óptimas: 15 mg/ L (0,27 mM) de Fe^{2+} y 50 mg/ L (1,47 mM) de H_2O_2 a pH = 3 (Lodha y Chaudhari, 2007).

Este proceso se ha aplicado además con éxito para degradar algunos plaguicidas. Por ejemplo, el carbofurano fue degradado con este tratamiento bajo las siguientes condiciones: $[\text{H}_2\text{O}_2]= 50 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{Fe}^{2+}]=0,5 \times 10^{-4} \text{ M}$. En 5 minutos se obtuvo la degradación total del contaminante (Benítez et al., 2002). Hincapié et al. (2005) estudiaron la degradación de los plaguicidas alacloro, atrazina, clorfenvinfos, diuron, isoproturon y pentaclorofenol, en una concentración de 50 mg/ L, utilizando una concentración de hierro de 2 mg/ L (como FeSO_4), pH entre 2,7 y 2,8 y la cantidad de H_2O_2 necesaria para que ocurra esta reacción. Los resultados obtenidos fueron diferentes para cada plaguicida. El alacloro fue el plaguicida que se degradó en menor proporción, ya que se obtuvo una eliminación del 35% en 130 minutos de tratamiento. La atrazina se eliminó en un 55% en un tiempo de 250 minutos. Para el clorfenvinfos se obtuvo una eliminación del 79% en 75 minutos, y para diuron, isoproturon y pentaclorofenol porcentajes de eliminación superiores al 90%, aunque fueron necesarios tiempos de tratamiento de 120, 180 y 50 minutos, respectivamente.

Abía y Rodríguez (2001) trataron aguas contaminadas con fungicidas derivados del ácido carbámico ($\text{NH}_2\text{-COOH}$) obteniendo las siguientes condiciones óptimas: $[\text{H}_2\text{O}_2]= 0,40\%$, $[\text{Fe}^{2+}]= 89 \text{ mg/ L}$ a pH 4. En 3 horas de reacción a temperatura ambiente se obtuvo un 94% de degradación; el mismo porcentaje de degradación se obtiene elevando la temperatura a 60°C en 60 minutos.

Aunque la reacción Fenton típica utiliza peróxido de hidrógeno diluido con un catalizador de hierro (II), se están desarrollando modificaciones de este reactivo para aplicaciones medioambientales específicas. El reactivo Fenton puede ser modificado para el tratamiento usando concentraciones más altas de peróxido de hidrógeno (2-12%) y sustituyendo el catalizador de Fe^{2+} por otros como Fe^{3+} , quelatos de hierro, manganeso u otros óxidos metálicos. Cuando se usan modificaciones de la reacción Fenton estándar el proceso se denomina “reacción tipo Fenton” o “reactivo Fenton modificado”.

Una de las ventajas de estos procesos es la posibilidad de llevar a cabo el tratamiento a pH neutro, como por ejemplo cuando se utilizan óxidos de hierro, evitando la precipitación que ocurre cuando se utiliza hierro soluble como catalizador. También se pueden utilizar quelatos y pirofosfato para disminuir la precipitación de hierro y aumentar la catálisis a pH neutro (Watts et al., 1999; 2005; Sun y Pignatello, 1992). Además, se ha demostrado que cuando se llevan a cabo reacciones tipo Fenton con altas concentraciones de peróxido de hidrógeno (mayor o igual a 0,3 M) coexisten, además de la reacción 4.7, reacciones de oxidación-reducción como las que se muestran a continuación (Watts y Teel, 2005):



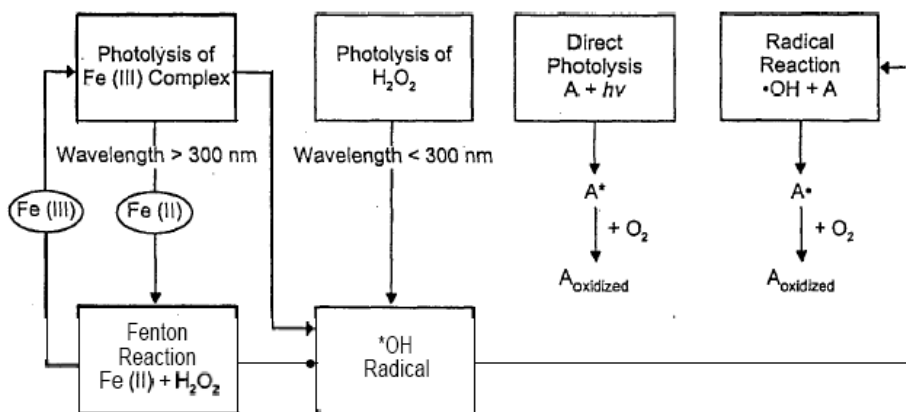
En las ecuaciones anteriores las especies generadas son: HO_2^\bullet (radical hidroperóxido), $\text{O}_2^{\bullet -}$ (anión radical superóxido) y HO_2^- (anión

hidroperóxido). Los aniones superóxido e hidroperóxido son potenciales reductores en sistemas Fenton modificados. Se ha comprobado que el anión superóxido es capaz de reducir compuestos como quinonas, nitrobenzeno, tetracloruro de carbono y cloroformo. Por otro lado, el anión hidroperóxido es un agente reductor y nucleófilo capaz de reducir benzoquinonas y otras cetonas.

La capacidad de generar agentes reductores en reacciones tipo Fenton tiene un gran número de aplicaciones. Muchos compuestos halogenados y nitro-sustituidos reaccionan tanto con radicales hidroxilo como con especies reductoras. Por lo tanto, este mecanismo combinado de oxidación-reducción puede tener aplicación para degradar compuestos como insecticidas organoclorados, pentaclorofenol, tricloroetileno, nitrofenoles, etc. (Watts et al., 1999).

4.3.3. Tratamiento Foto-Fenton ($H_2O_2/Fe/UV-Vis$)

El proceso Foto-Fenton es una de las tecnologías de oxidación avanzada que parecen más adecuadas, eficaces, fiables y económicas para operar en condiciones ambientales, presión atmosférica y temperatura ambiente. La principal ventaja del proceso foto-Fenton es su sensibilidad a longitudes de onda de hasta 600 nm (el 35% de la radiación solar) (Farré et al., 2007a). Se ha demostrado que la eliminación de compuestos orgánicos usando los reactivos Fe^{2+}/H_2O_2 y Fe^{3+}/H_2O_2 mejora considerablemente si se aplica radiación UV y/o luz visible, por lo general con longitudes de onda superiores a 300 nm (Pignatello, 1992). En la figura 4.4 se presenta un esquema de todas las posibles reacciones que tienen lugar.

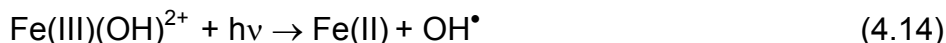


Note: "A" is the target contaminant. "A" and "A*" are reaction intermediates.

Figura 4.4. Esquema de las reacciones químicas que tienen lugar en el proceso foto-Fenton (*fuentes*: USEPA, 1998).

En estas condiciones, los iones de hierro (II) son oxidados por el agua oxigenada del mismo modo que en el proceso Fenton (reacción 4.7), y los iones de hierro (III) y sus complejos absorben a su vez luz produciendo más radicales hidroxilo y regenerando el Fe^{2+} . En este segundo proceso tienen lugar las siguientes reacciones (USEPA, 1998):

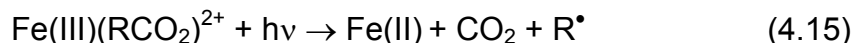
- a) Fotoreducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} . La irradiación de luz sobre los complejos hidroxilados de hierro (III) en solución acuosa producen hierro (II) y radicales OH^{\bullet} (reacción 4.14). Esta reacción depende de la longitud de onda de la luz incidente, aumentando la producción de radicales cuanto menor sea la longitud de onda.



Además de los radicales producidos según esta reacción, el Fe^{2+} puede igualmente participar en la reacción Fenton (reacción 4.7) generando más radicales y acelerando las reacciones.

- b) Fotodescarboxilación de complejos de hierro-carboxilato. El hierro (III) forma complejos estables con carboxilatos y policarboxilatos, como por ejemplo el ácido oxálico. Es habitual que se generen carboxilatos durante las reacciones de oxidación de contaminantes orgánicos, por

tanto esta reacción juega un papel importante en el conjunto de reacciones foto-Fenton. Estos complejos son fotoquímicamente activos y generan iones de hierro (II) (reacción 4.15).



El radical R• orgánico generado puede reaccionar con el oxígeno disuelto y degradarse a su vez. Según se observa, en este caso también el hierro (II) producido puede participar en la reacción Fenton.

c) Fotólisis del agua oxigenada. Como ya se ha visto en la reacción 4.2 (apartado 4.3.1), también se produce la fotólisis del agua oxigenada, aunque en presencia de complejos de hierro (III) la contribución de esta reacción al total del proceso es de menor importancia (Esplugas et al., 1987; USEPA, 1998).

El tratamiento foto-Fenton ha sido investigado por otros autores para la degradación de plaguicidas en aguas. Así por ejemplo, los plaguicidas alacloro, atrazina, clorfenvinfos, diuron, isoproturon se degradaron totalmente después de 36 minutos de irradiación UV de $\lambda = 290 \text{ nm}$ bajo las siguientes condiciones (30 mg/ L de concentración inicial): 2 mg/ L de Fe^{2+} (como FeSO_4), 1 g/ L de H_2O_2 , pH = 2,7-2,8 (Lapertot et al., 2007). Estos mismos plaguicidas también fueron degradados utilizando luz solar natural (Hincapié et al., 2006). Así mismo, Farré et al. (2007b) aplicaron este tratamiento para degradar diuron y linuron, los cuales también se degradaron eficazmente en 60 minutos de tratamiento bajo las siguientes condiciones: 202 mg/ L de H_2O_2 , 15,9 mg/L de Fe^{2+} (como FeSO_4) y pH 2,8.

Oller et al., (2007) aplicaron el tratamiento a la degradación de los plaguicidas metomil, dimetoato, oxamil, cimoxanil y pirimetanil. Estos compuestos se degradaron bajo radiación solar natural (radiación menor de $\lambda = 400 \text{ nm}$) con las siguientes condiciones: concentración de cada plaguicida = 50 mg /L, $[\text{Fe}^{2+}] = 20 \text{ mg/ L}$ (como FeSO_4), $[\text{H}_2\text{O}_2] = 22 \text{ mM}$, pH entre 2,7-2,9. La degradación completa se produjo en un tiempo inferior a 170 minutos para todos los plaguicidas. Los plaguicidas

metolacloro y metil-paration fueron degradados utilizando 1×10^{-2} M de H_2O_2 , 1×10^{-3} M de Fe^{3+} a un pH de 2,8 y luz de longitud de onda 300-400 nm (Pignatello y Sun, 1995). El metolacloro se degradó casi totalmente en 30 minutos y el metil-paration en 45 minutos.

El tratamiento foto-Fenton también es eficaz para degradar otro tipo de contaminantes orgánicos. En la investigación realizada por Chiou et al. (2006) sobre la degradación de di-n-butilftalato se obtuvo una degradación del 92,4% en 90 minutos de tratamiento. Las condiciones fueron las siguientes: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,74 \times 10^{-5}$ mol min/ L y la concentración inicial de $[\text{Fe}^{3+}] = 4,50 \times 10^{-4}$ mol/ L, pH = 3 e intensidad de luz de 120 Wcm^{-2} (luz UV de 312 nm).

Este tratamiento también ha sido empleado para depurar aguas contaminadas con colorantes utilizando luz solar como fuente de fotones. Así por ejemplo, la 1,10- fenantrolina se elimina un 82% después de 30 minutos de tratamiento (Apolinário, et al., 2007). Zheng et al., (2007) obtuvieron una degradación del 96% del colorante Eosin Y después de 60 minutos de reacción expuesto a la luz solar natural.

Se puede decir que el tratamiento foto-Fenton unido a un tratamiento biológico es efectivo para la eliminación del color y carbono orgánico disuelto de efluentes residuales de aplicación o fabricación de colorantes. Para el caso específico de los colorantes azoicos, se obtiene una degradación mayor del 95% (Lodha y Chaudhari, 2007).

4.4. Procesos basados en ozono

El ozono, una variedad alotrópica del oxígeno de fórmula O_3 , es un gas incoloro e inestable. La estructura de la molécula de ozono puede describirse como un híbrido de las siguientes estructuras de resonancia (figura 4.5) (Doré, 1989; Bueno et al., 1997):

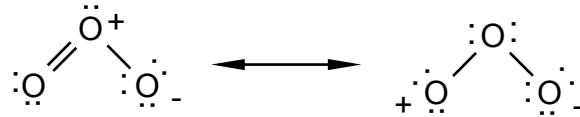
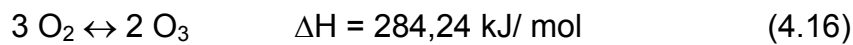


Figura 4.5. Estructura de la molécula de ozono

El ozono es un gas que se produce industrialmente mediante descarga eléctrica de aire, oxígeno o aire enriquecido en oxígeno. Debido a su inestabilidad, se prepara en el mismo sitio de su utilización. La reacción global de formación de ozono es la siguiente:



La energía de 142,12 KJ necesaria para la formación de una molécula de ozono no puede ser aportada en forma térmica debido al desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda por elevación de la temperatura. La energía debe ser aportada por otros medios que implican especies intermedias tales como átomos de oxígeno, estados excitados de moléculas de oxígeno o iones resultantes de la activación del oxígeno. Debido a la descomposición del ozono por efecto de la temperatura, el calentamiento del gas debe ser el menor posible. El método más común para generar ozono es el método de descarga en plasma frío. Este método consiste en producir una descarga entre dos electrodos por los que fluye una corriente de oxígeno puro o aire. El ozono se forma por descomposición del oxígeno diatómico (Glaze, 1987):



El ozono se descompone en oxígeno a una velocidad proporcional al pH del agua. A pH 8, típico pH del agua natural, la vida media del ozono es menor que una hora.

Cuando la molécula de ozono se disuelve en agua, puede reaccionar con los solutos como tal o descomponerse, dependiendo de

las condiciones del medio, en radicales hidroxilo que a su vez son oxidantes más fuertes que la propia molécula de ozono. Aunque la molécula de ozono es un oxidante más débil que los radicales OH^\bullet , su acción es mucho más selectiva sobre los compuestos (Sotelo et al., 1987; Hoigné, 1988; Yao y Haag, 1991). Resumiendo, las dos vías principales por las cuales el ozono actúa sobre los compuestos son las siguientes:

- Acción directa del ozono molecular
- Acción indirecta sobre las moléculas presentes en el medio, resultante del ataque de las especies radicalarias formadas por la descomposición del ozono en el agua.

La degradación de compuestos orgánicos por oxidación de la molécula de ozono se produce normalmente bajo condiciones ácidas, mientras que en el modo indirecto la degradación es debida a la acción de los radicales hidroxilo (OH^\bullet) y otros que se generan como el superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), ozónido ($\text{O}_3^{\bullet-}$) e hidropéroxido (HO_2^\bullet) (Glaze et al., 1987). En la figura 4.6 se representa un diagrama de las reacciones en cadena que tienen lugar.

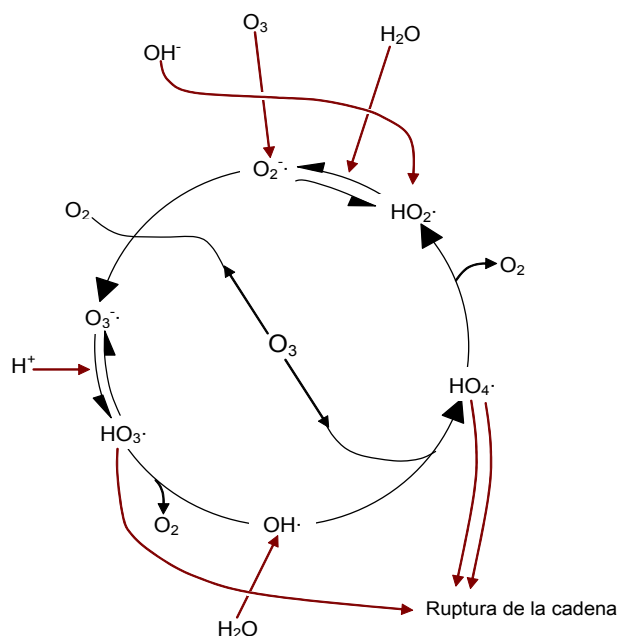


Figura 4.6. Diagrama de reacciones del proceso de descomposición del ozono (Staehelin et al., 1984; Langlais et al., 1991)

Se ha comprobado la efectividad de la aplicación de ozono para eliminar plaguicidas y otros contaminantes en agua. Así por ejemplo, Benítez et al. (2002) obtuvieron un 95% de degradación del plaguicida carbofuran a $\text{pH} = 2$ en 40 minutos de tratamiento. El β -endosulfan fue degradado un 97% con un caudal de ozono de 16 mg/ min a $\text{pH} = 4$ y 60 minutos de tratamiento (Yazgan y Kinaci, 2003). En la investigación realizada por Chen et al. (2008) los plaguicidas de la familia de los tiocarbamatos (molinato y etil-dipropil-tiocarbamato) también se eliminan eficientemente por ozonización. El ozono se ha utilizado también para tratar atrazina (Acero et al., 2000), clorobencenos y DDTs (Ormad et al., 1997).

Otros compuestos como los clorofenoles, colorantes y compuestos orgánicos como octilfenol y nonilfenol fueron degradados mediante este POA (Benítez et al., 2000; Liu et al., 2007; Ning et al., 2007; Constapel et al., 2009).

La finalidad de los procesos de oxidación avanzada basados en ozono es promover la formación de radicales OH^\bullet , y por tanto, acelerar la oxidación de los compuestos hasta valores mínimos y es aplicable a tratamientos tanto de aguas potables como industriales. Entre las condiciones principales que favorecen la descomposición del ozono en medio acuoso se pueden citar las siguientes:

- Introducir iones hidróxido, es decir, aumentar el pH (O_3/pH básico)
- La fotólisis por medio de radiación ultravioleta (sistema O_3/UV)
- La presencia de peróxido de hidrógeno (sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)

Otro de los factores que contribuye a la descomposición del ozono en radicales hidroxilo es la adición de catalizadores, bien en fase homogénea (metales de transición como Fe, Mn, Ag, Cu, etc.) o en medio heterogéneo (añadiendo óxidos metálicos como CuO, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , etc.) (Gracia, 1998). A continuación se describen con más detalle los procesos combinados más importantes.

4.4.1. Ozono/Luz UV (O₃/UV)

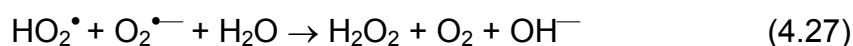
El propósito de introducir luz ultravioleta en el proceso de ozonización es aumentar la descomposición del ozono, produciendo más radicales libres para alcanzar una velocidad de oxidación mayor (Wu et al., 2007). La máxima absorción de la molécula del ozono se produce a una longitud de onda de 253,7 nm. La fuente de luz utilizada comúnmente para proporcionar esta radiación es una lámpara de luz UV de baja presión, la cual emite luz ultravioleta con una longitud de onda entre 200-280 nm. En este sistema, la luz UV desempeña un papel fundamental; no sólo contribuye a la generación de los radicales, sino que además puede degradar algunos de los compuestos presentes por fotólisis directa de los mismos. La luz UV puede excitar algunas moléculas orgánicas haciéndolas más susceptibles al ataque de los radicales hidroxilo.

Algunos autores han propuesto que el mecanismo de descomposición del ozono en agua consiste en la activación de la molécula del ozono mediante luz ultravioleta, formándose inicialmente radicales oxígeno, que luego al combinarse con el agua producen radicales OH[•] (Zhou y Smith, 2002). Sin embargo, el mecanismo más aceptado es aquél en el que la fotólisis de ozono en agua con luz ultravioleta produce inicialmente peróxido de hidrógeno, el cual posteriormente, y por efecto de la luz, puede descomponerse en dos radicales OH[•] (Peyton y Glaze, 1988; Latifoglu y Gurol, 2003; Gogate y Pandit, 2004; Gong et al., 2008):



A continuación se presentan resumidamente las reacciones que tienen lugar en el sistema O₃/UV (Rao y Chu, 2009; 2010):





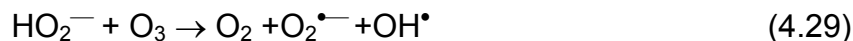
Este proceso es efectivo para depurar aguas contaminadas con plaguicidas. Por ejemplo, el linuron se degrada el 100% en 10 minutos a pH 6, (concentración del contaminante = 0,1mM) y luz UV de $\lambda = 253,7$ nm (Rao y Chu, 2009). Lafi y Al-Qodah (2006) encontraron que el O_3 y el O_3/UV degradan el plaguicida deltametrin un 90 y 100%, respectivamente, en un período de 210 minutos.

El dimetil-sulfóxido, un compuesto de uso industrial, se degrada totalmente en 60 minutos bajo las siguientes condiciones: concentración del contaminante = 1 g/ L, dosis de ozono = 18,4 mg/ L min, intensidad de luz UV = 5,5 mW cm⁻² (Wu et al., 2007). También colorantes, compuestos nitroheterocíclicos y el compuesto N-nitrodietilamina fueron degradados con esta técnica (Shu y Chang, 2005; Huang y Wang, 2007; Xu et al., 2010).

4.4.2. Ozono/Peróxido de Hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)

Aunque el peróxido de hidrógeno reacciona muy lentamente con la molécula del ozono en agua, su base conjugada (HO_2^-) puede reaccionar

con el ozono molecular, iniciando la formación de radicales hidroxilo en dos pasos (Glaze, 1987; Safarzadeh-Amiri, 2001):



La descomposición inicial del peróxido de hidrógeno en su base conjugada está favorecida a pH básico. Se ha demostrado que la base conjugada de H_2O_2 inicia la descomposición del ozono en radicales hidroxilo mucho más rápido que con el ión hidróxido (Staehelin y Hoigné, 1982; Cokay y Kargi, 2007). A continuación tienen lugar una serie de reacciones en cadena como se muestran a continuación (Safarzadeh-Amiri, 2001):



Este tratamiento se ha aplicado para eliminar numerosos compuestos. Los plaguicidas molinato, diuron, linuron y prometon se degradan eficazmente a pH básico, aunque por otro lado se generan subproductos (Chen et al., 2008). Acero et al. (2008) encontraron que el clorfenvinfos (concentración inicial = 1×10^{-6} M) se degrada un 75% en 1 minuto con una dosis de ozono de 2 mg/ L y de $\text{H}_2\text{O}_2 = 20,8 \mu\text{M}$. Benítez et al., (2007) obtuvieron una degradación de casi el 100% en 10 minutos de los herbicidas isoproturon, clortoluron, diuron y linuron con O_3 y $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. La dosis de O_3 fue de 0,05 mg O_3 / mgTOC y la de H_2O_2 0,01 M. En esta degradación influye la naturaleza del herbicida y se mejora al agregar H_2O_2 o al aumentar la dosis de O_3 . La degradación de

clorobenzenos y DDTs es mucho más eficiente utilizando ozono y peróxido de hidrógeno que cuando se utiliza sólo ozono (Ormad et al., 1997).

Algunos investigadores utilizaron este proceso para eliminar dimetilsulfóxido, obteniendo una degradación de 86,4% en 30 minutos (Wu et al., 2007). Para el fenol se obtiene un 93,4% de degradación después de 1 hora de tratamiento con un caudal de ozono de 0,15 L/ min y 30 mM de H₂O₂ (Kusic et al., 2006b). Otros compuestos como 2,4,6-trinitrotolueno, sulfuro de dibutilo, colorantes y ácidos orgánicos, entre ellos el ácido acético y oxálico, han sido degradados con esta técnica (Karpel y Doré, 1997; Kurbus et al., 2003; Wu et al., 2006; Popiel et al., 2009).

4.4.3. Ozono/Peróxido de Hidrogeno/Luz UV (O₃/H₂O₂/UV)

La adición de H₂O₂ al proceso O₃/UV acelera la descomposición del ozono debido a que aumenta la velocidad de generación de radicales OH[•]. El proceso O₃/H₂O₂/UV es un poderoso método que permite una considerable eliminación de fenol (Kusic et al., 2006b). Esplugas et al. (2002) también han utilizado esta técnica para degradar el fenol con una concentración inicial entre 0,99–1,11 mmol/ L, obteniendo un 99,4% de degradación en 60 minutos. Estos autores utilizaron una dosis de H₂O₂ de 0,070 M, luz UV de $\lambda = 253,7$ nm y un flujo de ozono de 100 L/ h.

Otros compuestos como los ácidos dicloro y tricloro acético, subproductos del tratamiento del agua potable mediante cloración, fueron tratados bajo las siguientes condiciones: caudal de ozono = 0,3 mg/ min, concentración inicial de los dos contaminantes = 2 mg/ L, concentración inicial de H₂O₂= 2,5 mg/ L y luz UV de una longitud de onda de 254 nm. El ácido dicloroacético se degrada un 100% en 15 minutos, mientras que el porcentaje de degradación del ácido tricloroacético fue de un 70% en 30 minutos. Estos autores comprobaron que el tratamiento sólo con O₃ o luz UV no es capaz de degradar estos compuestos (Wang et al., 2009). Esta técnica también ha sido utilizada para degradar colorantes (Al-kdas et al., 2004; Azbar et al., 2004).

4.5. Procesos basados en dióxido de titanio (TiO₂)

La fotocatalisis aplicada a la degradación de compuestos orgánicos en agua y en aire ha recibido una considerable atención en las últimas décadas. Muchas sustancias orgánicas son rápidamente degradadas o mineralizadas mediante suspensiones acuosas de partículas de TiO₂, ZnO, o Fe₂O₃ irradiadas con luz solar (Hoffmann et al., 1995).

El dióxido de titanio (TiO₂) es uno de los semiconductores mas utilizados para la fotocatalisis heterogénea. Muchos de los procesos fotocatalíticos utilizan este óxido metálico ya que genera rápidamente radicales hidroxilo en la superficie de las partículas cuando absorbe luz ultravioleta (USEPA, 1998).

El dióxido de titanio es un sólido no tóxico, resistente al ataque químico y biológico, estable térmicamente, abundante y económico. Los principales usos del dióxido de titanio son como pigmento en pinturas, plásticos y caucho; en aleaciones metálicas para aumentar la fuerza y la resistencia a la corrosión acuosa; en la industria electrónica por sus propiedades de semiconductor (es decir, posee una conductividad eléctrica intermedia entre materiales conductores y aislantes); en electrodos para descomposición de agua y como catalizador de diversos procesos de síntesis.

El TiO₂ se encuentra en la naturaleza en tres formas cristalinas: anatasa y rutilo (estructuras tetragonales) y brookita (estructura ortorómbica). Se ha demostrado que de las tres formas la más eficaz en cuanto a degradación de materia orgánica es la forma anatasa. El TiO₂ no es soluble en agua, por lo que debe utilizarse bien en polvo o fijado sobre un soporte (Oppennlander, 2003). Por otro lado, la fotoactividad del TiO₂ está fuertemente afectada por su cristalinidad y el tamaño de las partículas (Pecchi et al., 2001).

A continuación se describen los procesos de oxidación avanzada fotocatalíticos que utilizan dióxido de titanio.

4.5.1. TiO₂/ Luz UV-Vis

Para llevar a cabo tratamientos con dióxido de titanio es necesario activarlo mediante la aplicación de luz. En la forma cristalina del TiO₂ se encuentran combinados múltiples orbitales atómicos y moleculares que forman bandas anchas de energía (“band gap”), unas denominadas “bandas de valencia” (vb), completamente ocupadas por electrones, y otras denominadas “bandas de conducción” (cb), que están parcialmente ocupadas por electrones. Las bandas de valencia y de conducción poseen diferentes posiciones energéticas relativas. Las transiciones electrónicas desde la banda de valencia hasta la banda de conducción requieren un aporte de energía mayor o equivalente a la energía de activación (E_{bg}). El dióxido de titanio presenta por tanto fotoconductividad cuando inciden sobre él fotones que posean un nivel de energía igual o superior a 3,2 eV y que corresponde a la aplicación de luz de longitud de onda inferior a 387,5 nm

Cuando el dióxido de titanio absorbe un fotón con energía superior a la energía de activación, un electrón se promociona desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, dejando una deficiencia de electrones en la banda de valencia. A esta vacante de electrones en la banda de valencia se le denomina defecto de electrones o “hueco positivo” (figura 4.7).

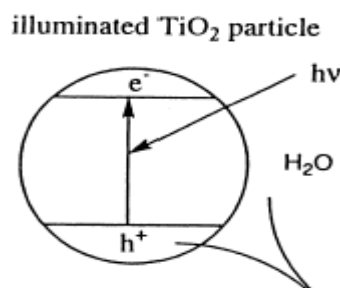


Figura 4.7. Fotoactivación de una partícula de dióxido de titanio (*fuentes*: USEPA, 1998)

La combinación del electrón de la banda de conducción (e^-_{CB}) y el hueco de la banda de valencia (h^+_{VB}) se denomina par “electrón-hueco” o “excitón”. El par electrón–hueco tiende a regresar a su estado inicial, ya

que el electrón en estas condiciones de excitación es inestable. Sin embargo, la banda ancha o “band gap” tiene la propiedad de inhibir la migración del electrón a su estado inicial el tiempo suficiente para que tanto los electrones excitados como los huecos cercanos a la superficie del semiconductor puedan participar en distintas reacciones. El mecanismo simplificado de fotocatalisis del TiO_2 en agua se puede observar en la figura 4.8.

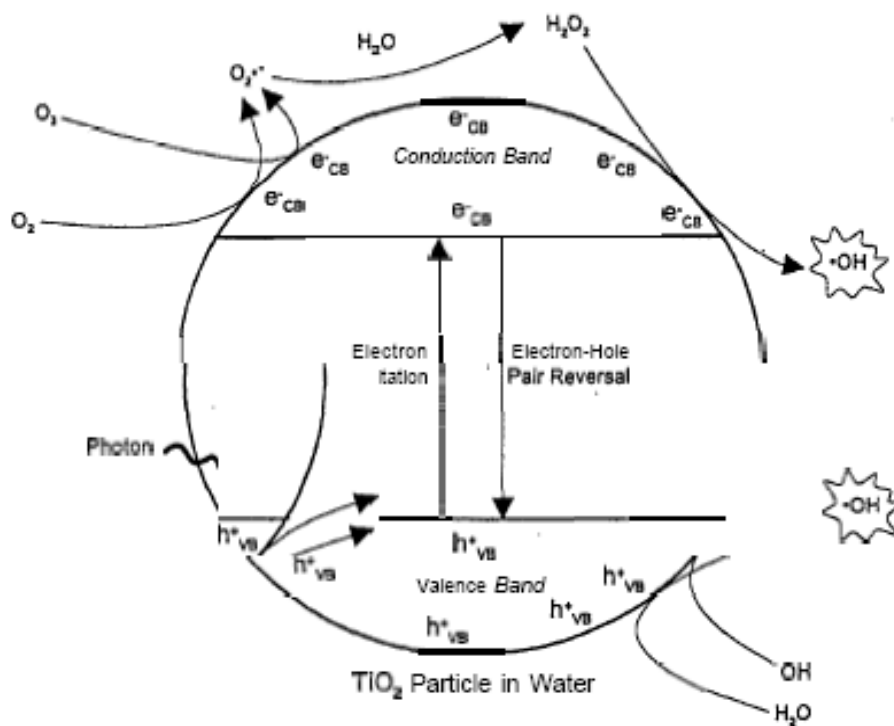
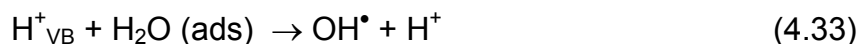


Figura 4.8. Mecanismo del proceso fotocatalítico con TiO_2 (fuente: USEPA., 1998).

Las reacciones fundamentales que intervienen en este mecanismo se presentan a continuación. En primer lugar se activa el dióxido de titanio por efecto de la luz formando el par electrón-hueco:



En la superficie del dióxido de titanio, los huecos positivos pueden reaccionar, bien con moléculas de agua, o con iones hidróxido OH^- procedentes de la disociación de la misma. En ambos casos se generan radicales hidroxilo (reacciones 4.33 y 4.34):



Una reacción adicional puede ocurrir si el electrón en la banda de conducción reacciona con una molécula de O_2 formando el anión superóxido ($O_2^{\bullet-}$):



El anión superóxido a su vez reacciona con moléculas de agua formando radicales hidroxilo, OH^- y O_2 , según se presenta a continuación:



El principal problema de la fotoconductividad del dióxido de titanio es que el proceso de formación del par electrón-hueco es reversible. El resultado final de esta característica del proceso es la generación de fotones o calor en vez de radicales OH^\bullet (reacciones 4.38 y 4.39), lo cual hace que la efectividad del tratamiento sea menor por disminución de la actividad fotocatalítica del semiconductor. Una posible solución a este problema es añadir en el agua a tratar aceptores de electrones u oxidantes, como por ejemplo, agua oxigenada u ozono.



Esta técnica ha sido utilizada para la degradación de plaguicidas, como por ejemplo el isoproturon. Partiendo de una concentración inicial de 0,5 mM, este contaminante fue degradado un 94,8% en 80 minutos con una concentración de $TiO_2 = 1$ g/ L y luz de $\lambda = 238$ nm (Haque y Muneer, 2003). Wong y Chu (2003) degradaron eficazmente el herbicida

alacloro (concentración = 22 μM) aplicando luz de $\lambda = 300 \text{ nm}$ y una dosis de TiO_2 de 5 mg/ L. Peñuela y Barceló (1997) también degradaron eficazmente este herbicida utilizando una dosis de TiO_2 de 25 mg/ L.

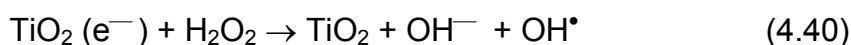
Hincapié et al. (2005) consiguieron los siguientes porcentajes de degradación para diversos plaguicidas: alacloro: 95%, atrazina: 55%, clorofenvinfos: 89%, diuron: 90%, isoproturon: 92% y pentaclorofenol: 89%. Utilizaron dosis de TiO_2 de 200 mg/ L y radiación solar natural, en un período de tiempo entre 175 a 400 minutos. Otros plaguicidas como metomil, dimetoato, oxamil, cimoxanil y pirimetanil fueron degradados utilizando una dosis de 200 mg/ L en un tiempo entre 248 y 510 minutos (Oller et al., 2007).

El plaguicida metamidofos, con una concentración inicial de $1,9 \times 10^{-4} \text{ mol}$ se degrada un 75,5% con una dosis de TiO_2 de 12 g/ L y una radiación de $\lambda = 365 \text{ nm}$ en 30 minutos de tratamiento (Wei et al., 2009). Por otro lado, Wu et al., (2009) degradaron el plaguicida organofosforado terbofos (5 mg/ L) un 99% con una dosis de $\text{TiO}_2 = 0,50 \text{ mg/ L}$ y $\lambda = 365 \text{ nm}$ en 90 minutos.

Otros compuestos como el 4-cloro-2-metil-fenol y varios colorantes fueron degradados mediante este proceso (Irmak et al., 2004; Cho y Zoh, 2007; Kaur y Sing, 2007).

4.5.2. $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Luz UV-Vis}$

La degradación con TiO_2 muestra un apreciable aumento al agregar peróxido de hidrógeno, que es un mejor aceptor de electrones que el oxígeno molecular y éste se rompe fotocatalíticamente para producir radicales OH^\bullet directamente, de ese modo aumenta la degradación de los compuestos (Peñuela y Barceló, 1997). La reacción se muestra a continuación (Harir et al., 2008):



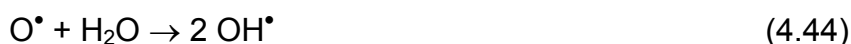
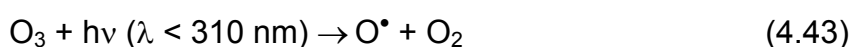
Se ha comprobado la eficacia de este sistema para eliminar colorantes en vertidos de la industria textil, donde se eliminó en 15 minutos el color en

un 50%, el COT en un 40% y el COD en un 57% después de dos horas de tratamiento (Domínguez et al., 2005). García et al., (2009) también han aplicado este tratamiento a efluentes textiles a escala real con las siguientes condiciones: $[\text{TiO}_2] = 0,25 \text{ g/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$. Bajo radiación solar natural durante 360 minutos se obtuvo el 100% de degradación. Otros contaminantes del tipo alquil-bencen-sulfonato y N-metil-p-aminofenol fueron tratados mediante este procedimiento de manera eficaz (Aceituno et al., 2002; Mehrvar y Hatfield, 2005).

Harir et al., (2008) han investigado la degradación de plaguicidas como el imazamox mediante TiO_2/UV y $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ con 1 g/L de TiO_2 , 10 mM de H_2O_2 y luz solar simulada por medio de una cámara solar. Con $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ obtuvieron un 76% de degradación del contaminante después de 15 minutos de tratamiento, mientras que con TiO_2/UV , después del mismo tiempo, se obtuvo el 63%. El clorpirifos se degrada un 70% con $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,05\%$ y 10 mg/L de TiO_2 en 60 minutos de tratamiento (Peñuela y Barceló, 1997).

4.5.3. $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{Luz UV-Vis}$

En este proceso pueden ocurrir las reacciones directas o indirectas del ozono (ver apartado 4.4) y además la combinación de ozono con TiO_2 y bajo iluminación genera radicales OH^\bullet y el radical ozonido ($\text{O}_3^{\bullet-}$). Las reacciones que tienen lugar son las siguientes (Sun et al., 2008):



Esta técnica se ha utilizado para degradar plaguicidas y otros compuestos. La ozonización fotocatalítica demuestra ser más eficiente que UV/TiO₂, UV/O₃ y O₃ en la degradación de compuestos orgánicos como 2,4-D, glioxal, ácido *p*-toluen-sulfónico, ácido naftalen-disulfónico, ácido acético, ácido monocloroacético, dimetil-2,2,2-tricloro-1-hidroxietilfosfato, fenol, anilina, dimetilamina, pirrol, piridina, pirrolidina, 4-nitroanilina y ácido 1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico (Karprzyk-Hordern et al., 2003; Coz y Villaseñor, 2003). Beltrán et al., (2002) observaron que utilizando TiO₂ como catalizador en la ozonización del ácido oxálico aumentó la degradación comparado con la ozonización no catalítica.

CAPÍTULO 5.

**APLICACIÓN DE TRATAMIENTOS DE OXIDACIÓN
AVANZADA SOBRE LAS AGUAS RESIDUALES**

Capítulo 5. Aplicación de tratamientos de oxidación avanzada sobre las aguas residuales

En este capítulo se detalla en primer lugar el procedimiento experimental llevado a cabo para aplicar los distintos tratamientos de oxidación avanzada sobre las aguas residuales. A continuación se exponen los resultados de optimización de los distintos tratamientos realizados con una muestra sintética representativa del vertido. El análisis de los resultados obtenidos llevó a definir el tratamiento de oxidación avanzada más apropiado para estas aguas residuales. Éste se aplicó en condiciones óptimas sobre una muestra real para evaluar su eficacia y la posible formación de subproductos.

Contenido del capítulo

5.1. Procedimiento experimental	127
5.1.1. Preparación de la muestra sintética	127
5.1.2. Análisis de clorpirifos para evaluar la eficacia de los tratamientos	128
5.1.3. Aplicación de tratamientos con luz UV	128
5.1.4. Aplicación de tratamientos basados en H ₂ O ₂	129
5.1.4.1. Tratamiento foto-Fenton en cámara solar	129
5.1.4.1.1. Optimización de las condiciones de tratamiento	130
5.1.4.1.2. Estudio de los subproductos de reacción generados.....	132
5.1.4.1.3. Estudio de los radicales producidos en la reacción foto- Fenton	132
5.1.4.2. Tratamiento Fenton con luz solar natural y oscuridad.....	133
5.1.4.3. Tratamiento H ₂ O ₂ /UV	134
5.1.5. Aplicación de tratamientos basados en TiO ₂	134
5.1.5.1. Tratamiento con TiO ₂ y cámara solar	134
5.1.5.2. Tratamiento con TiO ₂ /H ₂ O ₂ y cámara solar	136

5.1.6. Aplicación de tratamientos basados en ozono	136
5.1.6.1. Descripción de la instalación	137
5.1.6.2. Calibración del ozonizador	138
5.1.6.3. Tratamientos con ozono y O_3/H_2O_2	141
5.1.6.4. Tratamiento con O_3/UV	142
5.1.7. Aplicación del tratamiento de oxidación avanzada óptimo sobre la muestra real.....	143
5.2. Resultados experimentales: aplicación de POAs sobre la muestra sintética	144
5.2.1. Tratamiento con luz UV	144
5.2.2. Tratamientos basados en H_2O_2	145
5.2.2.1. Tratamiento foto-Fenton en cámara solar	145
5.2.2.1.1. Optimización de la dosis de H_2O_2	145
5.2.2.1.2. Optimización de la dosis de hierro.....	146
5.2.2.1.3. Optimización del pH.....	147
5.2.2.1.4. Optimización del tipo de sal de hierro.....	148
5.2.2.1.5. Estudio de los subproductos generados durante el tratamiento óptimo	149
5.2.2.1.6. Estudio de los radicales producidos durante la reacción foto-Fenton.....	152
5.2.2.2. Tratamiento Fenton con luz solar natural y oscuridad	153
5.2.2.3. Tratamiento H_2O_2/UV	155
5.2.3. Tratamientos basados en TiO_2	156
5.2.3.1. Selección del catalizador (comercial y activado).....	156
5.2.3.2. Tratamiento con TiO_2 y cámara solar	157
5.2.3.3. Tratamiento con TiO_2/H_2O_2 y cámara solar	158
5.2.4. Tratamientos basados en ozono	160
5.2.4.1. Tratamiento con ozono	160
5.2.4.2. Tratamiento con O_3/H_2O_2	161

5.2.4.3. Tratamiento O ₃ /UV	162
5.2.5. Interpretación de resultados	163
5.3. Aplicación del tratamiento óptimo sobre la muestra real.....	171
5.3.1. Determinación de la eficacia del tratamiento.....	172
5.3.2. Estudio de los subproductos generados	174
5.3.2.1. Compuestos identificados después del tratamiento foto-Fenton en cámara solar.....	174
5.3.2.2. Compuestos identificados después del tratamiento foto-Fenton con luz solar natural	179
5.3.3. Evaluación de la aplicación del tratamiento a escala real	183

Capítulo 5. Aplicación de tratamientos de oxidación avanzada sobre las aguas residuales

5.1. Procedimiento experimental

En este apartado se detalla en primer lugar el procedimiento seguido para la optimización de los procesos de oxidación avanzada basados en luz UV, H₂O₂, TiO₂ y ozono. Todos los experimentos se realizaron con una muestra sintética de clorpirifos, contaminante considerado como representativo de las aguas residuales de la plantación de banano (apartado 3.2.2.4). Para todos los experimentos en los que se añadieron reactivos se utilizaron además muestras sintéticas testigos o “blancos”, que fueron sometidas a las mismas condiciones pero sin reactivos, con el fin de comprobar la influencia de los reactivos en el proceso. También se describe el procedimiento experimental llevado a cabo con la muestra real.

5.1.1. Preparación de la muestra sintética

Materiales y reactivos:

- Agua Milli-Q
- Matraz aforado de 1 L
- Clorpirifos (C₉H₁₁Cl₃NO₃PS, Dr. Ehrenstorfer, con una pureza del 99%)
- Agitador magnético
- Filtro Millipore 45 Ø µm.
- Unidad de filtración de plástico de 250 mL

Para preparar la muestra se utilizó 1 litro de agua Milli-Q y 30 mg de clorpirifos. El clorpirifos es un insecticida de la familia de los plaguicidas organofosforados y una de sus propiedades físico-químicas es que tiene una solubilidad en agua muy baja (para más información relativa a las características del clorpirifos, consultar el Anexo II). Por ello

se agitó constantemente la disolución durante 7 días para obtener así la máxima concentración (saturación) del contaminante en el agua. Seguidamente, se filtró la muestra y se conservó en la nevera a 4°C hasta su utilización.

5.1.2. Análisis de clorpirifos para evaluar la eficacia de los tratamientos

Materiales y reactivos:

- Hexano (C₆H₁₄) (Carlo Erba)
- Viales de vidrio de 40 mL y tapón de rosca
- Viales de vidrio de 2 mL y tapón de rosca
- Agitador Vortex (figura 5.1)

Para comprobar la efectividad de los tratamientos durante la optimización, se estudió la evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo realizando una extracción sencilla con hexano. Se agregaron 5 mL de hexano a 20 mL de muestra y se agitó durante 2 minutos en un agitador Vortex. El extracto obtenido se almacenó en un vial de 2 mL a 4°C hasta su análisis. Los extractos se analizaron mediante GC/MS con el equipo y las condiciones descritas en el apartado 3.1.3.2.1.



Figura 5.1. Agitador Vortex

5.1.3. Aplicación de tratamientos con luz UV

Para realizar los experimentos con luz UV se utilizó un equipamiento fotoquímico GR. E. 500 W de la casa Helios Italquartz (figura 5.2). Se compone de un reactor de vidrio de aproximadamente 500

mL, y una lámpara UV de mercurio cubierta con un protector de cuarzo que produce luz ultravioleta a una longitud de onda de 254 nm. La potencia de la lámpara es de 17 W.

Para realizar los experimentos se introdujeron 500 mL de muestra en el reactor durante 30 minutos, y se extrajeron muestras durante el tratamiento para comprobar la evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo.



Figura 5.2. Reactor de vidrio y lámpara UV

5.1.4. Aplicación de tratamientos basados en H₂O₂

5.1.4.1. Tratamiento foto-Fenton en cámara solar

Como ya se ha expuesto en el capítulo 4, el tratamiento foto-Fenton está basado en la generación de radicales OH[•] mediante la adición de H₂O₂, una sal de hierro Fe²⁺ ó Fe³⁺ a pH ácido, y en presencia de luz. En este tratamiento influyen distintas variables como el pH, la concentración de agua oxigenada y hierro, tipo de sal de hierro, etc. (apartado 4.3.2.). El tratamiento se optimizó con la muestra sintética de clorpirifos preparada según se describe en el apartado 5.1.1. en primer lugar aplicando luz mediante una cámara solar. Una vez obtenidas las condiciones óptimas se realizó un estudio de los subproductos generados durante el tratamiento y el tipo de radicales que se generan. El procedimiento realizado se describe a continuación.

5.1.4.1.1. Optimización de las condiciones de tratamiento

Materiales y reactivos:

- Muestra sintética de clorpirifos
- Cloruro Férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Carlo Erba, sólido)
- Sulfato Ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Carlo Erba, sólido)
- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30% (v/v) (Carlo Erba)
- Ácido clorhídrico (HCl) (Scharlau)
- Viales de vidrio de 40 mL

A las muestras se les agregó primero el H_2O_2 , seguidamente el catalizador de hierro y se ajustó el pH utilizando HCl. Posteriormente fueron introducidas en una cámara solar durante 60 minutos, tomándose muestras durante el tiempo para su análisis.

La cámara solar que se utilizó corresponde al modelo Suntest CPS/ CPS+ ATLAS (figura 5.3) y es un instrumento que se utiliza habitualmente para la iluminación y envejecimiento de materiales, ya que reproduce el espectro de radiación solar natural. Posee un filtro de cuarzo, irradiación UV/luz visible, control de temperatura (hasta 100°C) y humedad, y además incluye un sistema de agitación. Para su manejo, la cámara solar cuenta con un sistema de medición y regulación de la intensidad de irradiación programable. La irradiación del equipo oscila entre 205-785 W/m^2 , con una visualización en una gama de 300 a 800 nm. La intensidad de irradiación regulable de forma continua para la gama de longitudes de onda por debajo de los 800 nm es de 250 W/m^2 - 765 W/m^2 ($\pm 10\%$) (Atlas Material Testing Solutions, 1998; Canché, 2007).



Figura 5.3. Cámara solar Sintes CPS/CPS+ Atlas

Durante el tratamiento las muestras fueron sometidas a una intensidad de radiación de 500 W/m^2 , que corresponde al 50 % de la intensidad de la radiación solar natural al medio día. Todos los experimentos se llevan a cabo con agitación, a una velocidad de 300 r.p.m., para proporcionar un ambiente aireado con una concentración de oxígeno disuelto entre 5 y 8 mg/ L. La temperatura interna máxima de la cámara fue de 35°C .

En primer lugar, se optimizó la dosis de peróxido de hidrógeno variando las dosis entre 0,005 M y 0,05 M y a continuación se optimizó la dosis de hierro en forma de cloruro férrico variando la concentración entre 5 y 15 mg/ L (Peñuela y Barceló, 1997), a pH 2. La optimización del pH inicial consistió en ajustar el valor a valores de pH entre 2 y 4 para comprobar el pH óptimo (Pignatello, 1992). Con la dosis óptima de cloruro férrico, se utilizó además sulfato ferroso $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para comprobar la efectividad de los dos catalizadores.

5.1.4.1.2. Estudio de los subproductos de reacción generados

Para realizar el estudio de los subproductos generados durante el tratamiento foto-Fenton óptimo, se utilizaron 500 mL de muestra sintética, se agregaron las dosis óptimas de sal de hierro y H_2O_2 , se ajustó el pH y se introdujo la muestra en la cámara solar durante el tiempo necesario. Se tomaron distintas alícuotas cada diez minutos y se realizó una extracción líquido-líquido con diclorometano y fraccionamiento ácido-base (apartado 3.1.3.1). La identificación de los compuestos se realizó mediante cromatografía de gases y detección de masas (GC/MS) siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.1.3.2.2.

5.1.4.1.3. Estudio de los radicales producidos en la reacción foto-Fenton

Materiales y Reactivos:

- Cloruro Férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Carlo Erba, sólido)
- Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) al 30% (v/v) (Carlo Erba)
- Ácido clorhídrico (HCl) (Scharlau)
- Viales de vidrio de 40 mL
- Cloroformo (CHCl_3) (Acros)
- 2-Propanol o isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) (Panreac)

Como ya se ha expuesto en el apartado 4.3.2., en algunos sistemas con reactivo Fenton y en determinadas condiciones, además de generarse radicales hidroxilo (OH^\bullet) con carácter oxidante, también pueden generarse otras especies radicalarias con carácter reductor como son el anión radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet -}$) y el anión hidroperóxido (HO_2^-). Para identificar el tipo de radicales que se generan en el proceso foto-Fenton óptimo (oxidantes o reductores) se añaden al sistema compuestos que actúan como atrapadores específicos de radicales, y cuya principal característica es que reaccionan rápidamente con los radicales impidiendo o ralentizando la reacción con el contaminante.

Para identificar radicales oxidantes (radical OH^\bullet en nuestro caso) se puede emplear como atrapador metanol ó 2-propanol (Watts et al.,

1999). Para identificar especies reductoras se puede utilizar cloroformo o tetracloruro de carbono, que reaccionan rápidamente con el anión radical superóxido pero no con el radical OH^\bullet (Buxton et al., 1988; Watts et al., 1999, Teel y Watts, 2002). En nuestro caso se seleccionaron como atrapadores el isopropanol y el cloroformo. El isopropanol presenta una alta actividad con los radicales hidroxilo ($k_{\text{OH}\cdot} = 3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) y una baja reactividad con las especies reductoras ($k_e = 1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Por el contrario, el cloroformo presenta una reactividad con los radicales hidroxilo muy baja ($k_{\text{OH}\cdot} = 7 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) y alta reactividad con los radicales reductores ($k_e = 3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) (Teel y Watts, 2002).

Para realizar estos experimentos se utilizaron 20 mL de muestra sintética en viales de vidrio de 40 mL y además se agregó cloroformo o isopropanol en una relación molar de 2000 veces con respecto al contaminante (Teel y Watts, 2002). Se añadieron a continuación las dosis óptimas de hierro, H_2O_2 y se ajustó el pH del proceso foto-Fenton. Las muestras se introdujeron en la cámara solar durante 30 minutos y se retiraron alícuotas cada diez minutos para analizar el clorpirifos (apartado 5.1.2) y estudiar su evolución con el tiempo.

5.1.4.2. Tratamiento Fenton con luz solar natural y oscuridad

Para estudiar la influencia de la luz en el proceso Fenton, se hicieron dos experimentos complementarios en oscuridad total y con luz solar natural. En el primer caso se añadieron las dosis óptimas obtenidas en el procedimiento foto-Fenton utilizando la cámara solar a 20 mL de muestra sintética, utilizando para ello viales de vidrio de 40 mL. Los viales se dejaron en la oscuridad durante 48 horas cubiertos con una caja de cartón para evitar que la luz afectara al proceso.

De igual manera se hicieron experimentos con luz solar natural utilizando las dosis óptimas y en este caso los viales se expusieron a la luz solar natural durante 90 minutos. Para conseguir la máxima incidencia de radiación solar, estos experimentos se realizaron en el mes de junio de 2006 y los viales fueron colocados a la intemperie en la terraza del

laboratorio, situado en la 2ª planta de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza (Zaragoza, España).

5.1.4.3. Tratamiento H₂O₂/UV

Este tratamiento se realizó en el reactor descrito en el apartado 5.1.3. Con el objetivo de poder comparar este tratamiento con el foto-Fenton, se agregaron dosis similares de H₂O₂ entre 0,01 y 0,05 M. Se extrajeron muestras en el tiempo para analizar el clorpirifos (apartado 5.1.2.) durante un total de 30 minutos de tratamiento.

5.1.5. Aplicación de tratamientos basados en TiO₂

A continuación se describe la optimización de los tratamientos de oxidación avanzada basados en TiO₂ y luz proporcionada mediante la cámara solar descrita en el apartado 5.1.4.1. (figura 5.3). En primer lugar se realizaron experimentos con dos tipos de dióxido de titanio, comercial y activado, para comprobar la eficacia de cada uno de ellos tanto en procesos sólo con luz como en procesos combinados con peróxido de hidrógeno. Una vez seleccionado el catalizador más adecuado, se hicieron experimentos para encontrar la dosis óptima de dióxido de titanio. A continuación se describen ambos procedimientos.

5.1.5.1. Tratamiento con TiO₂ y cámara solar

Materiales y reactivos:

- Filtros Millipore Ø 0,45 µm
- TiO₂ comercial (Panreac, forma cristalina anatasa)
- TiO₂ activado
- Viales de vidrio de 100 mL
- Cámara solar Suntest CPS/ CPS+ Atlas
- Unidad de filtración con una capacidad de 250 mL

Los tratamientos con dióxido de titanio se realizaron inicialmente tanto con TiO₂ comercial (anatasa, Panreac) como con TiO₂ activado (dosis de 10 mg/ L). El dióxido de titanio fue sometido a un proceso de

activación con el objetivo de conferir al dióxido de titanio mejores propiedades fotocatalíticas (Ulmann's, 1996).

El procedimiento de activación del TiO_2 es el que se menciona a continuación (Canché, 2007): en una cápsula de porcelana se depositan 100 gramos de dióxido de titanio anatasa comercial (TiO_2 -IV, Panreac) y éste se introduce en un horno (Rex-P90) con programador de temperatura. La rampa de calentamiento corresponde a una velocidad de $2,5^\circ\text{C}/\text{minuto}$ hasta alcanzar una temperatura de 900°C , que se mantiene durante 12 horas. A continuación se deja enfriar hasta temperatura ambiente. El catalizador en forma de polvo que se obtiene después de la calcinación se compacta a una presión de $10\text{ Ton}/\text{cm}^2$ en una prensa hidráulica con el fin de obtener gránulos sólidos y esféricos, con un diámetro de partícula de $0,4\text{-}0,5\text{ mm}$ aproximadamente. El objetivo de conseguir este tamaño de partícula es lograr una buena homogenización en los experimentos y una adecuada sedimentación posterior. En la tabla 5.1 se presentan las características principales de los dos catalizadores.

Tabla 5.1. Características generales del TiO_2 comercial y TiO_2 activado (Canché, 2007)

	TiO_2 comercial	TiO_2 activado
Superficie específica por el método BET¹	7,8832 m^2/g	6,4389 m^2/g
Caracterización por DRX²	80% anatasa 20% rutilo (Gracia, 1998)	80% anatasa 20% rutilo
Caracterización por el método SEM³	O =45,21 Ti =54,78	O =41,70 Ti =58,30
¹ BET: Método Brunauer, Emmett, Teller. Equipo Micrometrics Instrument, Modelo Pulse Chemisorb 2700. Gas: Nitrógeno ² DRX: Difracción de Rayos X. Difractómetro D-Max Rigaku System ³ SEM: Scanning Electron Microscopy. Modelo JEOL 6400 con sistema de microanálisis INCA 300 (Oxford Instruments)		

Una vez seleccionado el catalizador más adecuado, se hicieron experimentos para optimizar la dosis de dióxido de titanio. Se utilizaron viales de vidrio, donde se introdujeron 100 mL de muestra y diferentes dosis de TiO_2 entre 50 y 1000 mg/ L. Seguidamente los viales se introdujeron en la cámara solar con un agitador magnético para mantener en movimiento el TiO_2 y evitar que éste precipitase. Se tomaron alícuotas a diferentes tiempos para analizar el clorpirifos. Antes del análisis se filtró la muestra con un filtro de $0,45 \mu\text{m}$ para separar el dióxido de titanio en suspensión.

5.1.5.2. Tratamiento con $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ y cámara solar

Materiales y reactivos:

- Filtros Millipore $\varnothing 0,45 \mu\text{m}$
- TiO_2 comercial (Panreac, forma cristalina anatasa)
- TiO_2 activado (ver apartado 5.1.5.1.)
- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30% (v/v) (Carlo Erba)
- Viales de vidrio de 100 mL
- Cámara solar Suntest CPS/ CPS+ Atlas
- Unidad de filtración con una capacidad de 250 mL

Una vez seleccionados el catalizador y la dosis óptima de TiO_2 en cámara solar, se añadió esta concentración a la muestra sintética en viales de vidrio y una concentración de agua oxigenada inicial que varió entre 0,01 y 0,05 M de H_2O_2 (Peñuela y Barceló, 1997). Se introdujeron los viales en la cámara solar, se tomaron muestras cada 20 minutos, se filtraron y se analizó el clorpirifos para estudiar su evolución.

5.1.6. Aplicación de tratamientos basados en ozono

Se investigó la aplicación de distintos tratamientos de oxidación avanzada basados en ozono: O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ y O_3/UV . A continuación se describe la instalación utilizada y las condiciones de cada tratamiento.

5.1.6.1. Descripción de la instalación

La instalación utilizada se esquematiza en la figura 5.4. Consta de una botella de oxígeno (1), una columna de silica-gel (2), un ozonizador (3), un reactor (4) y tres borboteadores que contienen una disolución de yoduro potásico al 2% (5).

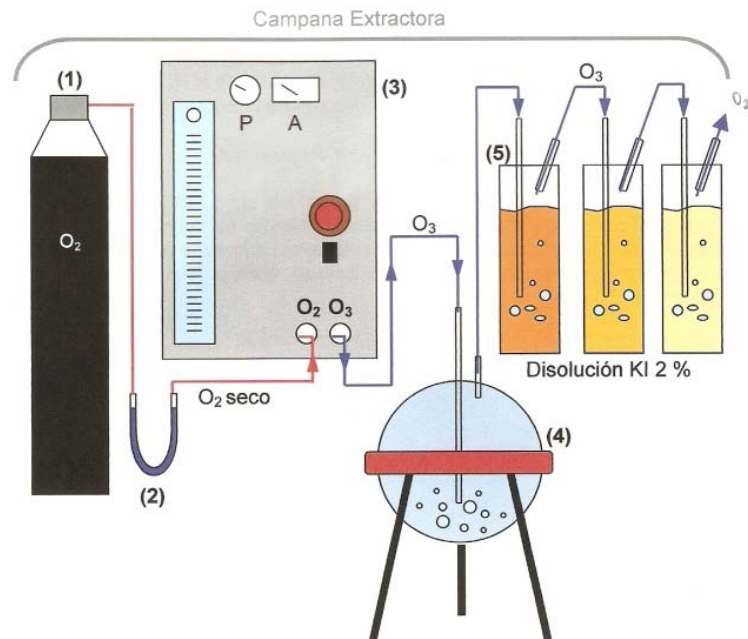


Figura 5.4. Esquema de la instalación de ozonización

El ozonizador Fischer modelo 500 consta de dos electrodos entre los que se establece un alto voltaje y por los que fluye una corriente de oxígeno puro. En la descarga eléctrica que se produce, se genera oxígeno atómico que al combinarse con el molecular produce una molécula de ozono (apartado 4.4). El oxígeno es aportado desde una botella de gas comprimido conectada directamente al ozonizador. La generación de ozono aumenta con el caudal de oxígeno introducido, por lo que se regula el flujo mediante una válvula situada en el frontal del equipo. Entre la botella de gas y el ozonizador se coloca un lecho de silica-gel el cual, debido a sus propiedades higroscópicas, elimina cualquier grado de humedad de la corriente de O_2 antes de entrar en el ozonizador, ya que el gas de entrada siempre debe estar seco.

El ozonizador se conecta a un reactor cerrado de vidrio que funciona en régimen semicontinuo, continuo respecto al gas y discontinuo

respecto al líquido. El ozono gas se trasfiere a la muestra por la parte superior del reactor a través de un difusor poroso (O_3 introducido). La transferencia de ozono al agua produce un burbujeo que proporciona agitación a la muestra, favoreciendo el contacto ozono-agua.

Como todo el ozono introducido no llega a consumirse en la reacción, el exceso debe destruirse (O_3 no consumido). Para ello se conectan en serie al reactor tres borboteadores que contienen una disolución de yoduro potásico al 2%. El ozono reacciona con el yoduro reduciéndose a oxígeno y liberándose a la atmósfera. El tratamiento debe llevarse a cabo en una campana de extracción ya que el ozono es un gas tóxico. La cantidad de O_3 no consumida se calcula por el método volumétrico con tiosulfato sódico, como se indica a continuación en el apartado de calibración del equipo (5.1.6.2.). De este modo, el ozono consumido (O_3 consumido) se calcula como:

$$O_3 \text{ consumido} = O_3 \text{ introducido} - (O_3 \text{ no consumido} + O_3 \text{ residual disuelto}) \quad (5.1)$$

El ozono residual disuelto (O_3 residual disuelto) habitualmente toma valores entre 0,1 y 0,4 mg/L (Sarasa, 1997; García, 2010), por lo que en esta expresión se puede considerar despreciable frente al ozono introducido y/o no consumido.

5.1.6.2. Calibración del ozonizador

Materiales y reactivos:

- Ioduro potásico (KI) (Scharlau, sólido). Disolución al 2% (en peso) en agua Milli-Q
- Ácido clorhídrico (HCl) (Carlo Eba) (1 N)
- Indicador de almidón (Scharlau)
- Tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$) (Scharlau, sólido). Disolución 0,5 N en agua Milli-Q
- Dicromato potásico ($K_2Cr_2O_7$) (Scharlau, sólido). Disolución 0,1 N en agua Milli-Q

- Bureta de 25 mL
- Erlenmeyer de 500 mL

Para determinar la cantidad de ozono que se produce por unidad de oxígeno introducido, se realizan una serie de ensayos con caudales variables de oxígeno y a diferentes intervalos de tiempo, determinándose en cada caso la cantidad de ozono que se genera. Se conectan tres borboteadotes en serie directamente a la salida del ozonizador conteniendo cada uno 250 mL de KI al 2% (figura 5.5). Durante un tiempo fijado se hace pasar por el ozonizador un caudal de oxígeno determinado, midiéndose éste con el rotámetro que lleva el equipo. La potencia del ozonizador se ajustó a 1,5 W y se aplicó una presión de oxígeno de 0,5 bares.

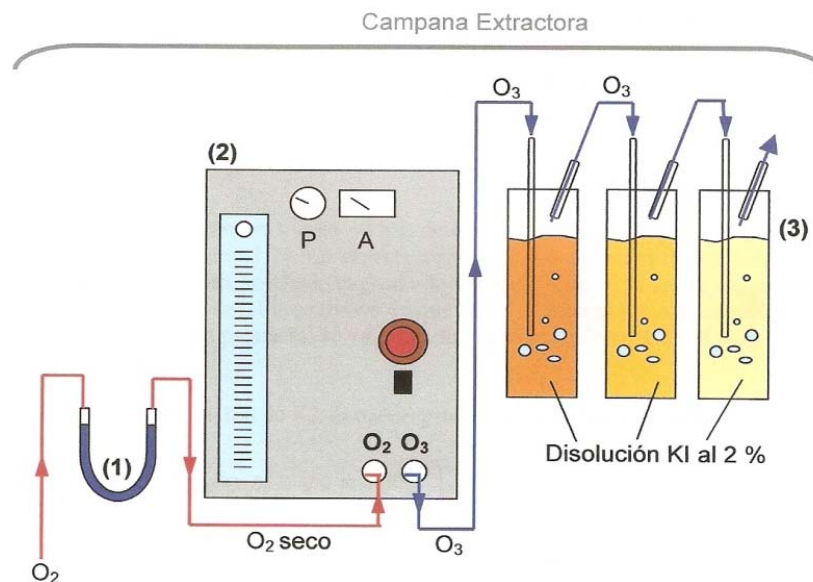
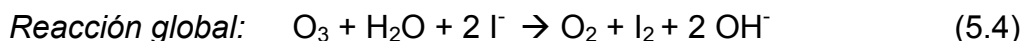
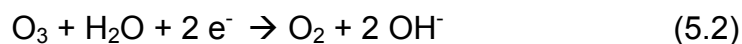


Figura 5.5. Esquema de la instalación en el momento de la calibración

La cantidad de ozono producida se calcula por el método iodométrico (Kolthoff y Belchor, 1957). Este método consiste en tomar muestras de la disolución de KI de los borboteadotes para cada uno de los caudales de oxígeno y de los intervalos de tiempo utilizados, y proceder a su valoración con tiosulfato sódico. Cuando el ozono reacciona con el yoduro se reduce a oxígeno y el yoduro se oxida a yodo (I_2); la cantidad de ozono producida corresponde estequiométricamente con la

cantidad de yodo generada según las siguientes reacciones de oxidación-reducción:



A continuación se lleva a cabo la valoración del yodo formado con una disolución de tiosulfato sódico. Se añade a la disolución 1 mL de HCl 1N, ya que se requiere medio ácido para la valoración. Se comienza a valorar hasta que el color pardo rojizo que aparece como consecuencia del I_2 formado se torne amarillo pálido. En este momento se añade el indicador de almidón, apareciendo un color morado que virará a incoloro tras haberse alcanzado el punto de equivalencia.

El caudal de ozono que genera el ozonizador, en mg/h, se calcula de la siguiente manera:

$$\text{mg O}_3/\text{h} = V \times N \times (250 / V') \times 24 \times (60 / t)$$

donde:

V = Volumen de agente valorante (tiosulfato sódico) consumido

N = Normalidad del tiosulfato

V' = volumen de la disolución de KI tomado para la valoración

t = tiempo, en minutos, de funcionamiento del ozonizador

24 = peso equivalente del ozono

Para el calibrado se trabaja con tres borboteadores, por lo que los mg O_3/h totales será la suma de los mg O_3/h individuales de cada borboteador.

El agente valorante, tiosulfato sódico, al no ser patrón primario se debe valorar previamente con dicromato potásico para determinar exactamente su concentración (APHA, 2005). Para ello se toman 80 mL de H_2O destilada a la que se añaden 1 mL de HCl 1N, 1g de KI y 10 mL

de $K_2Cr_2O_7$ 0,1N. Esta mezcla debe permanecer 6 minutos en oscuridad antes de ser valorada con la disolución de tiosulfato de la cual se quiere averiguar su normalidad. Igualmente, se valora hasta que el color pardo rojizo pasa a amarillo y tras la adición del indicador de almidón, se valora hasta la desaparición del color morado.

La curva de calibrado del ozonizador obtenida para un caudal de 100 L/hora de oxígeno se representa en la figura 5.6.

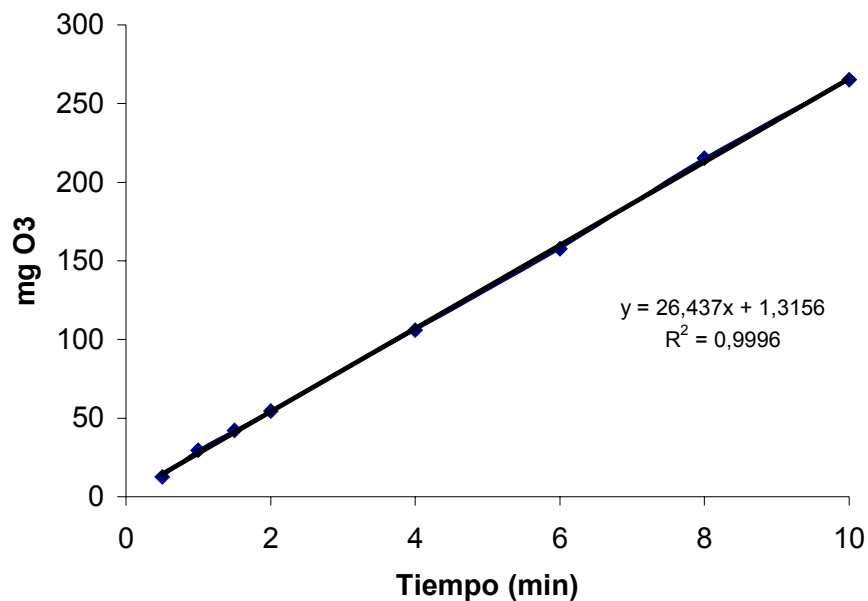


Figura 5.6. Curva de calibrado del ozonizador

Por lo tanto, los mg de ozono producidos se pueden relacionar en función del tiempo de funcionamiento del ozonizador mediante la siguiente expresión:

$$O_3 \text{ introducido (mg)} = 26,437 \times \text{tiempo (min)} + 1,3156 \quad (5.5)$$

5.1.6.3. Tratamientos con ozono y O_3/H_2O_2

Los tratamientos solo con ozono y ozono combinado con peróxido de hidrógeno se realizaron en la instalación descrita en el apartado 5.1.6.1 utilizando un reactor de vidrio Pyrex con forma esférica y una capacidad de 3 L. Se utilizó 1 litro de muestra sintética y se hizo pasar un caudal de ozono durante 30 minutos de tratamiento, que corresponde a

un total de 794,4 mg de ozono introducido según la recta de calibrado del ozonizador (ecuación 5.5). Se tomaron alícuotas en el tiempo para medir el grado de eliminación de clorpirifos a lo largo del tratamiento y poder estudiar la influencia del O_3 en la degradación del contaminante. Al final del tratamiento se midió el ozono no consumido mediante la valoración de los borboteadores, según se describe en el apartado 5.1.6.2.

Los experimentos con O_3/H_2O_2 se realizaron en la misma instalación aportando ozono durante 30 minutos y añadiendo al comienzo del tratamiento peróxido de hidrógeno. Se utilizó una relación molar de $H_2O_2/O_3 = 0,5$, relación recomendada por varios autores (Bellamy et al., 1991; Freese et al., 1999).

5.1.6.4. Tratamiento con O_3/UV

La instalación utilizada para llevar a cabo este tratamiento es similar a la descrita en el apartado 5.1.6.1, pero en este caso se utilizó el reactor cilíndrico con lámpara UV descrito en el apartado 5.1.3., donde se introduce el difusor de ozono en una boquilla estrecha del mismo y se conecta al ozonizador (figura 5.7). Se utilizaron 500 mL de muestra y el tiempo de tratamiento fue de 30 minutos.



Figura 5.7. Fotografía de la instalación utilizada para el tratamiento O_3/UV

5.1.7. Aplicación del tratamiento de oxidación avanzada óptimo sobre la muestra real

Una vez que se decidió el tratamiento más adecuado para depurar las aguas residuales (ver apartado 5.2), éste se aplicó el tratamiento sobre la muestra real tomada en 2008, la cual estuvo almacenada en el congelador a -5°C hasta su uso.

Según el World Bank Group (1998) el límite recomendado de descarga de plaguicidas para aguas residuales es de 0,05 mg/ L, y por tanto se deben tomar acciones correctivas si se supera esta cantidad. Por otro lado, la normativa en Honduras relativa a los valores de descarga de aguas residuales en cuerpos receptores establece un valor máximo de 0,10 mg/ L para el total de pesticidas organofosforados (apartado 2.3 y Anexo I). La cantidad de clorpirifos en esta muestra no supera estos valores (corresponde a 0,019 mg/L, apartado 3.2.2.3), por lo que ésta fue fortificada para obtener una concentración de aproximadamente 0,10 mg/L de clorpirifos y observar así el comportamiento de este contaminante al aplicar el tratamiento en un caso más desfavorable. Para la fortificación se preparó una disolución de 10 mg de clorpirifos en 10 mL de metanol y se agregaron aproximadamente 50 µL de esta disolución a 1 L de la muestra real.

Sobre la muestra fortificada se aplicó el tratamiento para comprobar el porcentaje de eliminación de clorpirifos. Después del mismo se realizó una extracción líquido-líquido con fraccionamiento ácido-base (según se describe en el apartado 3.1.3.1.) y los extractos obtenidos se analizaron mediante GC/MS para cuantificar el clorpirifos (apartado 3.1.3.2.1) e identificar los posibles subproductos presentes (apartado 3.1.3.2.2.). Se midieron además antes y después del tratamiento parámetros globales como pH, conductividad, COD y turbidez según la metodología descrita en el apartado 3.1.2.

5.2. Resultados experimentales: aplicación de POAs sobre la muestra sintética

5.2.1. Tratamiento con luz UV

Como ya se ha expuesto en el apartado 4.2, algunos plaguicidas pueden degradarse sólo por efecto de la luz UV. Para comprobar si se degrada el clorpirifos mediante luz UV en las condiciones de nuestro equipo y laboratorio, se realizaron experimentos solamente con luz UV en el reactor descrito en el apartado 5.1.3 durante 30 minutos. La evolución de la concentración de clorpirifos (como C/C_0 , siendo C_0 la concentración inicial) frente al tiempo se representa en la figura 5.8.

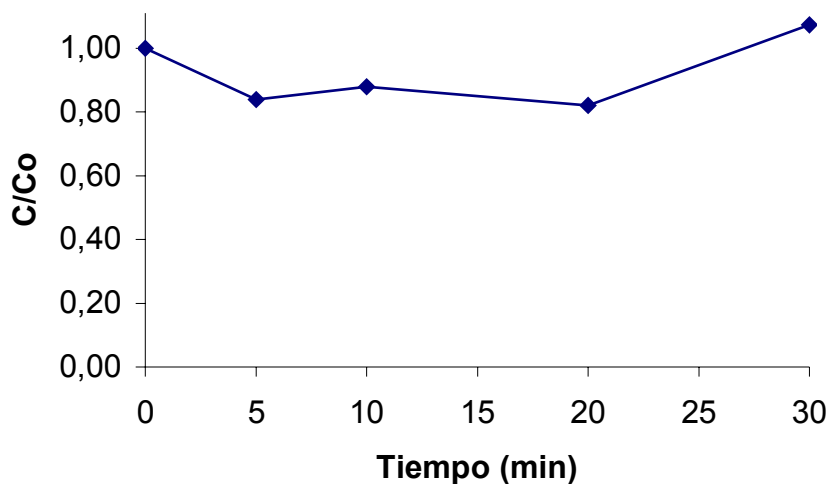


Figura 5.8. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo aplicando luz UV

Con estos resultados se puede deducir que después de 30 minutos de tratamiento el clorpirifos no se degrada sólo con luz ultravioleta. Estos resultados son diferentes a los obtenidos por Bavcon et al. (2007b), ya que estos autores demostraron que el clorpirifos se degrada un 100% con luz UV en 120 minutos de tratamiento. La diferencia puede ser debida tanto al tiempo de tratamiento como a la potencia de la lámpara, ya que estos autores utilizaron una potente lámpara de xenón parabólica de 125 W, mientras que la lámpara UV del equipo utilizado en el laboratorio tiene una potencia de solamente 17 W.

5.2.2. Tratamientos basados en H₂O₂

5.2.2.1. Tratamiento foto-Fenton en cámara solar

Para que el tratamiento foto-Fenton sobre los compuestos orgánicos sea eficiente se deben optimizar distintas variables como la concentración de hierro y agua oxigenada, el pH, etc. (apartado 4.3.2). Algunos autores recomiendan utilizar una relación molar óptima entre la concentración de H₂O₂ y la dosis de hierro de 1:10 a 1:100 (Tang y Huang, 1996; Kim et al., 1997; Kusic et al., 2006b; Goi et al., 2008), sin embargo esta relación depende de las características de los compuestos orgánicos (Chiou et al., 2006). A continuación se presentan los experimentos de optimización de cada una de las variables del tratamiento foto-Fenton. Las condiciones de tratamiento y los materiales y equipos utilizados han sido descritos en el apartado 5.1.4.1.1.

5.2.2.1.1. Optimización de la dosis de H₂O₂

En primer lugar, para estudiar la influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno sobre la degradación del contaminante se realizaron experimentos en los cuales se mantuvo constante la concentración de hierro (15 mg/ L) en forma de FeCl₃ y el pH = 2. Se partió inicialmente de las dosis que utilizaron Peñuela y Barceló (1997) en un estudio similar, y se fueron disminuyendo las mismas. Las dosis de H₂O₂ aplicadas fueron: 0,005; 0,01; 0,025 y 0,05 M. En la gráfica de la figura 5.9 se representa la evolución de la concentración de clorpirifos (C) para distintos tiempos en relación con su concentración inicial (C₀) durante 60 minutos de tratamiento.

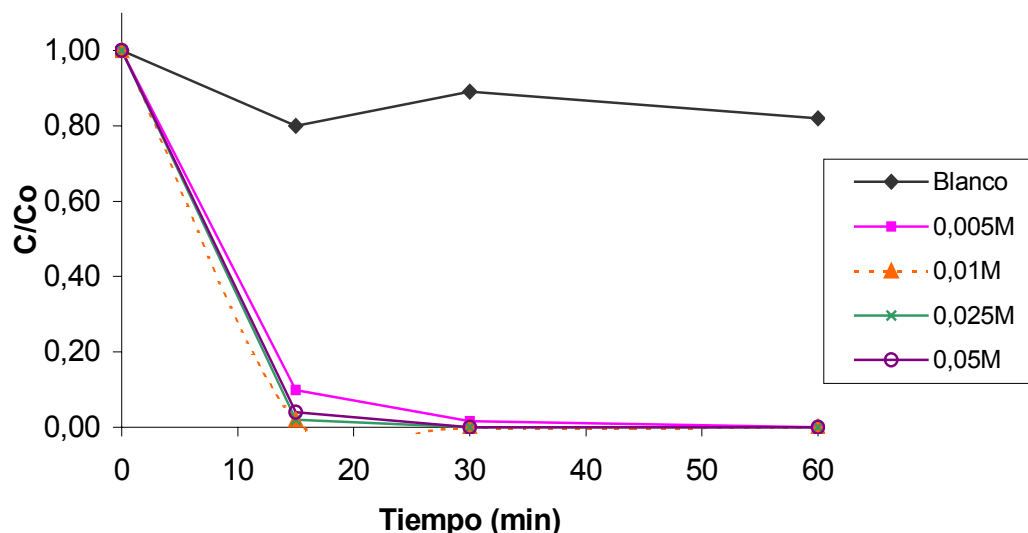


Figura 5.9. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo para distintas dosis de H₂O₂ durante el tratamiento foto-Fenton en cámara solar ([Fe³⁺] = 15 mg/ L y pH = 2)

Como se puede observar en la gráfica, la muestra sintética sin reactivos (denominada “blanco”) no se degradó sólo por efecto de la cámara solar. De hecho, otros autores han demostrado que la adición única de peróxido de hidrógeno o sal de hierro no es capaz de degradar totalmente los plaguicidas metil-paratión y metolaclor (Pignatello y Sun, 1995).

Para las distintas dosis de peróxido de hidrógeno añadidas los resultados de degradación fueron muy similares. Se puede destacar que a los 15 minutos con las dosis de 0,01 M y 0,005 M se obtuvo un 98% y 90% de degradación, respectivamente. Finalmente se seleccionó la dosis de 0,01 M como óptima. Los resultados obtenidos con una concentración de H₂O₂ de 0,05 M son muy similares a los descritos por Peñuela y Barceló (1997).

5.2.2.1.2. Optimización de la dosis de hierro

Una vez obtenida la dosis óptima de H₂O₂ (0,01 M) se experimentó con diferentes dosis de hierro en forma de FeCl₃: 5, 10 y 15 mg/ L, con un pH inicial de 2. Estas dosis se eligieron en base a las condiciones utilizadas por otros investigadores como Hincapié et al. (2006), que añadieron dosis entre 2 y 55 mg/ L de hierro para el tratamiento de

plaguicidas como alacloro, atrazina, clorfenvinfos, diuron, isoproturon y pentaclorofenol y Peñuela y Barceló (1997), que utilizaron una dosis de hierro de 10 mg/ L para el tratamiento de clorpirifos. Los resultados se presentan en la figura 5.10. El blanco se realizó sin añadir hierro y H₂O₂.

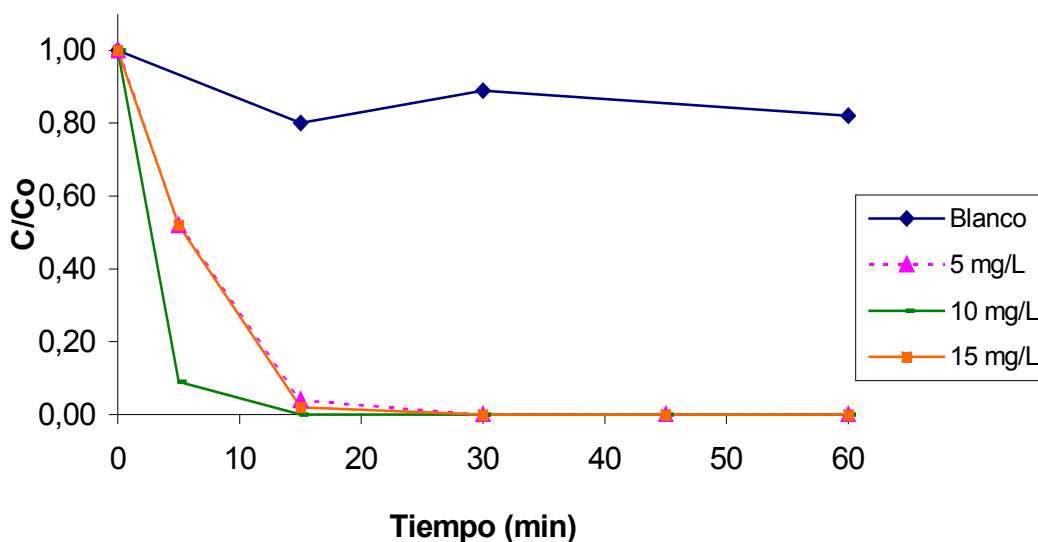


Figura 5.10. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo para distintas dosis de Fe durante el tratamiento foto-Fenton en cámara solar ([H₂O₂]= 0,01M y pH = 2)

Con las dosis de 5 y 15 mg/ L se obtuvo una degradación del 100% a los 30 minutos, pero se puede observar que con la dosis de 10 mg/ L se obtiene el mismo resultado en 15 minutos, por lo que se fija la dosis de 10 mg/ L como óptima.

5.2.2.1.3. Optimización del pH

Después de obtener las dosis óptimas de H₂O₂ (0,01 M) y Fe³⁺ (10 mg/ L) se experimentó con diferentes pHs: 2; 2,5; 3; 3,5 y 4. Los resultados se muestran en la Figura 5.11.

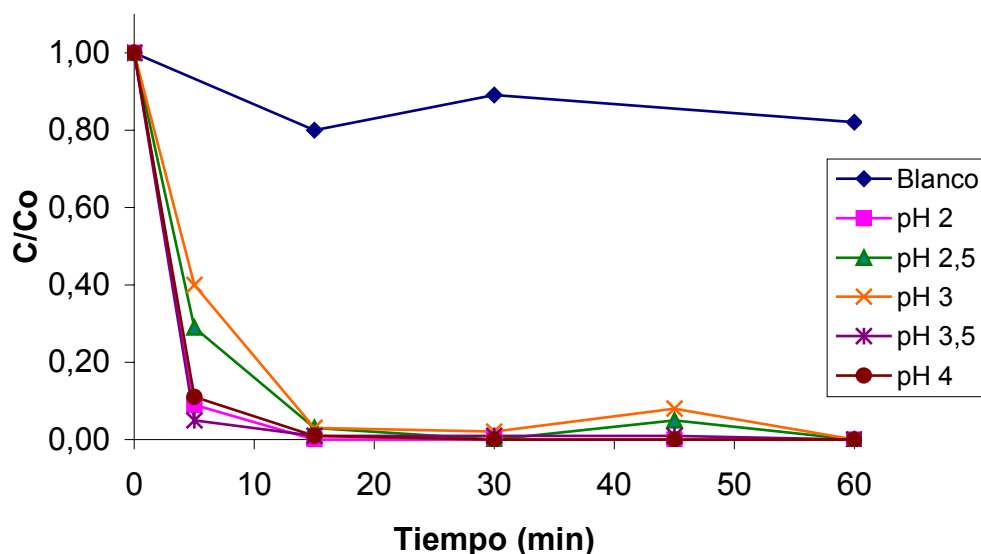


Figura 5.11. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo para distintos valores de pH durante el tratamiento foto-Fenton en cámara solar ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,01\text{M}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10 \text{ mg/L}$)

Los resultados presentados en la figura anterior muestran que los mayores rendimientos de degradación de clorpirifos se obtienen cuando el pH de las muestras se encuentra entre 3,5 y 4. Estos resultados concuerdan con el pH óptimo para tratar mediante reactivo Fenton otros compuestos como los colorantes Eosin y Negro B, para los cuales se obtienen porcentajes de eliminación superiores al 90% a pHs iniciales de 3,5 y 4, respectivamente (Zheng et al., 2007; Huang et al., 2007).

5.2.2.1.4. Optimización del tipo de sal de hierro

Varios estudios han demostrado que las sales de hierro tienen influencia en la descomposición del peróxido de hidrógeno y en la eficiencia general del proceso foto-Fenton (apartado 4.3.2.), por ello es conveniente optimizar el tipo de ión hierro para degradar el clorpirifos. Algunos autores no han encontrado diferencias en utilizar cloruro férrico (FeCl_3) o sulfato ferroso (FeSO_4) para el tratamiento Fenton de colorantes (Azbar et al., 2004; Orozco et al., 2008), sin embargo Farré et al., (2007a) prefieren utilizar FeSO_4 en la degradación de plaguicidas.

Para optimizar el tipo de sal de hierro se realizaron experimentos en las condiciones óptimas encontradas anteriormente ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,01 \text{ M}$,

[Fe] = 10 mg/ L y pH = 3,5) con dos catalizadores: cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Los resultados se presentan en la Figura 5.12.

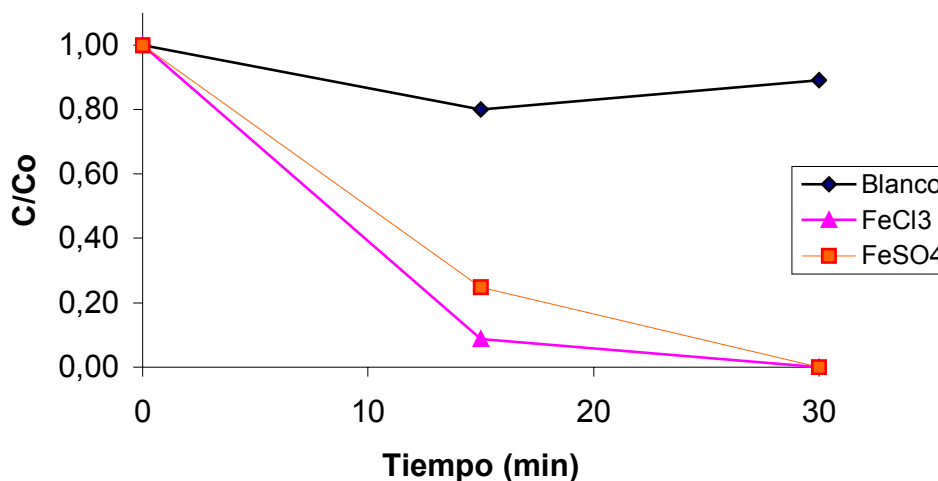


Figura 5.12. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo para los catalizadores cloruro férrico y sulfato ferroso durante el tratamiento foto-Fenton en cámara solar ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,01\text{M}$, $[\text{Fe}] = 10 \text{ mg/ L}$, $\text{pH} = 3,5$)

La degradación a los 15 minutos con ambos catalizadores, FeCl_3 y FeSO_4 , fue de 91% y 75%, respectivamente, aunque a los 30 minutos de tratamiento el clorpirifos se degradó totalmente, por lo que se puede destacar que ambos catalizadores son efectivos. Sin embargo, se seleccionó como óptimo el FeCl_3 porque la reacción es más rápida que con FeSO_4 .

5.2.2.1.5. Estudio de los subproductos generados durante el tratamiento óptimo

La descomposición de un compuesto orgánico puede llevar a la formación de subproductos que pueden ser más tóxicos que el compuesto original, por lo cual su identificación y cuantificación debe ser una tarea indispensable (Bavcon et al., 2007b; Garoma et al., 2008). Por tanto, en este trabajo se hizo también un estudio de los subproductos que se generan durante el tratamiento foto-Fenton en condiciones óptimas. Se aplicaron las condiciones obtenidas en los apartados anteriores ($[\text{H}_2\text{O}_2] =$

0,01M, $[Fe^{3+}] = 10 \text{ mg/L}$, pH = 3,5) durante 30 minutos a 500 mL de muestra sintética y se analizaron muestras cada diez minutos según el procedimiento descrito en el apartado 5.1.4.1.2 para identificar los compuestos presentes durante la reacción.

En la tabla 5.2 se detallan los compuestos encontrados a los 10, 20 y 30 minutos de tratamiento en las fracciones B+N y Ac junto con su concentración total obtenida mediante análisis semicuantitativo (apartado 3.1.3.2.2.).

Tabla 5.2. Compuestos identificados durante el tratamiento foto-Fenton en condiciones óptimas

Compuesto	tr (min.)	B+N	Ac	Concentración ($\mu\text{g/L}$)			
				t = 0 min.	t = 10 min.	t = 20 min.	t = 30 min.
Éster del ácido octadecenoico	5,35	x		----	10,44	7,92	----
Diclorobenceno	6,27	x	x	201,75	506,30	67,30	162,09
Hidrocarburo N.I.	10,86	x		---	---	---	2,67
Éster del ácido esteárico	14,16	x	x	10,51	22,80	----	----
Derivado del cilcopentano N.I.	17,51		x	----	0,10	4,13	----
Clorpirifos-oxon	19,61	x		----	----	----	0,04
Metil -3,5 ditertbutil-4-hidroxi-fenilpropionato	24,47		x	56,29	47,8	32,29	----
Clorpirifos	25,41	x	x	1012,48	95,11	8,63	2,48
2,2'-Metillen-bis fenol	34,84	x		----	----	50,87	----
Diisooctil-ftalato	37,27		x	458,19	130,82	625,10	97,36
3-Etil 5-(2-etil butil)-octadecano	42,34		x	----	----	31,55	----
Hidrocarburo N.I.	55,83	x		----	----	----	13,48

De entre los compuestos identificados, únicamente se encontró como subproducto de degradación del clorpirifos el clorpirifos-oxón después de 30 minutos de tratamiento, aunque en una concentración estimada muy pequeña (0,04 µg/L). Bavcon et al., (2007b) también identificaron el clorpirifos-oxón como principal subproducto de degradación del clorpirifos (figura 5.13). Sin embargo, no se han identificado otros productos de degradación o hidrólisis del clorpirifos como el 3,5,6- tricloro-2-piridinol (TCP) (Liu et al., 2001), compuesto con una toxicidad similar a la del clorpirifos (Cáceres et al., 2007). En cuanto a toxicidad del clorpirifos-oxon, se ha encontrado que es menos tóxico que el clorpirifos. La LD₅₀ (oral en ratas) para el clorpirifos es de 135-165 mg/kg (Singh et al., 2006), mientras que la LD₅₀ del clorpirifos-oxón es 300 mg/kg (http://www.fao.org, 2009).

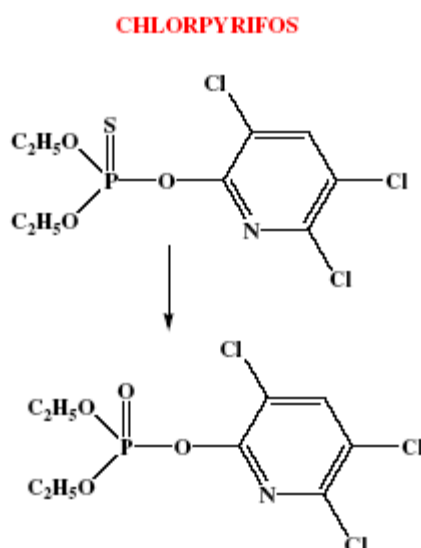


Figura 5.13. Principal producto de degradación del clorpirifos (*fuentes*: Bavcon et al., 2007b)

Aunque también se ha identificado el diclorobenceno, éste no se considera subproducto del tratamiento ya que se detecta al inicio de la reacción y puede ser por tanto un contaminante del patrón de clorpirifos utilizado en la preparación de la muestra sintética, ya que este compuesto es comúnmente utilizado en la fabricación de plaguicidas (Selli et al., 2008).

5.2.2.1.6. Estudio de los radicales producidos durante la reacción foto-Fenton

Como ya se ha expuesto en el apartado 4.3.2, en los procesos Fenton y en determinadas condiciones pueden producirse además de radicales hidroxilo, otro tipo de radicales con carácter reductor. Para identificar qué tipo de radicales intervienen en la reacción óptima del proceso foto-Fenton se han realizado experimentos seleccionando como sustancias atraparoras el isopropanol (ó 2-propanol) y el cloroformo, debido a que son susceptibles a ser oxidados o reducidos, respectivamente, de forma selectiva (Watts et al., 1999; Glaze et al., 1987).

Se añadieron las dosis óptimas de H_2O_2 (0,01 M), Fe^{3+} (10 mg/ L), se ajustó el pH a 3,5 y se agregó a la disolución de clorpirifos 2-propanol o cloroformo (apartado 5.1.4.1.3.). Se introdujeron las muestras en la cámara solar y se analizó la concentración de clorpirifos a los 10, 20 y 30 para comprobar su evolución. Los resultados (como C/Co) se representan en la figura 5.14.

Como se puede observar en la figura, cuando se añade isopropanol a la disolución de clorpirifos, éste se degrada más lentamente (aproximadamente un 40%) en 30 minutos de tratamiento, mientras que sin la adición de isopropanol se produce la eliminación total del contaminante. Este hecho indica que en el medio de reacción existen radicales oxidantes que reaccionan más rápido con el isopropanol. Por otro lado, también se observa la misma tendencia en los experimentos realizados añadiendo cloroformo, ya que el clorpirifos solamente se degrada en torno a un 52% en 30 minutos. Esto es debido a la presencia de especies reductoras en el medio, que reaccionan más rápidamente con el cloroformo que con el contaminante.

Por tanto, de los resultados obtenidos se puede resaltar que en este sistema están presentes tanto radicales oxidantes como especies reductoras.

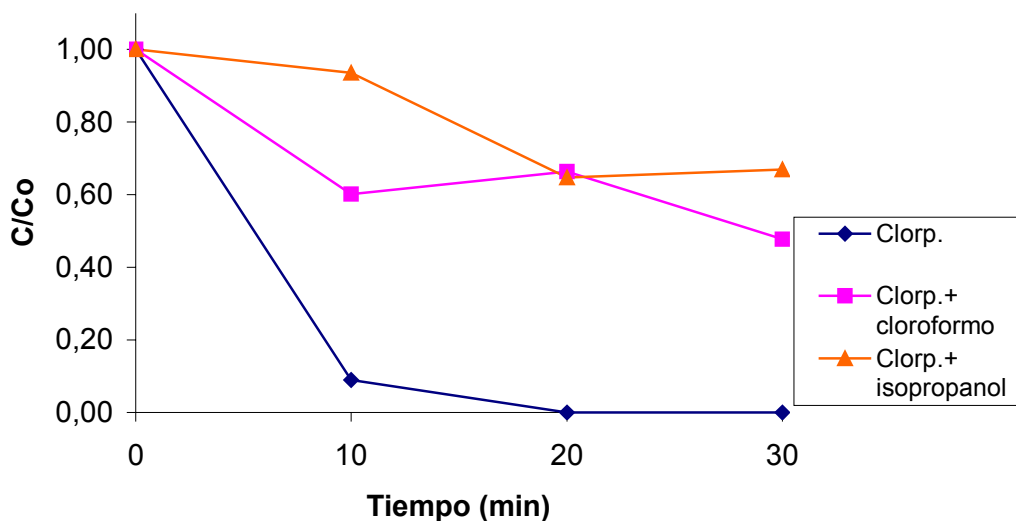


Figura 5.14. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo durante el tratamiento foto-Fenton óptimo en cámara solar añadiendo isopropanol o cloroformo como atrapadores de radicales

5.2.2.2. Tratamiento Fenton con luz solar natural y oscuridad

Algunos autores han demostrado para otros contaminantes la eficacia de aplicar luz solar en el proceso foto-Fenton, lo cual es una ventaja porque la luz solar es un recurso económico que se puede implementar (Hincapié et al., 2006; Zheng et al., 2007). Por ello, se decidió investigar la influencia de la luz realizando experimentos con luz solar natural y oscuridad total en las condiciones óptimas del tratamiento foto-Fenton en cámara solar siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 5.1.4.2.

La evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo cuando se aplica luz solar natural u oscuridad se muestra en las figuras 5.15 y 5.16, respectivamente.

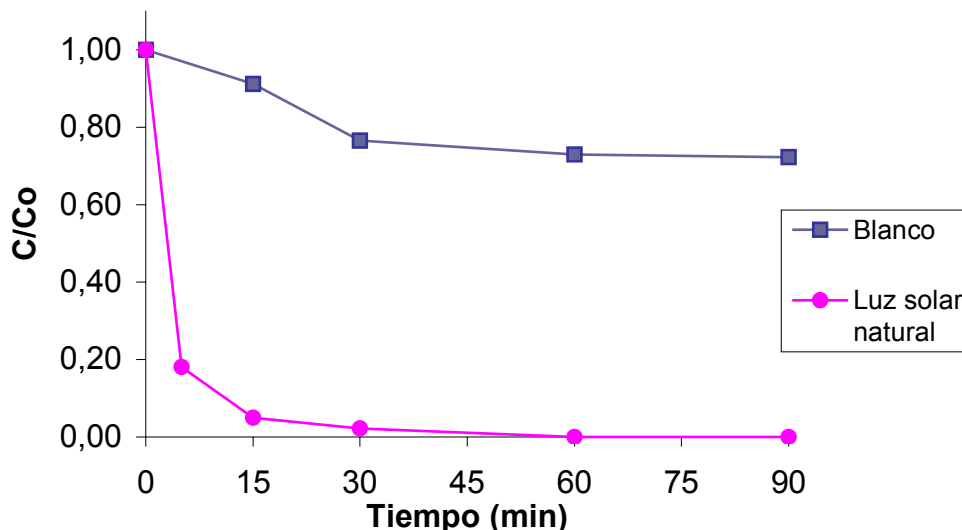


Figura 5.15. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo aplicando luz solar natural ($[H_2O_2] = 0,01M$, $[Fe^{3+}] = 10 \text{ mg/L}$, $pH = 3,5$)

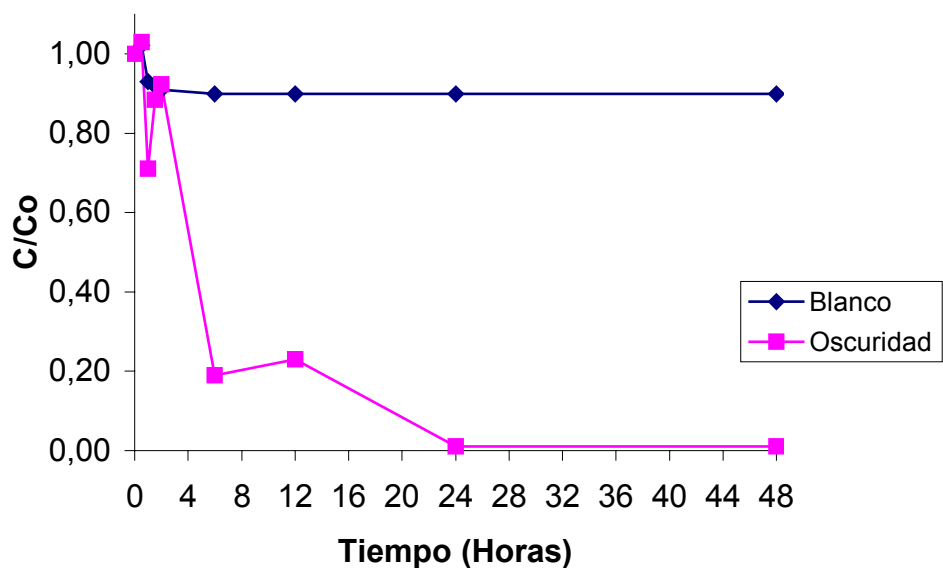


Figura 5.16. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo en oscuridad total ($[H_2O_2] = 0,01M$, $[Fe^{3+}] = 10 \text{ mg/L}$, $pH = 3,5$).

Después de una hora de tratamiento con luz solar natural se obtiene una degradación del 100%, por lo que se puede señalar que la luz solar es efectiva para la degradación de clorpirifos, aunque es más lenta que con la cámara solar. Para obtener una degradación del 100% en oscuridad total se necesitan 24 horas de tratamiento, lo que indica que la

reacción Fenton en oscuridad es mucho más lenta. Por tanto, se aconseja la aplicación de luz solar u otro tipo de radiación para acelerar el proceso y obtener buenos rendimientos en el menor tiempo posible.

5.2.2.3. Tratamiento H_2O_2/UV

Para comprobar la efectividad del tratamiento H_2O_2/UV , se agregaron diferentes dosis de peróxido de hidrógeno: 0,01; 0,02 y 0,05 M, y se irradió la muestra con luz ultravioleta durante 30 minutos (apartado 5.1.4.3.). Los resultados de evolución de la concentración de clorpirifos (como C/C_0) frente al tiempo se pueden observar en la Figura 5.17.

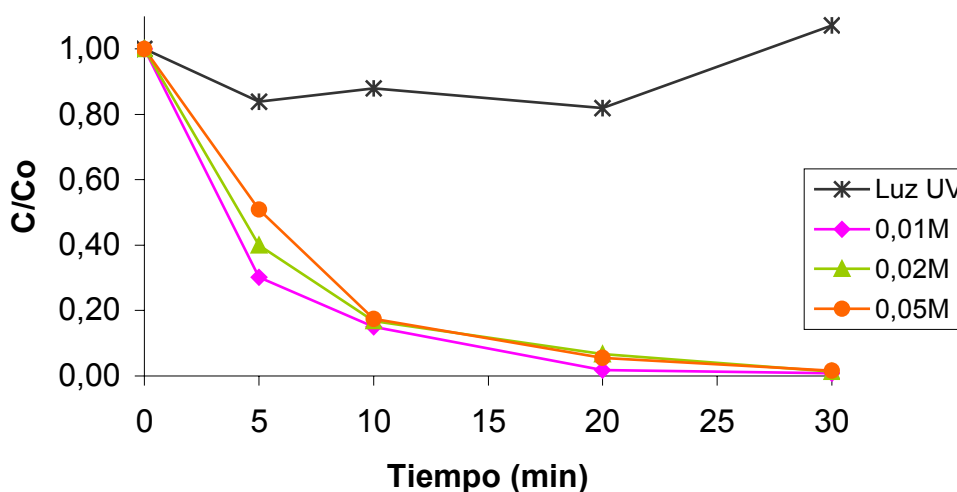


Figura 5.17. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo durante el tratamiento H_2O_2/UV ($[H_2O_2] = 0,01; 0,02$ y $0,05$ M)

Después de 30 minutos de tratamiento se obtuvieron resultados similares con las tres dosis, aunque con la dosis de 0,01 M de peróxido la reacción es más rápida. Dosis superiores no mejoran el tratamiento, debido probablemente a que la propia agua oxigenada puede actuar a su vez como atrapador de radicales OH^\bullet (apartado 4.3.1, reacción 4.3). Por tanto, se considera para este sistema una dosis óptima de 0,01M.

5.2.3. Tratamientos basados en TiO₂

5.2.3.1. Selección del catalizador (comercial y activado)

Para comprobar la eficiencia del TiO₂ comercial y activado (ver apartado 5.1.5.1) se realizaron unos ensayos preliminares añadiendo una dosis inicial de 10 mg/ L de cada catalizador a la muestra sintética (Peñuela y Barceló 1997). Las muestras se introdujeron en la cámara solar y se estudió la degradación del clorpirifos con el tiempo. En la figura 5.18 se pueden observar los resultados de degradación de clorpirifos en 60 minutos de tratamiento.

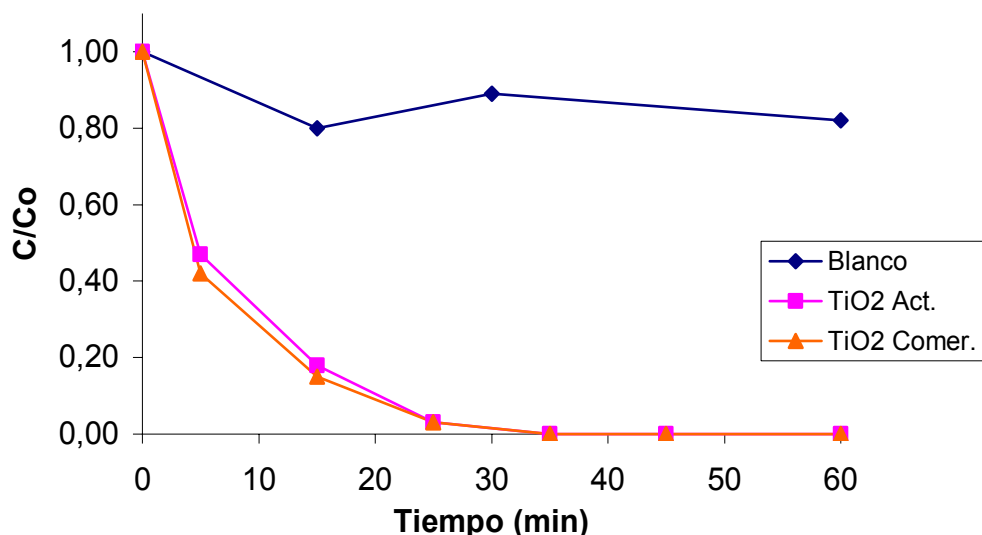


Figura 5.18. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo utilizando 10 mg/ L de TiO₂ comercial y activado.

Los resultados de la figura 5.18 indican que no hay diferencia entre utilizar TiO₂ comercial y activado. También se realizaron ensayos combinando el TiO₂ con H₂O₂ con el mismo objetivo, comprobar la eficacia del TiO₂ comercial y el activado. Se hicieron experimentos dejando constante la cantidad de TiO₂ comercial o activado (10 mg/ L) y se agregó una concentración de H₂O₂ de 0,01 M sin modificar el pH. En la gráfica de la figura 5.19 se puede observar que la degradación de clorpirifos con TiO₂ comercial alcanza el 100% en 60 minutos, mientras que con el activado, aunque la degradación es más rápida durante los

primeros minutos, no se consigue eliminar totalmente este compuesto llegando a un máximo de eliminación en torno al 85%.

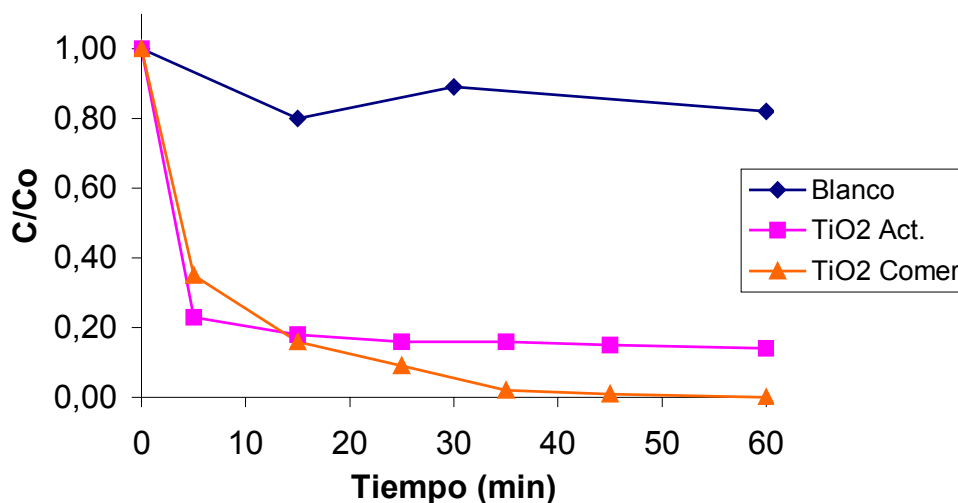


Figura 5.19. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo utilizando 10 mg/ L de TiO₂ comercial y activado y H₂O₂ 0,01M.

A la vista de los resultados obtenidos con los dos catalizadores, se decidió continuar los experimentos con TiO₂ comercial por ser el catalizador más eficaz.

5.2.3.2. Tratamiento con TiO₂ y cámara solar

Algunos autores encontraron que no es conveniente trabajar con una dosis de dióxido de titanio por encima de 1000 mg/ L ya que las partículas de este catalizador en concentraciones elevadas impiden el paso de la luz por la disolución (Gracia 1998; Gómez et al., 2000; Rodríguez, 2003). Por lo tanto se hicieron experimentos para optimizar la dosis de TiO₂. Las dosis de TiO₂ comercial utilizadas fueron 10, 50, 100, 500 y 1000 mg/ L. Los resultados de degradación del clorpirifos (en forma de C/Co) con el tiempo pueden verse en la figura 5.20.

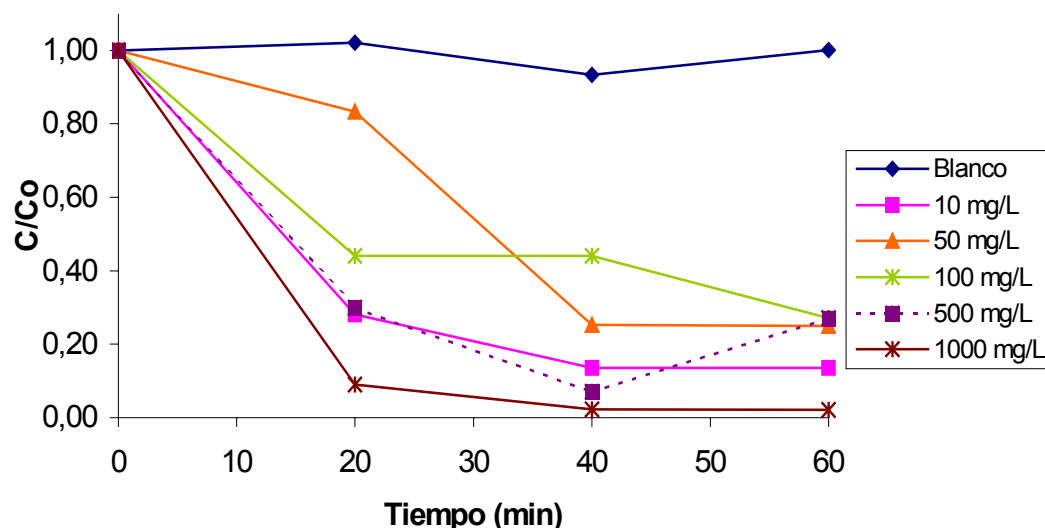


Figura 5.20. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo aplicando diferentes dosis de TiO_2 (de 10 a 1000 mg/ L)

Como se puede observar, con la dosis de 1000 mg/ L la reacción es más rápida y se obtiene una degradación del 91% a los 20 minutos de tratamiento. Hay que destacar que con la dosis más pequeña (10 mg/ L) también se obtienen buenos rendimientos, consiguiendo un porcentaje de degradación de 72% en 20 minutos y hasta un 86% en 40 minutos. Estos resultados son similares a los obtenidos por otros autores para eliminar plaguicidas, siendo las dosis óptimas de dióxido de titanio entre 25 y 200 mg/ L (Peñuela y Barceló, 1997; Oller et al., 2007).

5.2.3.3. Tratamiento con $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ y cámara solar

Cuando se agrega peróxido de hidrógeno al dióxido de titanio se aprecia un considerable aumento de la velocidad de degradación en comparación con la adición de solamente TiO_2 (Chu y Wong, 2004; García et al., 2009). Sin embargo, la dosis de H_2O_2 debe optimizarse ya que cuando se utilizan dosis elevadas de H_2O_2 , el exceso de peróxido puede actuar como atrapador de radicales hidroxilo (Wei et al., 2009).

Para estudiar la influencia de la concentración del peróxido de hidrógeno sobre la velocidad de degradación del contaminante, se llevaron a cabo experimentos con 10 mg/ L de TiO_2 y diferentes concentraciones de H_2O_2 : 0,01 M; 0,02 y 0,05 M. Para este estudio se prefirió utilizar la dosis de dióxido de titanio menor, y no la de 1000 mg/ L

obtenida como óptima en el apartado 5.2.3.2. Por un lado, una dosis menor supondría menor coste y por otro lado, se pretende evaluar si la adición de agua oxigenada mejora el rendimiento obtenido. Los resultados de degradación de clorpirifos se presentan en la figura 5.21.

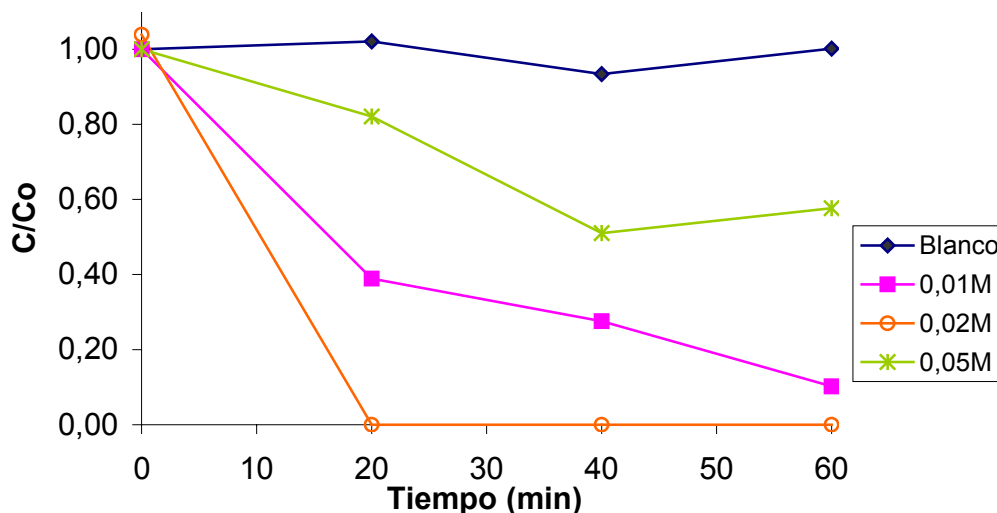


Figura 5.21. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo aplicando TiO_2 (10 mg/ L) y diferentes dosis de H_2O_2 (0,01 a 0,05 M)

La degradación obtenida a los 20 minutos con las dosis de 0,01; 0,02 y 0,05 M fue del 60, 100 y 18%, respectivamente. Con la dosis de 0,01M se consigue un rendimiento cercano al 90% pero se necesitan al menos 60 minutos de tratamiento. Se puede observar que la mayor concentración de peróxido de hidrógeno no sólo no mejora el rendimiento sino que la eliminación de clorpirifos después de 60 minutos es mucho menor que utilizando solamente dióxido de titanio. Como ya se ha mencionado, un exceso de moléculas de H_2O_2 puede atrapar los radicales OH^\bullet generándose un oxidante mucho más débil HO_2^\bullet e impidiendo la propagación de las reacciones por radicales.

5.2.4. Tratamientos basados en ozono

5.2.4.1. Tratamiento con ozono

Para investigar si el clorpirifos se degrada con ozono se realizaron experimentos con 1 litro de muestra sintética en la instalación descrita en el apartado 5.1.6.1 durante un tiempo de 30 minutos al pH natural de la muestra. Se ajustó en el ozonizador el caudal de oxígeno a 100 L/ hora, por lo que en 30 minutos se introdujo una cantidad total de ozono de 794,4 mg (ver apartado 5.1.6.2.). Mediante la valoración de los borboteados de KI se obtuvo que el ozono total no consumido fue de 560 mg. Por tanto, el ozono consumido por litro de muestra corresponde a 234,4 mg. Los resultados de degradación de clorpirifos (como C/C_0) con el tiempo se pueden apreciar en la figura 5.22.

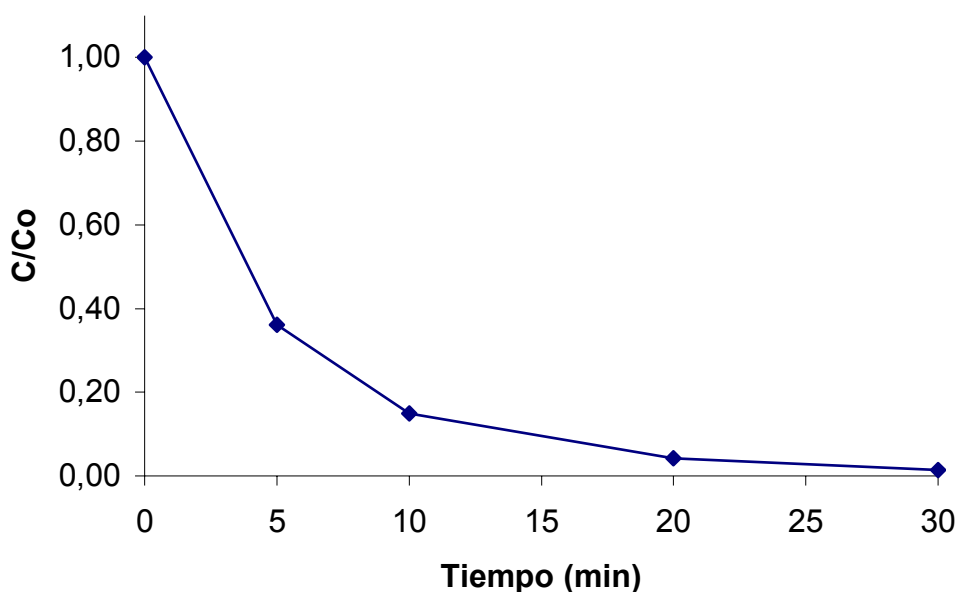


Figura 5.22. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo aplicando ozono

Como se puede observar, la degradación total del clorpirifos se obtiene a los 30 minutos de tratamiento. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por otros autores que han utilizado ozono para eliminar plaguicidas (Acero et al., 2000; Yazgan y Kinaci, 2003; Chen et al., 2008).

5.2.4.2. Tratamiento con O_3/H_2O_2

Para los experimentos con O_3 combinado con H_2O_2 (conocido también como Peroxona) se utilizó la misma instalación que para el ozono y se añadió al inicio una concentración de peróxido de hidrógeno para conseguir una relación molar $H_2O_2/O_3 = 0,5$, relación recomendada por varios autores (apartado 5.1.6.3.). El tratamiento se llevó a cabo con un litro de muestra durante 30 minutos (ozono introducido = 794,4 mg) y se calculó el ozono no consumido mediante la valoración de los borboteadotes, siendo este valor 484,2 mg. Por tanto, el ozono total consumido por litro de muestra equivale a 310,2 mg. Los resultados de evolución del clorpirifos frente al tiempo se pueden apreciar en la figura 5.23.

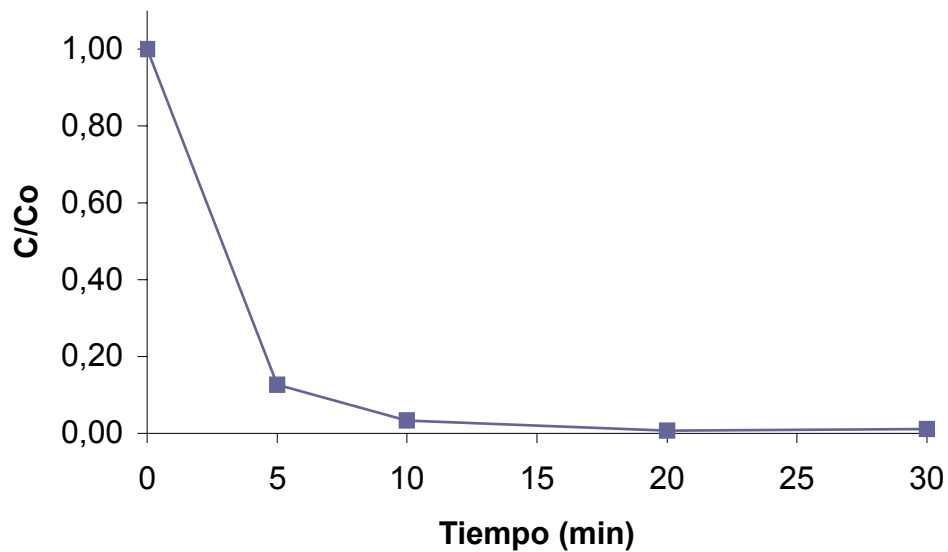


Figura 5.23. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo durante el tratamiento con O_3/H_2O_2

Como se puede observar, la adición del peróxido acelera el proceso ya que la degradación total del contaminante se produce a los 20 minutos de tratamiento. En general, los plaguicidas se degradan más rápido utilizando el proceso combinado O_3/H_2O_2 en comparación con sólo O_3 (Acero et al., 2008).

5.2.4.3. Tratamiento O₃/UV

Como ya se ha expuesto en el apartado 4.4.1, la combinación de ozono con luz UV aumenta la velocidad de degradación de los compuestos debido a la mayor generación de radicales hidroxilo por la fotólisis del ozono (Benítez et al., 2002; Garoma et al., 2008). Para realizar estos experimentos se utilizaron 500 mL de muestra a pH natural durante 30 minutos y la instalación descrita en el apartado 5.1.6.4. Se aportaron un total de 794,4 mg de ozono mientras que el ozono no consumido fue de 502,3 mg. El total de ozono consumido por litro de muestra corresponde a 292,1 mg. La evolución de la concentración de clorpirifos frente al tiempo se representa en la figura 5.24.

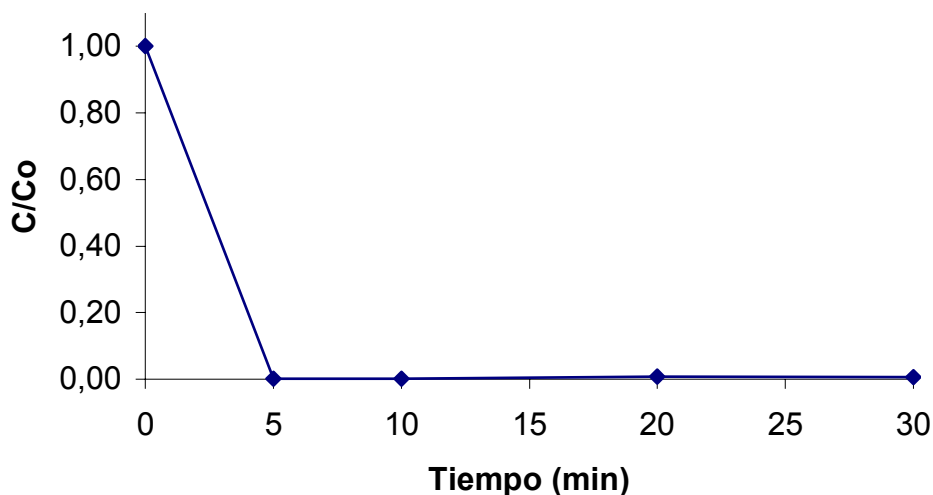


Figura 5.24. Evolución de la concentración de clorpirifos con el tiempo durante el tratamiento O₃/UV

Como se puede observar, la reacción es mucho más rápida que con ozono solo o Peroxona, ya que la degradación total del clorpirifos se logra a los 5 minutos de tratamiento. Otros autores han encontrado que la degradación de plaguicidas y otros contaminantes es más rápida con este sistema combinado que con ozono (Benítez et al., 2002; Soo et al., 2006; Rao y Chu., 2009).

5.2.5. Interpretación de resultados

A continuación se comparan entre sí los distintos tratamientos aplicados en condiciones óptimas para seleccionar el más apropiado. En

primer lugar se comparan entre sí los tratamientos basados en H_2O_2 (tratamiento foto-Fenton en cámara solar y H_2O_2/UV) y el tratamiento sólo con luz UV (figura 5.25).

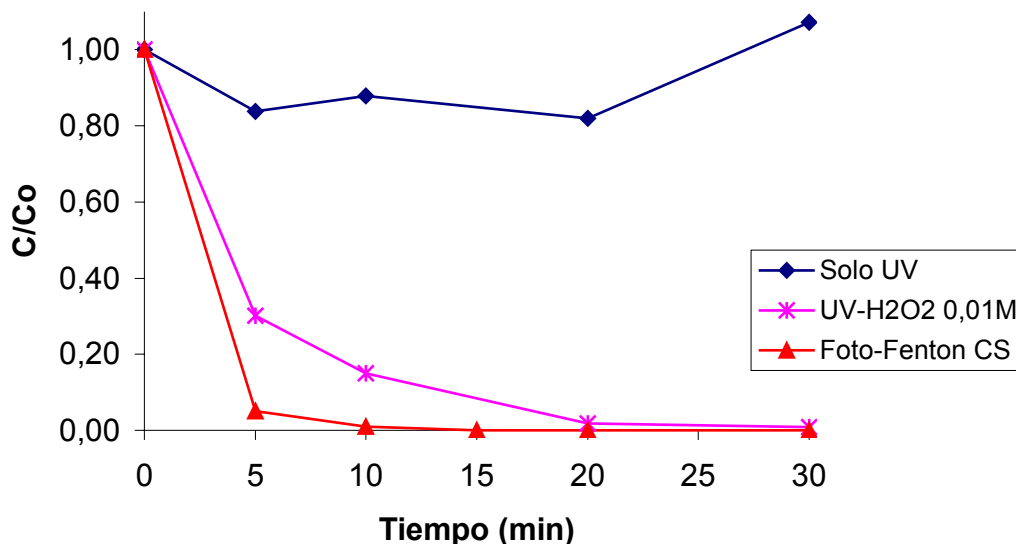


Figura 5.25. Comparación de la evolución de la concentración de clorpirifos utilizando solo UV, UV/ H_2O_2 y foto-Fenton en cámara solar en condiciones óptimas

La comparación de los resultados obtenidos muestra que la degradación de clorpirifos no se produce cuando sólo se utiliza luz UV, sin embargo al agregarse peróxido de hidrógeno (0,01 M) se obtiene una degradación casi completa del clorpirifos en 30 minutos. Aunque este tratamiento es eficaz, su principal desventaja en una aplicación real es el alto coste de la luz UV (Saritha et al., 2007).

Como se puede observar en la figura, el proceso foto-Fenton en cámara solar es efectivo en un periodo de tiempo de 20 minutos, e incluso la eliminación de clorpirifos es mucho más rápida que con H_2O_2/UV consiguiéndose una degradación del 99% del contaminante en 15 minutos. Aunque uno de los principales inconvenientes de este sistema es que requiere pH ácido, la principal ventaja es que se puede utilizar luz solar natural como fuente de fotones (Farré et al., 2007a). La aplicación de luz solar natural ha sido comprobada igualmente realizando experimentos con la muestra sintética y se ha comparado con el tratamiento Fenton en oscuridad total (figura 5.26).

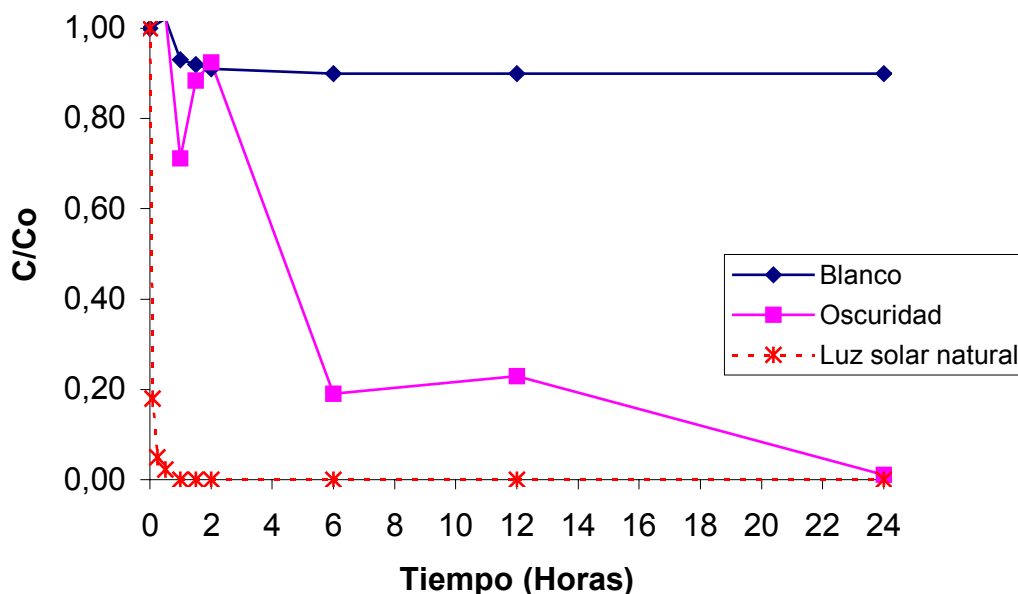


Figura 5.26. Comparación de la evolución de la concentración de clorpirifos durante el tratamiento Fenton en condiciones óptimas utilizando luz solar y oscuridad

En la figura 5.26 se observa que para que el tratamiento sea eficaz es necesaria la aplicación de luz. La luz solar natural como fuente de radiación puede aplicarse para eliminar el clorpirifos, aunque el tiempo de reacción necesario para la eliminación total es algo más elevado que utilizando la cámara solar (60 minutos).

En la figura 5.27 se comparan los resultados obtenidos aplicando tratamientos basados en TiO_2 en condiciones óptimas. Como se puede observar el clorpirifos se logra degradar casi totalmente después de 40 minutos de tratamiento utilizando solamente dióxido de titanio (1000 mg/L). En el tratamiento óptimo combinado con H_2O_2 se obtiene este rendimiento a los 20 minutos. La ventaja de este último sistema es la utilización de una dosis mucho menor de TiO_2 (10 mg/ L).

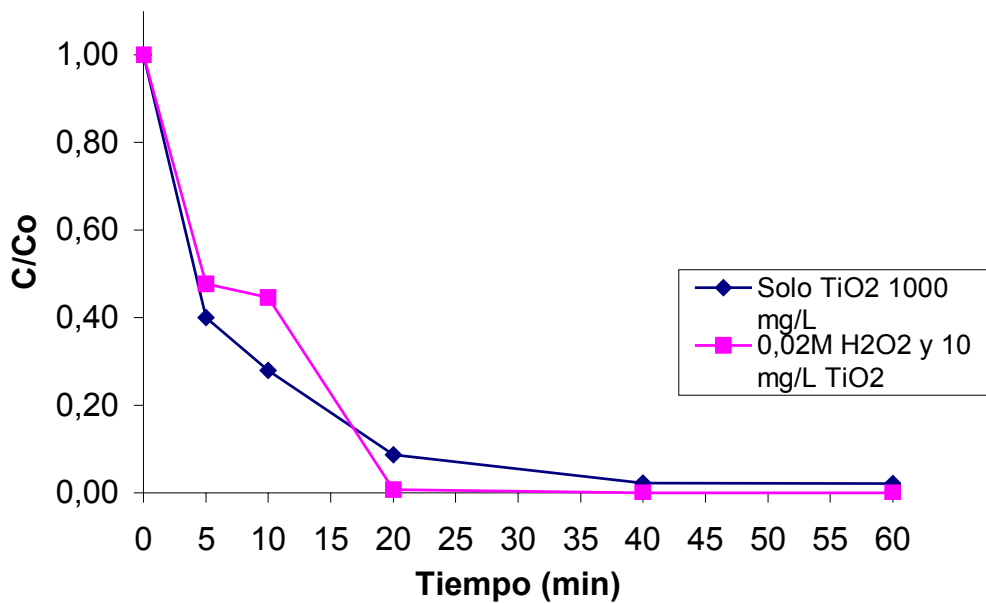


Figura 5.27. Comparación de la evolución de la concentración de clorpirifos utilizando procesos basados en TiO₂ (TiO₂ y TiO₂/H₂O₂)

En la figura 5.28 se comparan los resultados de degradación de clorpirifos utilizando procesos basados en ozono en condiciones óptimas. Los resultados muestran que la unión de ozono y luz UV favorece notablemente la degradación de clorpirifos, ya que se obtiene la eliminación total en tan sólo 5 minutos de tratamiento. La combinación ozono/peróxido de hidrógeno también es más eficaz que el ozono. Estos resultados concuerdan con otros estudios realizados para eliminar plaguicidas (Lafi y Al-Qodah, 2006; Benítez et al., 2007) o hidrocarburos (Andreozzi et al., 2000).

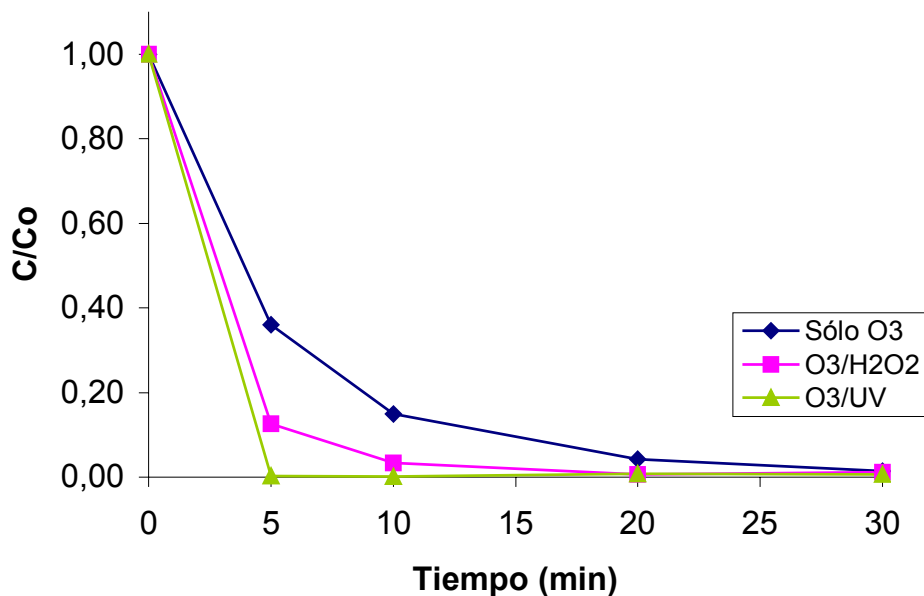


Figura 5.28. Comparación de la evolución de la concentración de clorpirifos utilizando procesos basados en ozono (O_3 , O_3/UV y O_3/H_2O_2)

Si se compara el consumo de ozono durante los tres tratamientos, se puede decir que el menor consumo se ha producido aplicando sólo ozono (234,4 mg), mientras que los tratamientos combinados han consumido una cantidad algo mayor y muy similar (entre 292,1 y 310,2 mg). Aunque con ozono sólo el consumo es menor, el tratamiento es mucho más lento.

Para poder seleccionar el mejor tratamiento de oxidación avanzada se presenta a continuación en la figura 5.29 una comparación de los mejores tratamientos basados en peróxido de hidrógeno, dióxido de titanio y ozono: Foto-Fenton en cámara solar, TiO_2 sólo, TiO_2/H_2O_2 y O_3/UV .

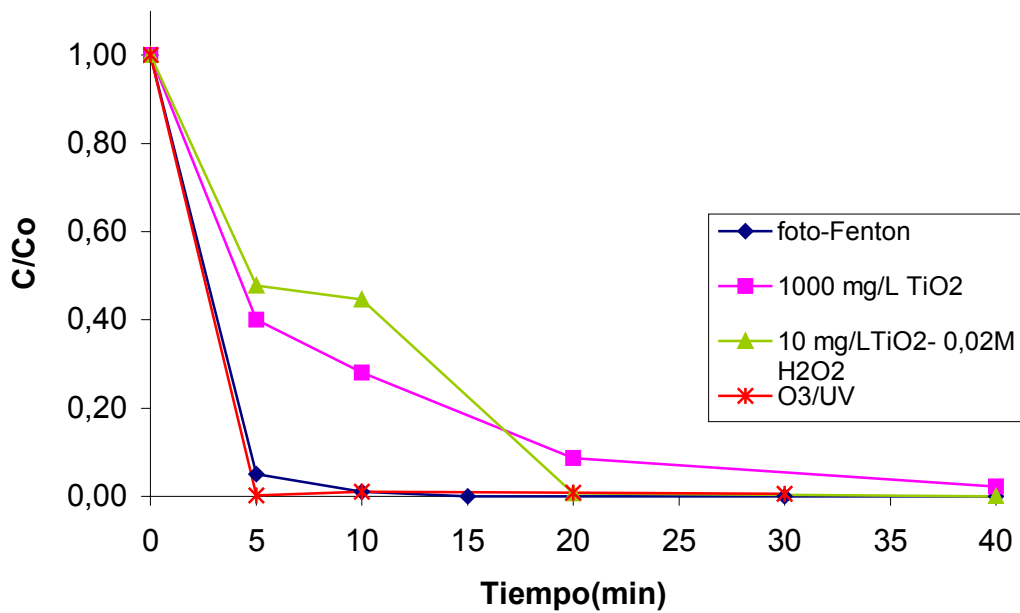


Figura 5.29. Comparación de la evolución de la concentración de clorpirifos utilizando los procesos óptimos basados en H₂O₂, TiO₂ y ozono (Foto-Fenton en cámara solar, TiO₂ sólo, TiO₂/H₂O₂ y O₃/UV)

Como se puede observar en la figura anterior, el tratamiento más rápido es el tratamiento O₃/UV, ya que en cinco minutos se consigue degradar el plaguicida en torno al 100%. Si se compara con el tratamiento foto-Fenton, también se obtiene muy buen resultado en cinco minutos. Los tratamientos con dióxido de titanio son más lentos pero consiguen degradar totalmente el contaminante en un periodo de tiempo razonable (30-40 minutos).

Para poder seleccionar el mejor tratamiento se ha realizado una estimación del coste que supondría aplicar cada uno de los tratamientos a la muestra sintética en las condiciones óptimas obtenidas. El coste total de un tratamiento a escala real se puede representar como la suma de los costes de inversión, reactivos, operación y mantenimiento. Estos costes dependen de la naturaleza y de la concentración de los contaminantes, la velocidad del flujo de efluente y la configuración del reactor (Andreozzi et al., 1999; Azbar et al., 2004; Saritha et al., 2007).

En este estudio comparativo solamente se han considerado el coste de los reactivos y el coste de la electricidad que consumen el

ozonizador y las lámparas UV. No se han tenido en cuenta los costes de inversión ni operación y tampoco se ha considerado el consumo de energía de la cámara solar, ya que en todos los tratamientos en los que se ha utilizado se puede utilizar la luz solar natural.

El precio considerado de cada uno de los reactivos H_2O_2 , $FeCl_3$, TiO_2 , HCl y $NaOH$ (suministrados a granel) se presenta en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Precio de los reactivos utilizados en los tratamientos de oxidación avanzada

Reactivo	Precio	Casa comercial
H_2O_2 (30%)	0,21 €/kg	FMC Foret (Zaragoza, España)
$FeCl_3$ (solución acuosa 40%)	0,20 €/kg	Adiego Hermanos (Zaragoza, España)
TiO_2	0,78 €/kg	Sigma Aldrich
	1,55 €/kg	Degussa Iberica, S.A.
HCl (18%)	0,30 €/kg	Adiego Hermanos (Zaragoza, España)
$NaOH$ (25%)	0,26 €/kg	Adiego Hermanos (Zaragoza, España)

Para el cálculo del coste del tratamiento foto-Fenton se ha considerado, además del coste de la sal de hierro y agua oxigenada, el coste de ácido clorhídrico para ajustar el pH a 3,5 y el coste de $NaOH$ añadida para neutralizar el agua tratada hasta $pH = 6$.

Para los tratamientos con ozono, se ha considerado la energía requerida para un generador de ozono a escala real que utilice aire como fuente de oxígeno, cuyo valor es 18-26 kW h/ kg ozono producido (USEPA, 1999; Rosenfeld et al., 2006). El precio de la electricidad en España se puede aproximar para el año 2010 en 0,10 € / kW h.

Para el cálculo del coste de la electricidad consumida por las lámparas de luz UV, se ha considerado la siguiente expresión, recomendada por varios autores (Bolton et al., 1995; USEPA, 1998; Azbar et al., 2004; Saritha et al., 2007; Wu et al., 2009):

$$EE/O \text{ (kW h/m}^3\text{)} = P \times t \times 1000 / [V \times 60 \times \log (C_0/C)] \quad (5.6)$$

En esta expresión, se define EE/O como la cantidad de energía eléctrica que se requiere (en kW h) para reducir la concentración de un contaminante en un 90%, por metro cúbico de agua tratada. P es la potencia de la lámpara (en kW), t es el tiempo de tratamiento (en minutos), V es el volumen de de agua tratada (en litros), y C_0 y C son las concentraciones inicial y final, respectivamente, del contaminante. Otros autores han introducido en esta expresión un factor de corrección de 0,3 teniendo en cuenta el promedio de la eficiencia industrial de las lámparas UV (Andreozzi et al., 2000) aunque este factor no se ha tenido en cuenta en nuestro caso.

Para el cálculo del coste de los tratamientos con luz UV se ha preferido considerar la potencia de lámparas UV que habitualmente se utilizan en tratamientos reales de aguas, ya que la lámpara utilizada en el laboratorio tiene una potencia muy baja (17 W) y el volumen (0,5 L) a escala real se utilizarían una o varias lámparas de gran potencia y el volumen a tratar sería muy superior. Se ha descrito, por ejemplo, la utilización de lámparas de potencia entre 15 y 90 kW que pueden aplicarse para tratar caudales del orden de 500 L por minuto (USEPA, 1993; USEPA, 1998). En la estimación del coste tampoco se ha tenido en cuenta la vida útil de estas lámparas, que puede variar entre 3000 y 6000 horas, ni el precio unitario de la lámpara.

En la tabla 5.4 se muestran los costes estimados para cada uno de los procesos de oxidación avanzada estudiados, considerando las condiciones óptimas y tiempos de reacción necesarios para obtener un porcentaje de degradación de clorpirifos $\geq 90\%$.

Tabla 5.4. Estimación de los costes de cada uno de los procesos de oxidación avanzada estudiados en condiciones óptimas

Tratamiento	Coste (€/m ³)	Costes considerados
foto-Fenton	0,19	Coste de reactivos
TiO ₂ solo	0,78-1,55	Coste de reactivo
TiO ₂ /H ₂ O ₂	0,39-0,40	Coste de reactivos
O ₃	0,94-1,36	Consumo energético del ozonizador
O ₃ /H ₂ O ₂	1,10-1,52	Consumo energético del ozonizador + coste reactivo
UV/H ₂ O ₂	0,47	Consumo energético de una lámpara UV de 15 kW+ coste reactivo
UV/O ₃	0,33-0,43	Consumo energético de una lámpara UV de 15 kW + consumo energético del ozonizador

Como se puede observar en la tabla anterior, el proceso solo con TiO₂ parece ser el tratamiento con el coste más alto, ya que la dosis que hay que añadir es elevada y el dióxido de titanio es un reactivo caro en comparación con otros utilizados. Sin embargo, el dióxido de titanio se puede recuperar y reutilizar después del tratamiento (Parra et al., 2002). El tratamiento foto-Fenton es el más barato aún considerando el coste de acondicionamiento del pH. En estudios realizados por Beltrán de Heredia et al., (2002), Azbar et al., (2004) y Cañizares et al., (2009) se concluyó que el tratamiento foto-Fenton es el más económico para purificar agua contaminada.

En cuanto al resto de tratamientos, se puede decir que el coste calculado para los procesos con luz UV (UV/H₂O₂ y UV/O₃) es económico, aunque su aplicación a escala real aumentaría el coste considerablemente (precio de las lámparas, reemplazo y mantenimiento de las mismas, etc.) (Esplugas et al., 2002). Los tratamientos basados en ozono son más caros que los tratamientos con luz UV.

De todos los resultados expuestos hasta ahora, se puede deducir que el tratamiento foto-Fenton es el más adecuado para el tratamiento de

los vertidos. Este tratamiento es el más económico, requiere el uso de reactivos baratos y de fácil aplicación, se obtienen buenos rendimientos de eliminación del contaminante y tiene como ventaja que se puede utilizar la luz solar natural. Por lo tanto, se seleccionó este tratamiento como óptimo y se aplicó sobre la muestra real.

5.3. Aplicación del tratamiento óptimo sobre la muestra real

Se aplicó el tratamiento foto-Fenton en condiciones óptimas sobre la muestra real del año 2008 fortificada con clorpirifos (apartado 5.1.7) utilizando tanto la cámara solar como la luz solar natural. El tratamiento foto-Fenton con la cámara solar se realizó con 0,5 L de muestra según se ha descrito en el apartado 5.1.4.1., durante 15 minutos, mientras que el tratamiento con la luz solar natural se realizó con 0,5 L de muestra durante 30 minutos. En este último caso el reactor utilizado fue un recipiente de vidrio de 5 cm de profundidad x 30 cm de largo x 17 cm de ancho, para proporcionar una mayor área superficial de incidencia de la radiación solar. El recipiente fue colocado detrás de la ventana del laboratorio a mediodía en un día soleado de marzo de 2010. Se prefirió realizar el experimento dentro del laboratorio en vez de en la terraza para evitar que las bajas temperaturas de ese día (3-4°C) afectaran negativamente al tratamiento.

Debido a que las dosis óptimas obtenidas para el tratamiento foto-Fenton corresponden a una disolución sintética de clorpirifos en agua Milli-Q, se calcularon las dosis de nuevo de FeCl_3 y H_2O_2 teniendo en cuenta el valor de COD de la muestra real y de la muestra fortificada.

Se analizó el COD de la muestra sintética (apartado 3.1.2.2) y se obtuvo un valor de 1 mg C/ L. Este valor coincide con el límite de detección del equipo por lo que se considera un valor aproximado, ya que está por debajo del límite de cuantificación. El cálculo teórico del COD de la muestra, teniendo en cuenta la concentración de saturación máxima de

clorpirifos, se corresponde adecuadamente a este valor, por lo que se ha considerado este valor de COD para la muestra sintética

Se analizó el COD de la muestra real fortificada (el valor de COD de la muestra real es de 4,5 mg C/L, apartado 3.2.1), ya que la adición de la disolución de clorpirifos en metanol varía el valor de carbono orgánico. Se preparó para ello una recta de calibrado de 0 a 50 mg C/ L y se obtuvo un valor de 17,7 mg C/L. En base a este valor se añadieron las dosis proporcionales de FeCl_3 y H_2O_2 . En este caso no se requirió de la adición de HCl para disminuir el pH, ya que la muestra real fortificada tenía un pH de 6,45 y la adición de cloruro férrico y peróxido de hidrógeno (que tiene un ligero carácter ácido) disminuyó el pH inicial hasta el valor deseado.

Al final del tratamiento se analizaron parámetros globales como pH, conductividad, COD y turbidez, y además se cuantificó el posible exceso de peróxido de hidrógeno mediante un test de peróxido con tiras de ensayo de la marca Merck, de rango entre 100-1000 mg/L H_2O_2 . A continuación se exponen los resultados obtenidos después de aplicar el tratamiento foto-Fenton sobre la muestra fortificada.

5.3.1. Determinación de la eficacia del tratamiento

En la tabla 5.5 se muestran los valores de los parámetros globales y de la concentración de clorpirifos obtenidos después del tratamiento foto-Fenton con cámara solar y luz solar natural de la muestra fortificada. Se presenta además el % de eliminación de clorpirifos y COD para cada uno de los tratamientos.

Tabla 5.5. Valores de los parámetros globales y concentración de clorpirifos después del tratamiento foto-Fenton de la muestra real fortificada

Parámetro	Valor inicial (muestra fortificada)	Tratamiento en cámara solar		Tratamiento con luz solar natural	
		Valor	% elim.	Valor	% elim.
pH	3,5 (pH natural = 6,45)	3,76	--	3,92	---
Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	90,5	89,6	---	89,9	---
COD (mg/L)	17,7	7,5	58%	6,7	62%
Turbidez (NTU)	71	77,1	---	76,1	---
Clorpirifos ($\mu\text{g/L}$)	127,1	1,6	99%	7,7	94%

Como se puede observar, los valores de conductividad y turbidez prácticamente no varían después del tratamiento. El pH inicial aumentó ligeramente de 3,5 hasta aproximadamente 4 cuando se utiliza luz solar natural. Este hecho hay que tenerlo en cuenta ya que la aplicación del tratamiento a escala real requerirá el acondicionamiento de pH antes de su vertido mediante la adición de un agente básico.

El tratamiento foto-Fenton en las dos condiciones fue eficaz en la eliminación de materia orgánica medida como COD, ya que se obtuvieron porcentajes de eliminación entre 58 y 62%. Se comprobó el consumo de peróxido de hidrógeno con las tiras indicadoras, y para ambos tratamientos se obtuvo una concentración de H_2O_2 residual aproximada de 100 mg/L, lo cual significa que prácticamente se ha consumido casi toda el agua oxigenada añadida al principio del tratamiento.

En cuanto a la degradación del clorpirifos, se obtuvieron porcentajes de eliminación entre un 94 y un 99%, obteniéndose mejores resultados con la cámara solar. Las concentraciones finales encontradas

están entre 1,6 y 7,7 $\mu\text{g/L}$, concentración muy inferior al límite de vertido establecido por el Gobierno de Honduras (100 $\mu\text{g/L}$ para el total de plaguicidas organofosforados). Se puede decir por tanto que este tratamiento resulta muy eficaz para la degradación de plaguicidas y puede aplicarse en aguas residuales reales con el objetivo de cumplir la normativa. Debido a los buenos resultados obtenidos con el tratamiento foto-Fenton, no se considera necesario su combinación con un tratamiento biológico posterior, tal y como se planteó inicialmente en este estudio (apartado 3.2.2.4).

5.3.2. Estudio de los subproductos generados

Después de la aplicación de los dos tratamientos, se realizó una extracción líquido-líquido con fraccionamiento ácido-base y se analizaron los extractos para identificar mediante GC/MS los posibles subproductos generados (apartado 5.1.7). A continuación se presentan los resultados obtenidos.

5.3.2.1. Compuestos identificados después del tratamiento foto-Fenton en cámara solar

En las figuras 5.30 y 5.31 se muestran los cromatogramas correspondientes a las fracciones B+N y Ac, respectivamente, de la muestra después de 15 minutos de tratamiento en la cámara solar. La lista completa de compuestos que se han detectado en estos cromatogramas se presentan en las tablas 5.6 y 5.7, junto con su tiempo de retención, picos base del espectro de masas, área del pico en el cromatograma y concentración estimada con el antraceno D10 según se ha expuesto en el apartado 3.1.3.2.2. En el caso del clorpirifos, la concentración que se incluye es la obtenida mediante la recta de calibrado correspondiente (apartado 3.1.3.2.1).

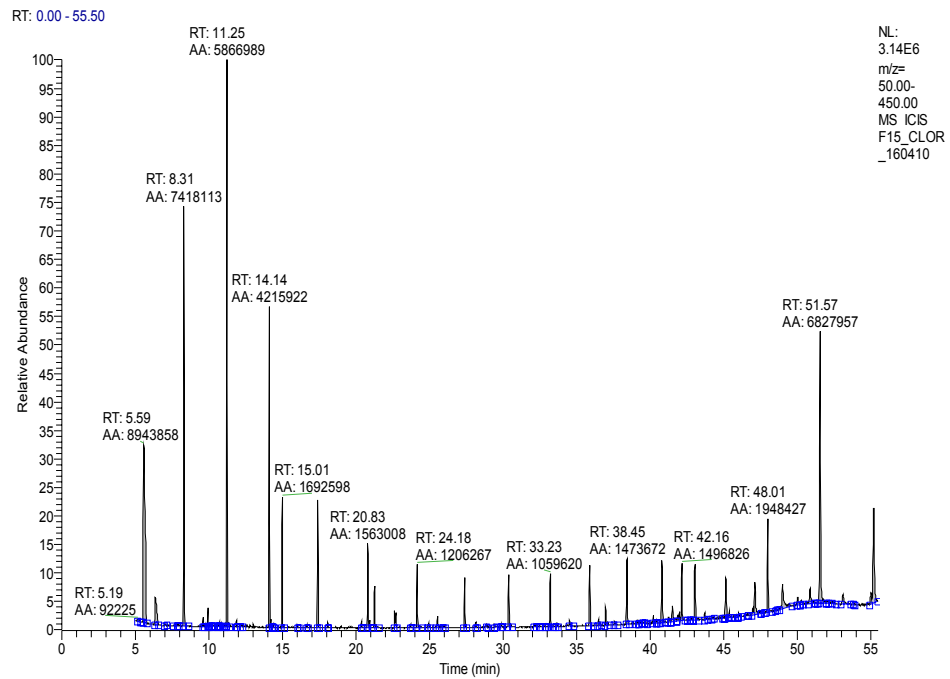


Figura 5.30. Cromatograma de la fracción B+N de la muestra real después del tratamiento foto-Fenton en cámara solar

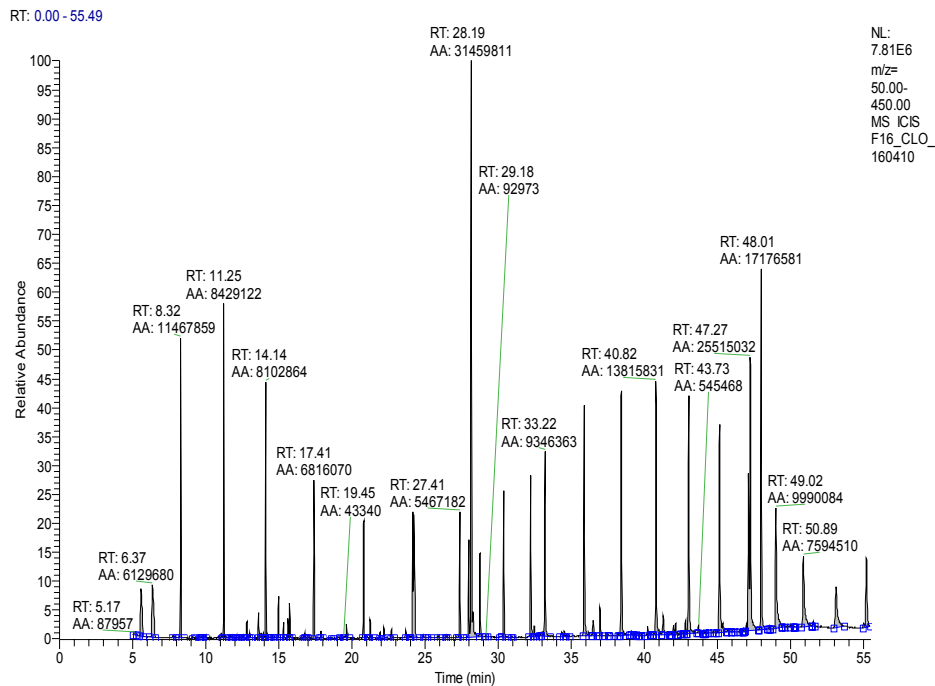


Figura 5.31. Cromatograma de la fracción Ac de la muestra real después del tratamiento foto-Fenton en cámara solar

Tabla 5.6. Compuestos detectados en el extracto B+N de la muestra real
 después del tratamiento foto-Fenton en cámara solar

tr (min.)	Compuesto	Picos base	Área	Conc. (µg/L)
5,59	Siloxano	73,221,281,355	8943858	
6,38	Diclorobenceno	75,111,146	1251518	7,64
8,31	Siloxano	73,221,281,355	7418113	
11,25	Siloxano	73,221,281,355	5866989	
14,14	Siloxano	73,221,281,355	4215922	
15,01	Butil hidroxi-tolueno	177,205	1692598	10,33
17,43	Siloxano	73,221,281,355	2086050	
21,28	Antraceno D10	188	831084	
22,65	Siloxano	73,221,281,355	541718	
23,72	Hidrocarburo N.I.	189,205	89458	0,54
24,18	Siloxano	73,221,281,355	1206267	
25,24	Clorpirifos	97,199,316	3491	0,86*
25,57	Silano	73,221,281,355	246665	
25,98	2,6-Ditert-butil- hidroquinona	57,207	74068	0,45
27,40	Siloxano	73,221,281,355	920445	
30,41	Siloxano	73,221,281,355	1093976	
33,23	Siloxano	73,221,281,355	1059620	
35,91	Siloxano	73,221,281,355	1307685	
36,99	Ftalato	149	434564	2,65
38,45	Siloxano	73,221,281,355	1473672	
40,82	Siloxano	73,221,281,355	1413414	
43,06	Silano	73,221,281,355	1355253	
43,73	Silano	73,221,281,355	163995	
45,15	Silano	73,221,281,355	1099761	
47,14	Silano	73,221,281,355	1229572	
49,02	Silano	73,221,281,355	1279985	
53,11	Silano	207,355	529647	
* Concentración calculada mediante recta de calibrado (apartado 3.1.3.2.1)				

Tabla 5.7. Compuestos detectados en el extracto Ac de la muestra real después del tratamiento foto-Fenton en cámara solar

tr (min.)	Compuesto	Picos base	Área	Conc. (µg/L)
5,59	Silano	73,221,281,355	4995143	
15,00	Butil-hidroxi-tolueno	177, 191,205	1292929	3,67
6,37	Diclorobenceno	75,111,146	6129680	17,44
8,32	Silano	73,221,281,355	11467859	
11,08	Ácido carbámico metil éster	102	149206	0,42
11,25	Silano	73,221,281,355	8429122	
12,84	Silano	73,221,281,355	624481	
13,62	Hidrocarburo N.I.	55,83	103451	0,29
13,95	Ácido ftálico	163	164485	0,46
17,41	Silano	73,221,281,355	6816070	
19,65	Hidrocarburo N.I.	55,87,143	793617	2,25
20,84	Silano	73,221,281,355	5104124	
21,27	Antraceno D10	188	972440	
24,18	Silano	73,221,281,355	14000405	
24,89	Ftalato	149	171657	0,48
25,25	Clorpirifos	197,199, 314	5273	0,78*
25,34	Silano	73,221,281,355	78531	
25,39	Clorpirifos-oxon	81,199, 270	3452	0,51**
27,41	Silano	73,221,281,355	5467182	
28,19	Ácido-oleico-metil éster	55,67,96	31459811	89,51
28,78	Ácido N.I.	143,199	3918976	11,15
29,18	Silano	135	92973	
30,41	Silano	73,221,281,355	6966456	
32,25	Ácido N.I.	55,67	7739817	22,02
33,22	Silano	73,221,281,355	9346363	
35,90	Silano	73,221,281,355	11741638	
38,45	Silano	73, 281,355	13438343	

Tabla 5.7. Compuestos detectados en el extracto Ac de la muestra real después del tratamiento foto-Fenton en cámara solar (continuación)

tr (min.)	Compuesto	Picos base	Área	Conc. (µg/L)
40,82	Silano	73, 281,355	13815831	
42,84	Ftalato	149	636093	1,80
43,05	Silano	73,221,281,355	13898786	
45,17	Silano	73,221,281,355	13068032	
49,02	Silano	73,221,281,355	9990084	
50,89	Silano	73,221,281,355	7594510	
53,14	Silano	73,221,281,355	5600541	
* Concentración calculada mediante recta de calibrado (apartado 3.1.3.2.1)				
**Concentración calculada mediante análisis semicuantitativo con clorpirifos				

De todos los compuestos identificados en ambos extractos, cabe resaltar sobre todo la presencia de silanos, provenientes de la columna del cromatógrafo de gases. También se puede observar la escasa presencia de ftalatos después del tratamiento, lo cual significa que el tratamiento foto-Fenton en cámara solar ha sido eficaz en su eliminación. Estos compuestos habían sido identificados en la muestra original (apartado 3.2.2.3) y su origen se atribuía a la utilización de envases de plástico durante la toma de muestra y transporte.

En cuanto a los subproductos identificados, se encontró clorpirifos-oxón como producto de degradación del clorpirifos, aunque en una concentración estimada de 0,51 µg/L. Este compuesto ya había sido identificado igualmente en el tratamiento de la muestra sintética (apartado 5.2.2.1.5), y como ya se ha expuesto anteriormente, es un producto menos tóxico que el plaguicida. También se encontró diclorobenceno (concentración total = 25 µg/L), que no estaba presente en la muestra real pero su origen puede ser atribuido a la fortificación de la muestra con

clorpirifos, que como ya se ha comentado puede aparecer como contaminante del patrón utilizado.

5.3.2.2. Compuestos identificados después del tratamiento foto-Fenton con luz solar natural

Los cromatogramas correspondientes a las fracciones B+N y Ac se presentan a continuación en las figuras 5.32 y 5.33, respectivamente, después del tratamiento de la muestra con luz solar natural durante 30 minutos. La lista de compuestos que se han identificado junto con su tiempo de retención, picos base del espectro de masas, área del pico en el cromatograma y concentración estimada se presentan en las tablas 5.8 y 5.9.

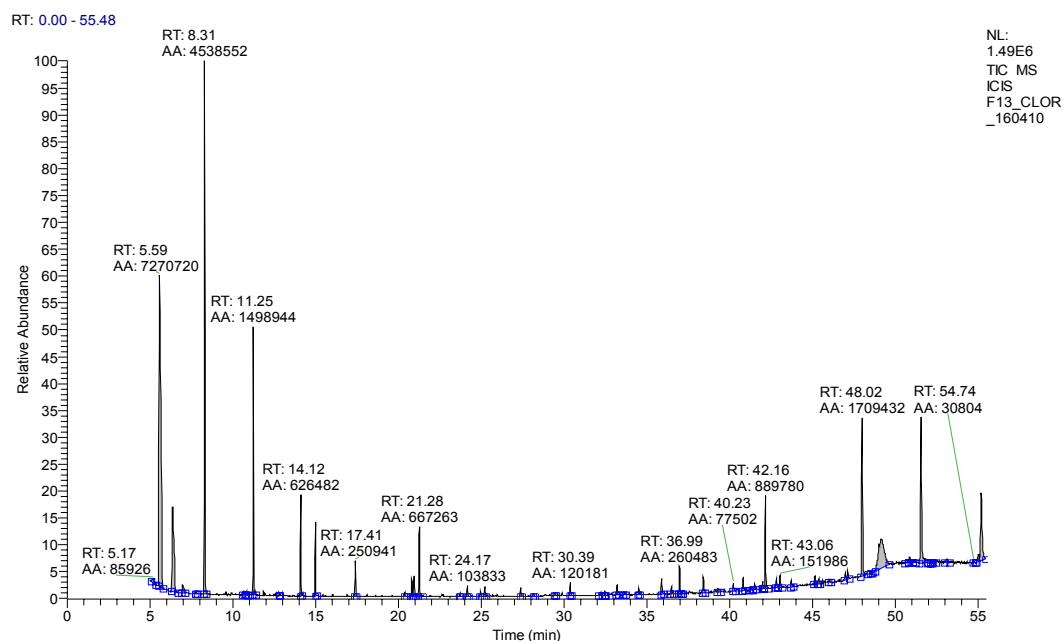


Figura 5.32 Cromatograma de la fracción B+N de la muestra real después del tratamiento foto-Fenton con luz solar natural

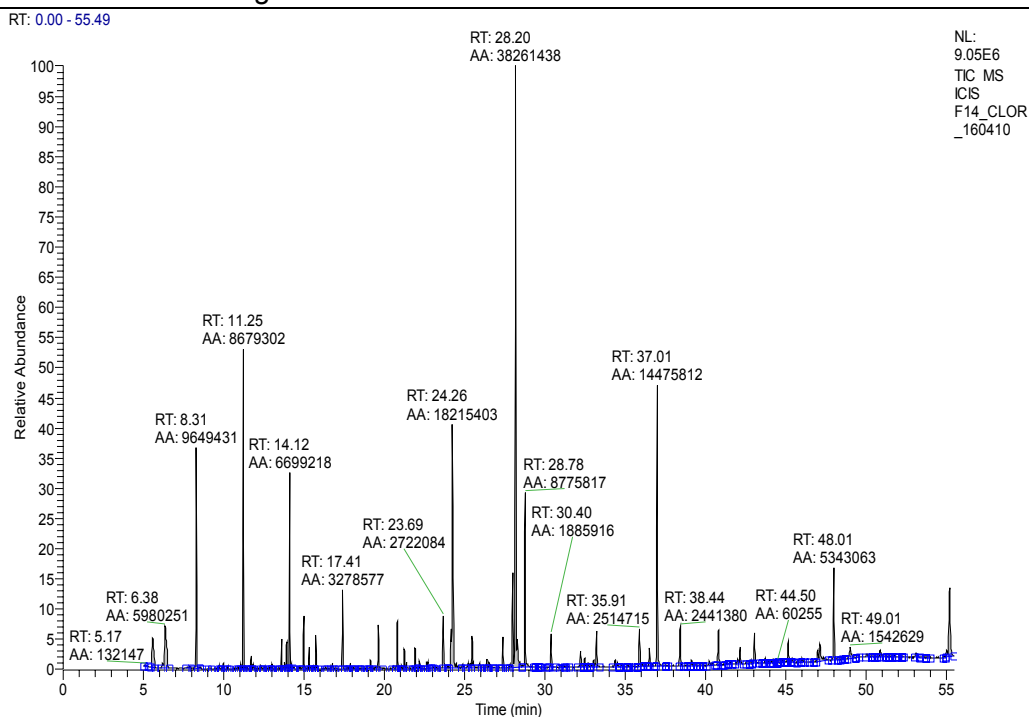


Figura 5.33. Cromatograma de la fracción Ac de la muestra real después del tratamiento foto-Fenton con luz solar natural

Tabla 5.8. Compuestos detectados en el extracto B+N de la muestra real después del tratamiento foto-Fenton con luz solar natural

tr (min.)	Compuesto	Picos base	Área	Conc. (µg/L)
5,59	Silano	265,281	7270720	
6,39	Diclorobenceno	111,145,147	2019538	14,94
8,31	Silano	73,221,281,355	4538552	
11,25	Silano	73,221,281,355	1498944	
14,12	Silano	73,221,281,355, 503	626482	
15,00	Butil hidroxi-tolueno	177,205	454633	3,36
17,41	Silano	73,221,281,355	250941	
20,86	Silano	73,221,281,355	139257	
20,96	Ácido bencen sulfónico-butyl amida	141,170	162918	1,20

Tabla 5.8. Compuestos detectados en el extracto B+N de la muestra real después del tratamiento foto-Fenton con luz solar natural (continuación)

tr (min.)	Compuesto	Picos base	Área	Conc. (µg/L)
21,28	Antraceno D10	188	667263	
24,17	Silano	73, 341	103833	
25,24	Clorpirifos	197,199,314	83449	3,28*
27,94	Silano	73,281,355	82410	
30,39	Silano	73,281,355	120181	
35,90	Silano	73,281,355	155199	
36,99	Ftalato	149,167	260493	1,92
38,43	Silano	57,207,355	215291	
42,02	Silano	57,207	59288	
47,13	Silano	57,207,355	191592	
49,17	Silano	73,207,281	199461	
53,11	Silano	207,381	94540	
* Concentración calculada mediante recta de calibrado (apartado 3.1.3.2.1)				

Tabla 5.9. Compuestos detectados en el extracto Ac de la muestra real después del tratamiento foto-Fenton con luz solar natural

tr (min.)	Compuesto	Picos base	Área	Conc. (µg/L)
5,6	Silano	73,221,281,355	3428968	
6,83	Diclorobenceno	111,145,147	5980251	12,50
8,31	Silano	73,221,281,355	9649431	
14,12	Silano	73,221,281,355	6699218	
17,41	Silano	73,221,281,355	3278577	
19,65	Hidrocarburo N.I.	87,143	1971935	4,12
20,84	Silano	73,221,281,355	2547143	
21,27	Antraceno D10	188	1337438	

Tabla 5.9. Compuestos detectados en el extracto Ac de la muestra real después del tratamiento foto-Fenton con luz solar natural (continuación)

tr (min.)	Compuesto	Picos base	Área	Conc. (µg/L)
21,94	Ácido pentanoico metil éster	87,143	910226	1,90
24,98	Ftalato	149	319228	0,66
25,24	Clorpirifos	197,199,314	658965	4,36*
24,26	Ácido palmítico metil éster	87,143,207	18215403	38,10
25,48	Ácido carbámico metil éster	179	1825958	3,81
27,4	Silano	73,221,281,355	1531547	
28,2	Ácido oleico metil éster	55,96	38261438	80,03
30,4	Silano	73,221,281,355	1885916	
33,23	Silano	73,221,281,355	2691285	
35,91	Silano	73,221,281,355	2514715	
37,01	Ftalato	149,167	14475812	30,27
38,44	Silano	73,221,281,355	2431480	
40,83	Silano	73,221,281,355	2557268	
43,06	Silano	73,221,281,355,	2109504	
49,01	Silano	73,221,281,355	1542629	
50,89	Silano	73,221,281,355	728098	
* Concentración calculada mediante recta de calibrado (apartado 3.1.3.2.1)				

Como se puede observar en las tablas anteriores se han identificado, igual que en el caso anterior, mayoritariamente silanos procedentes de la columna cromatográfica. La degradación de los ftalatos presentes en la muestra inicial también ha sido eficaz. Asimismo se ha identificado el diclorobenceno (concentración = 27 µg /L), aunque como ya se ha expuesto no se considera un subproducto del tratamiento. Por otro lado, hay que destacar que en este caso no se ha encontrado clorpirifos-oxón como subproducto de degradación del clorpirifos.

5.3.3. Evaluación de la aplicación del tratamiento a escala real

En el caso de aplicar este tratamiento a escala real en Honduras, se debe estimar si la radiación solar incidente en este país es comparable con la radiación aplicada por la cámara solar, ya que la dosis de radiación puede influir en el tiempo de tratamiento.

La dosis de radiación recibida por las muestras en la cámara solar puede calcularse a partir de la radiación seleccionada (500 W/m^2), y el tiempo de exposición (15 minutos), según la siguiente expresión (Atlas Material Testing Solutions, 1998):

$$\text{Dosis Radiación (kW h/m}^2\text{)} = \text{Radiación (W/m}^2\text{)} \times \text{tiempo (horas)} \times 10^{-3} \quad (5.7)$$

Por lo tanto, la dosis de radiación aplicada corresponde a:

$$\begin{aligned} \text{Dosis Radiación (kW h/m}^2\text{)} &= 500 \text{ W/m}^2 \times 15 \text{ min}/60 \text{ min} \times 10^{-3} \\ &= 0,125 \text{ kW h/m}^2 \end{aligned}$$

Las muestras tratadas en la cámara solar reciben radiación en toda el área expuesta, ya que el equipo cuenta con espejos interiores que distribuyen la radiación uniformemente por todo el espacio interior. Por tanto, se considera que la dosis de radiación aplicada, y que por tanto se necesita para el tratamiento, corresponde al total calculado anteriormente ($0,125 \text{ kW h/m}^2$).

Cuando se aplica luz natural, el agua recibe la radiación principalmente por una de las caras. Por ello, hay que tener en cuenta esta diferencia de área expuesta y aplicar un factor de corrección. De forma aproximada, puede considerarse que las muestras que van a ser tratadas con luz solar reciben una dosis de radiación real que corresponde a la mitad de la intensidad de radiación incidente (Navarro, 2003). Por tanto, para que el tratamiento sea eficaz a escala real, la intensidad de la radiación debe ser de al menos el doble, es decir, $0,250 \text{ kW h/m}^2$.

Honduras se encuentra en una de las regiones de mayor insolación del planeta, con un promedio anual total de 2300 horas de brillo solar. La atmósfera local está influenciada por diversos fenómenos climatológicos que afectan la radiación solar, entre ellos, los principales son:

- La Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT), que influencia el país desde comienzos de mayo a mediados de julio, y desde la segunda quincena de agosto a mediados de octubre, siendo las regiones sur, central, occidental-sur y una pequeña parte del occidente-norte las más afectadas por este fenómeno.
- Los frentes fríos y tormentas tropicales, que se presentan a inicios de la segunda quincena de octubre hasta los últimos días de marzo, y afectan principalmente la región insular, norte, occidental-norte y el centro-norte;
- El anticiclón de las Bermudas, que se presenta desde la segunda quincena de julio hasta mediados de agosto, y su efecto es notorio en la región sur, occidental-sur, central y occidental-norte (Flores et al., 2001).

En la figura 5.34 se presenta un mapa de la radiación solar en Honduras, donde se aprecia que en la zona de la Cuenca del río Ulúa, donde está la plantación de banano considerada y situada al oeste del país (ver apartado 2.1.1), la radiación solar promedio corresponde a 5,0-5,5 kW h/m²/día (<http://swera.net>, 2003). Por tanto, la luz incidente en esta zona es suficiente para llevar a cabo el tratamiento foto-Fenton con luz solar natural.

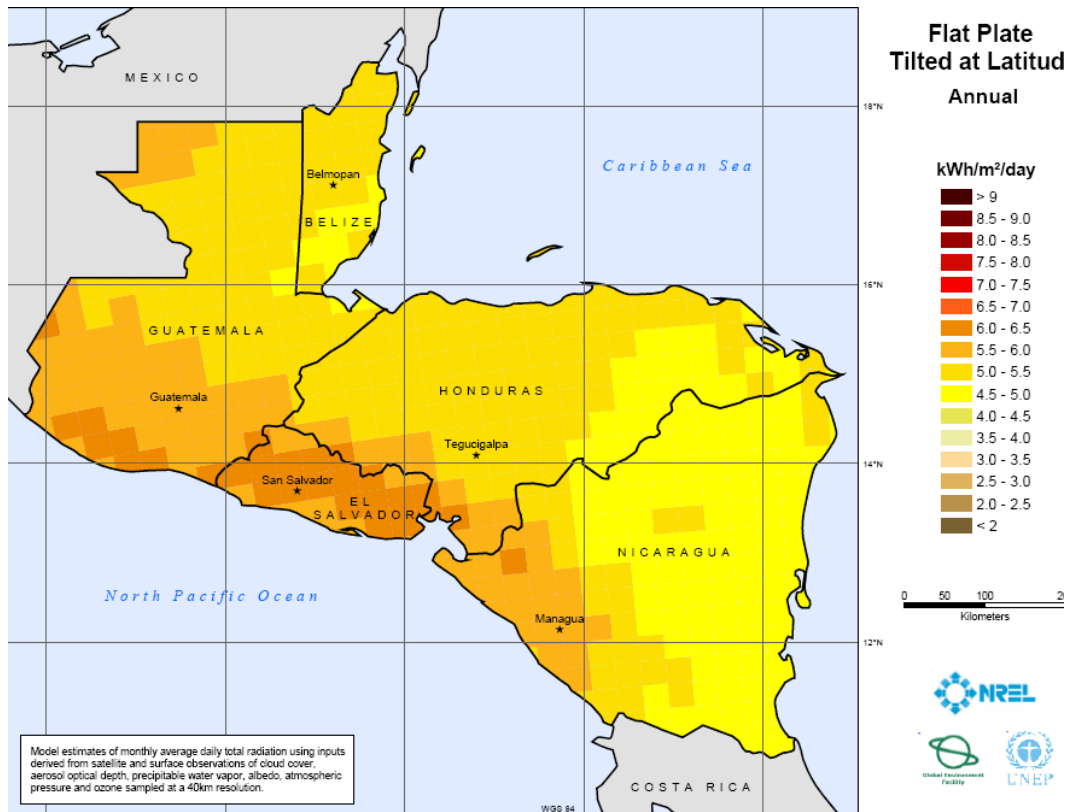


Figura 5.34. Mapa de radiación solar de Honduras (<http://swera.net>, 2003)

Por otro lado, también se ha considerado realizar una estimación de la radiación solar aplicada en la muestra tratada con luz solar natural en Zaragoza, ya que para este caso se necesitaron 30 minutos de tratamiento y además se realizó detrás de una ventana, disminuyendo la transmisión de la luz incidente. A partir de los datos energéticos disponibles en el “Atlas de Radiación Solar en Aragón” (Turégano et al., 1995) se puede calcular la cantidad de radiación que se recibe del sol en Zaragoza. Para ello, se utiliza la siguiente fórmula (5.8), que estima la radiación solar recibida a través de una superficie acristalada (en concreto, una ventana), en términos de ganancia solar por unidad de superficie:

$$\text{Ganancia Solar (por unidad superficial)} = G \text{ (MJ/d m}^2\text{)} = E_m \times T \times f_s \times m \times C \quad (5.8)$$

Donde:

E_m = Potencia solar incidente media (MJ/d·m²)

T = Transmitancia del cristal

f_s = Factor de sombra de la ventana (aproximado)

m = Porcentaje de área acristalada [tanto por uno]

C = Coeficiente de persiana

A continuación, se muestran los valores de los factores considerados para el cálculo de la Ganancia Solar según la fórmula anterior, obtenidos de tablas y gráficos del “Atlas de Radiación Solar en Aragón” (Turégano et al., 1995; Hernández, 2008):

- Valor medio diario de radiación solar global sobre plano vertical, para un año tipo, en Zaragoza: $\rightarrow E_m = 10,5 \text{ MJ/d}\cdot\text{m}^2$
- Vidrio sencillo de 3 mm: $\rightarrow T = 0,87$
- Obstrucción aproximada del 50% $\rightarrow f_s = 0,50$
- Ventana acristalada en toda su área $\rightarrow m = 1$
- No hay persiana ni cortinas $\rightarrow C = 1$

Por tanto, la ganancia solar por unidad de superficie resultante para este caso concreto es:

$$G (\text{MJ/d m}^2) = 10,5 \text{ MJ/d m}^2 \times 0,87 \times 0,50 \times 1 \times 1 = 4,57 \text{ MJ/d m}^2$$

Este valor equivale a $0,053 \text{ kW/m}^2$, por tanto la dosis de radiación corregida teniendo en cuenta la superficie de incidencia y el tiempo de tratamiento es:

$$\begin{aligned} \text{Radiación Corregida (kW h/m}^2) &= 0,053 \text{ kW/m}^2 \times 1/2 \times 0,5 \text{ horas} = \\ &= 0,013 \text{ kW h/m}^2 \end{aligned}$$

Como se puede observar, la estimación de la radiación solar aplicada en las condiciones ambientales de Zaragoza fue muy inferior a la calculada con la cámara solar, pero fue suficiente para llevar a cabo el tratamiento foto-Fenton.

Por último, se van a estimar los costes del tratamiento foto-Fenton teniendo en cuenta únicamente el coste de los reactivos. La empresa Tela Railroad Company mencionada en el apartado 2.2 genera aproximadamente 38820 m^3 al mes de agua residual. En el apartado 5.2.5 se estimó que el coste del tratamiento para la muestra sintética es $0,19 \text{ €/m}^3$, de los cuales el coste de acondicionamiento de pH es aproximadamente $0,004 \text{ €/m}^3$. Si se tiene en cuenta que el valor medio de COD del agua residual es 4 mg C/L , se deberían añadir las dosis proporcionales de peróxido de hidrógeno y cloruro férrico, aumentando entonces el coste que se calculó para la muestra sintética. Por tanto, el coste de reactivos total para el agua residual corresponde a $0,748 \text{ €/m}^3$.

CAPÍTULO 6.
CONCLUSIONES

Capítulo 6. Conclusiones

Conclusiones relativas a la caracterización de las aguas de lavado de la Tela Railroad Company:

- De los análisis de parámetros globales realizados sobre las muestras reales (2005, 2006 y 2008) se obtiene la siguiente información:
 - El pH de las muestras reales se encuentra entre 6,5 y 8,5 y la conductividad entre 262 y 450 $\mu\text{S}/\text{cm}$,
 - La turbidez se encuentra entre 45,80 y 67,50 NTU.
 - El COD fue menor de 5 mg/ L en todas las muestras.
 - La materia en suspensión está entre 100 y 157 mg/ L.
- En cuanto a los compuestos encontrados, los plaguicidas α -HCH y clorpirifos fueron encontrados en la muestra del primer año (2005) y solamente se detectó clorpirifos en las muestras de 2006 y 2008 con una concentración máxima de 29 $\mu\text{g}/\text{L}$.
- El clorpirifos se utiliza en la plantación de banano como plaguicida y se considera por tanto este compuesto el mayoritario y representativo de esta agua residual.

Conclusiones relativas a la aplicación de tratamientos de oxidación avanzada sobre la muestra sintética:

- La aplicación de solamente luz ultravioleta no consigue degradar el clorpirifos en 30 minutos de tratamiento.
- La degradación obtenida en el proceso foto-Fenton (Fe/ H_2O_2 /cámara solar) con diferentes dosis de H_2O_2 (0,005 a 0,05 M) es similar, aunque se puede destacar que con una dosis de 0,01 M se obtienen mejores resultados (98% de eliminación en 15

minutos). En cuanto a la concentración de catalizador, los mejores resultados se obtienen utilizando una dosis de hierro de 10 mg /L.

- El catalizador escogido en el proceso foto-Fenton es el FeCl_3 debido a que la velocidad la oxidación del clorpirifos es mayor que con FeSO_4 . El pH inicial óptimo en este proceso se encuentra entre 3,5 y 4.
- En este estudio sólo se detectó durante la reacción foto-Fenton en cámara solar como subproducto el clorpirifos-oxon a los 30 minutos de tratamiento, aunque en una concentración muy baja. Este subproducto tiene una toxicidad menor que el clorpirifos.
- En la identificación de los radicales que intervienen en la reacción foto-Fenton se comprobó que coexisten tanto radicales oxidantes hidroxilo (OH^\bullet) como especies reductoras ($\text{O}_2^{\bullet-}$ y HO_2^-).
- El tratamiento foto-Fenton puede ser utilizado aplicando luz solar natural ya que el clorpirifos se degrada totalmente después de 1 hora de tratamiento. También, aunque de manera más lenta, ocurre la degradación del clorpirifos en ausencia total de luz en un tiempo de reacción de 24 horas.
- Se comprueba que la adición de peróxido de hidrógeno mejora notablemente el tratamiento sólo con luz UV ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), lográndose una degradación total del plaguicida en 30 minutos. La dosis óptima de H_2O_2 es 0,01 M.
- La utilización de dióxido de titanio activado o comercial no demuestra diferencia en la degradación del clorpirifos por lo que se selecciona el dióxido de titanio comercial como catalizador. La cantidad óptima de dióxido de titanio es 1000 mg/ L obteniéndose una degradación del 91% a los 20 minutos y una degradación máxima del 98% en 40 minutos.
- Por otro lado, se comprueba que utilizando una cantidad más pequeña de TiO_2 (10 mg/L) y agregando peróxido de hidrógeno

(0,02 M) se obtiene una degradación total del contaminante en 20 minutos.

- En los tratamientos O_3 y O_3/H_2O_2 se puede observar una degradación de clorpirifos del 85% y 97%, respectivamente, a los 15 minutos de reacción, por lo que se puede decir que el peróxido de hidrógeno mejora la degradación.
- Con la técnica O_3/UV se obtuvo la degradación total en 5 minutos de tratamiento. Con estos resultados se deduce que la luz UV mejora la actuación del ozono en la degradación de clorpirifos.
- En la valoración económica, se obtuvo que el proceso foto-Fenton es el más barato de todos los aplicados en este estudio, con un coste estimado de reactivos de $0,19 \text{ €/m}^3$.
- El tratamiento foto-Fenton fue seleccionado como el óptimo teniendo en cuenta el porcentaje de eliminación de clorpirifos y el coste económico.

Dado que el tratamiento foto-Fenton fue seleccionado como el óptimo para la muestra sintética, éste fue aplicado sobre la muestra real del año 2008 fortificada con clorpirifos (concentración $> 100 \text{ µg/L}$) para evaluar la eficacia del tratamiento en un caso más desfavorable y la posible formación de subproductos.

Conclusiones relativas a la aplicación de tratamientos de oxidación avanzada sobre la muestra real:

- En cuanto a la materia orgánica medida como COD, se obtuvieron porcentajes de eliminación con la cámara solar y luz solar natural de 58 y 62%, respectivamente.
- En cuanto a la degradación de clorpirifos se obtuvo un 99% en 15 minutos utilizando la cámara solar y un 94% utilizando luz solar

natural en 30 minutos. La concentración final de clorpirifos se encuentra en ambos casos por debajo de 10 $\mu\text{g/L}$.

- Se encontró clorpirifos-oxón como subproducto de degradación del clorpirifos, en una concentración estimada de 0,51 $\mu\text{g/L}$ en el tratamiento con la cámara solar. Este producto no se detectó utilizando luz solar natural.
- Se considera por tanto suficiente el tratamiento foto-Fenton con luz solar natural como óptimo para ser aplicado a escala real en los vertidos de la plantación de banano de Honduras. Los valores de clorpirifos después del tratamiento se encuentran muy por debajo del límite de descarga de aguas residuales sobre cuerpos receptores que fija la normativa en este país.

CAPÍTULO 7.
BIBLIOGRAFÍA

Capítulo 7. Bibliografía

- Abía L., Rodríguez M. (2001). Oxidación química aplicada a la eliminación de funguicidas disueltos en agua mediante el reactivo Fenton. *Tecnología del agua*. 219, 34-37.
- Aceituno M., Stalikas C., Lunar L., Rubio S., Perez-Bendito D. (2002) H₂O₂/TiO₂ photocatalytic oxidation of metol. Identification of intermediates and reaction pathways. *Water Research*. 36, 3582–3592.
- Acero, J.L., Stemmler K., Von Gunten U. (2000). Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: a predictive tool for drinking water treatment. *Environmental Science and Technology*. 34, 591–597.
- Acero J.L., Real F.J., Benitez F.J., González A. (2008). Oxidation of chlorfenvinphos in ultrapure and natural waters by ozonation and photochemical processes. *Water Research*. 42, 3198 – 3206.
- Alhamedi F., Rauf M.A., Ashraf S. (2009). Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/H₂O₂. *Desalination*. 239, 159–166.
- Al-kdas A., Idris A., Saed K., Guan C.T. (2004) Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes –A review. *Global nest: The International Journal*. 6, 3, 222-230.
- Amat A.M., Arques A., Miranda M.A., Seguí S., Vercher R.F. (2007). Degradation of rosolic acid by advanced oxidation processes: Ozonation vs. solar photocatalysis. *Desalination*. 212, 114–122.
- Andreatti R., Caprio V., Insola A., Marotta R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*. 53, 51–59.

- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Martota R., Sanchirico R. (2000), Advanced Oxidation Processes for the treatment of mineral oil-contaminated wastewaters. *Water Research*. 34, 2, 620-628.
- Antonaraki S., Triantis T.M., Papaconstantinou E., Hiskia A., (2010). Photocatalytic degradation of lindane by polyoxometalates: Intermediates and mechanistic aspects. *Catalysis Today*. 151, 119–124.
- APHA (2005). American Public Health Association. *Standard methods for the Examination of Water & Wastewater*. 21st Ed. Washington, D.C., USA.
- Apolinário M., Trovó A., Pupo R. (2007). Treatment of 1,10-phenanthroline laboratory wastewater using the solar photo-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*. 146, 508-513.
- Atlas Material Testing Solutions (1998). Manual de operación de la cámara solar CPS/CPS+ ATLAS.
- Azbar N., Yonar T., Kestioglu K. (2004). Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*. 55, 35–43.
- B.O.E. (2000). Real Decreto 995/2000 de 2 de junio por el que se fijan objetivos de calidad para determinadas sustancias contaminantes y se modifica el Reglamento de Dominio Público Hidráulico, aprobado por el Real Decreto 849/1986, de 11 de abril. 147, 20 de Junio 2000.
- Badawy M.I., Ghaly M.Y, Gad-Allah T.A. (2006). Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *Desalination*. 194, 166–175
- Banks K., Hunter D., Wachal D. (2005). Chlorpyrifos in surface waters before and after a federally mandated ban. *Environment International*. 31, 351– 356.

- Bauer R., Fallmann H. (1997). The photo-Fenton oxidation a cheap and efficient wastewater treatment method. *Research on Chemical Intermediates*. 23, 341–354.
- Bavcon K. M. Trebse P., Franko M., (2007a). Application of bioanalytical techniques in evaluating advanced oxidation processes in pesticides degradation. *Trends in Analytical Chemistry*. 26, 11, 1020-1031.
- Bavcon Kralj 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.
- Bellamy W.D., Hickman G.T., Mueller P.A., Ziemba N. (1991). Treatment of VOC contaminated groundwater by hydrogen peroxide and ozone oxidation. *Research Journal WPCF*. 63, 2, 120-128.
- Beltrán de Heredia J., Domínguez J.R., Peres J.A. (2002). Eliminación de compuestos fenólicos por oxidación avanzada, Estimación de costes. *Ingeniería Química*. 386, 142-146.
- Beltrán F.J. (2003). Ozone–UV radiation–hydrogen peroxide oxidation technologies. *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants- Environmental and Industrial Applications*. Editorial Tarr M. Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 1–77.
- Beltrán, F.J., Ovejero, G., Acedo B. (1993). Oxidation of atrazine in water by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide. *Water Research*. 27, 1013–1021.
- Beltrán F.J., González M., Alvarez P. (1997). “Tratamiento de aguas mediante oxidación avanzada. Procesos con ozono, radiación ultravioleta y combinación ozono/radiación ultravioleta”. *Ingeniería Química*. 29, 332, 165-169.

- Beltrán F.J., Rivas F.J., Montero-de-Espinosa R. (2002). Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*. 39, 221–231.
- Benítez F.J., Beltrán-Heredia J., Acero J.L, Rubio F.J. (2000). Rate constants for the reactions of ozone with chlorophenols in aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials B*. 79, 271–285.
- Benítez F.J., Acero J.L., Real F.J., Rubio F.J., Leal A.I. (2001). The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Water Research*. 35, 5, 1338-1343.
- Benítez F.J., Acero J.L, Real F.J. (2002). Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials B*. 89, 51-65.
- Benítez F.J., Real F.J, Acero J.L, Garcia C. (2007). Kinetics of the transformation of phenyl-urea herbicides during ozonation of natural waters: Rate constants and model predictions. *Water Research*. 41, 4073 – 4084.
- Blanco G.J. (2003). Solar Detoxification. *UNESCO y United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization*. Almería, España.
- Bocquené G., Franco A. (2005). Pesticide contamination of the coastline of Martinique. *Marine Pollution Bulletin*. 51, 612–619.
- Bolton J.R., Bircher K.G., Tumas W., Tolman C.A. (1995). Figures of merit for the technical development and application of advanced oxidation processes. *The Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 1, 13-17.
- Bueno J.L., Sastre H., Lavin A.G. (1997). Contaminación e Ingeniería Ambiental. III, Contaminación de Aguas. F.I.C.Y.T. Oviedo, España.
- Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH[•]/O[•]) in aqueous

- solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 17, 513-780.
- Cáceres T., He W., Naidu R., Megharaj M. (2007). Toxicity of chlorpyrifos and TCP alone and in combination to *Daphnia carinata*: The influence of microbial degradation in natural water. *Water Research*. 41, 4497– 4503.
 - Canché Uuh A. (2007). Estudio de la aplicación de tecnologías de oxidación avanzada basadas en dióxido de titanio, peróxido de hidrógeno y luz ultravioleta como complemento a la cloración en tratamientos de potabilización de aguas naturales. *Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza*.
 - Cañizares P., Paz R., Saéz C., Rodrigo M.A. (2009). Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. *Journal of Environmental Management*. 90, 410-420.
 - Carvalho F.P., Villeneuve J.P., Cattini C., Tolosa I., Montenegro-Guillen S., Lacayo M. (2002). Ecological risk assessment of pesticide residues in coastal lagoons of Nicaragua. *Journal of Environmental Monitoring*. 4, 778–87.
 - Castillo L.E., Martínez E., Ruepert C., Savage C., Gilek M., Pinnock M. Efrain Solis (2006). Water quality and macroinvertebrate community response following pesticide applications in a banana plantation, Limon, Costa Rica. *Science of the Total Environment*. 367, 418–432
 - Cerejeira M.J., Viana P., Batista S., Pereira T, Silva E., Vallerio M. J., Silva A., Ferreira M., Silva-Fernandes A.M. (2003.). Pesticides in Portuguese surface and ground waters. *Water Research*. 37, 1055–1063.
 - Chamarro E., Esplugas S. (1995) “Métodos de eliminación de pesticidas persistentes”. *Química e Industria*. 6, 19-25.

- Chen R., Pignatello J.J. (1997). Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photo-Fenton degradation of aromatic compounds. *Environmental Science Technology*. 31, 2399-2406.
- Chen W., Wu C., Elovitz M., Linden K, Suffet I.H. (2008). Reactions of thiocarbamate, triazine and urea herbicides, RDX and benzenes on EPA Contaminant Candidate List with ozone and with hydroxyl radicals. *Water Research*. 137,137-144.
- Chidambara C.B., Quen H.L. (2005). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique. *Chemical Engineering Science*. 60, 5305–5311.
- Chiou C., Chen Y., Chang C., Chang C.Y., Shie J., Li Y. (2006). Photochemical mineralization of di-*n*-butyl phthalate with H₂O₂/Fe³⁺. *Journal of Hazardous Materials B*. 135, 344–349.
- Cho I., Zoh K. (2007). Photocatalytic degradation of azo dye (Reactive Red 120) in TiO₂/UV system: Optimization and modelling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design. *Dyes and Pigments*. 75, 533-543.
- Chu W., Wong C.C. (2004). The photocatalytic degradation of dicamba in TiO₂ suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations. *Water Research*. 38, 1037–1043.
- Claver A., Ormad P., Rodríguez L., Ovelleiro J.L. (2006). Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain). *Chemosphere*. 64, 1437–1443
- Cokay E., Kargi F. (2007). Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials B*. 139, 244–253.
- Constapel M., Schellentragera M., Marzinkowskib J.M., Siegmar G. (2009). Degradation of reactive dyes in wastewater from the textile

- industry by ozone: Analysis of the products by accurate masses. *Water Research*. 43, 733 – 743.
- Coz A., Villaseñor J. (2003). Tratamiento de efluentes fenólicos de la industria de la celulosa. *Ingeniería Química*. 104-114
 - Crittenden J.C., Hu S., Hand D.W., Green S. A. (1999). A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor. *Water Research*. 33, 2315–2328.
 - Crompton T.R. (1985). *Determination of organic substances in water*. Volume 2. Wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons, Great Britain.
 - D.O. La Gaceta (1997). Acuerdo Ejecutivo 058/1996 del 9 de abril, en donde se aprobó las Normas Técnicas de las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores y alcantarillado sanitario. Diario Oficial La Gaceta del 13 de diciembre de 1997. Tegucigalpa, Honduras.
 - D.O.U.E. (2000). Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo del 23 de Octubre de 2000. Marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. D.O. L 327 de 22 de diciembre de 2000.
 - D.O.U.E. (2006). Directiva 2006/11/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de febrero de 2006, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la comunidad. D.O. L 64 de 4 de marzo de 2006.
 - D.O.U.E. (2008). Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental que modifica la Directiva 2000/60/CE. D.O. L 348 de 24 de diciembre de 2008.
 - De Laat J., Giang L.T. (2006). Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process. *Applied Catalysis B: Environmental*. 66, 137–146.

- Díaz-Cruz S. M., Barceló D. (2006). Highly selective sample preparation and gas chromatographic–mass spectrometric analysis of chlorpyrifos, diazinon and their major metabolites in sludge and sludge-fertilized agricultural soils. *Journal of Chromatography A*. 1132, 21–27.
- Domenech X., Jardim W.F., Litter M.I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de contaminantes por catálisis heterogénea*. Editado por Miguel A. Blesa. Editorial CIEMAT. Madrid.
- Domínguez J., Beltrán J., Rodríguez O. (2005). Vis and UV photocatalytic detoxification methods (using TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, TiO_2/O_3 , $\text{TiO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, O_3 , H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) for dyes treatment. *Catalysis Today*. 101, 389–395.
- Doré M. (1989). *Chimie des Oxydants et Traitement des Eaux*. Technique et Documentation-Lavoisier, Paris.
- Dpto. Técnico de Otto Eco España, S.A. (1999). Nuevos conceptos en la desinfección de aguas mediante luz ultravioleta. *Tecnología del agua*. 194, 60-65.
- Esplugas S., Vicente M., Ibarz A., Prat C., Costa J. (1987). Influence of lamp position on available radiation flux in an annular photoreactor. *Chemical Engineering Journal*. 34, 111–115.
- Esplugas S., Giménez J., Contreras S., Pascual E., Rodríguez M. (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*. 36, 1034–1042.
- Farré M.J., Brosillon S., Doménech X., Peral J. (2007a). Evaluation of the intermediates generated during the degradation of Diuron and Linuron herbicides by the photo-Fenton reaction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 189 364–373.
- Farré M.J., Doménech X., Peral J. (2007b). Combined photo-Fenton and biological treatment for Diuron and Linuron removal

- from water containing humic acid. *Journal of Hazardous Materials*. 147, 167–174.
- Faust B.C., Hoigne J. (1990). Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmospheric Environment*. 21A, 1, 79-89.
 - Fenton H.J. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of Chemist Society*. 65, 899–910.
 - Fernández Garrido R. (2003) “Estudio de la depuración de aguas contaminadas con lindano mediante tratamiento Fenton”. *Proyecto fin de carrera. Ingeniería química. Centro Politécnico Superior. Universidad de Zaragoza*.
 - Fliedner A., Klein W. (1996). Effects of lindane on the planktonic community in freshwater microcosms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 33, 228–235.
 - Flores B.M., Lagos J.I., Flores M. (2001). Estudio Preliminar de la Heliofanía en Honduras. *Congreso de Centro América y Panamá de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*. Tegucigalpa, Honduras.
 - Freese S.D., Nozaic D., Pryor M.J., Trollip D.L., Smith R.A. (1999). Comparison of ozone and hydrogen peroxide/ozone for the treatment of eutrophic water. *Water Science and Technology*. 39, 10-11, 325-328.
 - García J., Simionato J., Silva E., Nozaki J., De Souza N. (2009). Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide. *Solar Energy*. 83, 316–322.
 - García Suescun I. (2010). Aplicación de tratamientos basados en ozono en la regeneración de aguas residuales. Estudio de la degradación de sustancias peligrosas. *Proyecto Fin de Carrera. Ingeniería Química. C.P.S. Universidad de Zaragoza*.

- Garoma T., Gurol M.D., Thotakura L., Osibodu O. (2008). Degradation of tert-butyl formate and its intermediates by an ozone/UV process. *Chemosphere*. 73, 1708–1715.
- Ghaly M.Y., Hartel G., Mayer R., Haseneder R. (2001). Photochemical oxidation of chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process: A comparative study. *Waste Management*. 21,41-47.
- Glaze W.H. (1987). Drinking-water treatment with ozone. *Environmental Science and Technology*. 21, 224–230.
- Glaze W.H., Haag J., Chapin D.H. (1987). The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and UV radiation. *Ozone Science & Engineering*. 9, 335-352.
- Gogate P., Pandit A. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment. II. Hybrid methods. *Advances in Environmental Research*. 8, 553–597.
- Goi A., Veressinina Y., Trapido M. (2008). Degradation of salicylic acid by Fenton and modified Fenton treatment. *Chemical Engineering Journal*. 143, 1–9.
- Gómez L., Gutiérrez M., De las Fuentes L., (2000). Foto oxidación de vertidos químicos. Revisión y experiencias de procesos de oxidación avanzada. *Ingeniería Química*. 371, 211-216.
- Gong J., Liu Y., Sun X. (2008). O₃ and UV/O₃ oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater. *Water Research*. 42, 1238–1244.
- Gracia Estupiñán R. (1998). “La ozonización catalítica como técnica complementaria a la cloración en la potabilización del agua”. *Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza*.
- Guardia M., Ruiz A., Pascual M.I, Fernández de Córdoba M.L. (2007). Multiresidue analysis of three groups of pesticides in washing waters from olive processing by solid-phase extraction-gas

- chromatography with electron capture and thermionic specific detection. *Microchemical Journal*. 85, 257–264.
- Guardia M., Ruiz A., Molina A., Ayora M.J. (2008). Pesticide residues in washing water of olive oil mills: effect on olive washing efficiency and decontamination proposal. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 88, 2467–2473.
 - Haque M., Muneer M. (2003). Heterogeneous photocatalysed degradation of a herbicide derivative, isoproturon in aqueous suspension of titanium dioxide. *Journal of Environmental Management*. 69, 169-176.
 - Harborne A.R., Afzal D.C., Andrews M.J. (2001). Honduras: Caribbean coast. *Marine Pollution Bulletin*. 42, 12, 1221-1235.
 - Harir M., Gaspar A., Kanawati B., Fekete A., Frommberger M., Martens D., Kettrup A., El Azzouzi M., Schmitt-Kopplin P. (2008). Photocatalytic reactions of imazamox at TiO₂, H₂O₂ and TiO₂/H₂O₂ in water interfaces: Kinetic and photoproducts study. *Applied Catalysis B: Environmental*. 84, 524–532.
 - Hart L.J, Smith S.A, Smith B.J., Robertson J, Holladay S.D. (1997). Exposure of tilapia fish to the pesticide lindane results in hypocellularity of the primary hematopoietic organ (pronephros) and the spleen without altering activity of phagocytic cells in these organs. *Toxicology*. 118, 211-221.
 - Hernández A., Hernández A., Galán P. (1996). “Manual de Depuración Uralita”. 1ª ed. Editorial Paraninfo, Madrid.
 - Hernández Cruz M.A. (2008). Modelo de la evaluación de la demanda energética en la planificación urbanística. Aplicación al estudio de Parque Goya. *Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza*.
 - Hernández-Borges J., Cabrera J., Rodríguez-Delgado M. A., Hernández-Suárez E., Galán Saúco V. (2009). Analysis of pesticide residues in bananas harvested in the Canary Islands (Spain). *Food Chemistry*. 113, 313–319.

- Hildebrandt A., Guillamón M., Lacorte S., Tauler R., Barcelo D. (2008). Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). *Water Research*. 42, 3315 – 3326.
- Hincapié M., Maldonado M., Oller I., Gernjak W., Sánchez-Pérez J. A., Ballesteros M., Malato S. (2005). Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances. *Catalysis Today*. 101, 203-210.
- Hincapié M., Peñuela G., Maldonado M.I., Malato O., Pilar Fernández-Ibáñez P., Oller I., Gernjak W., Malato S. (2006). Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental*. 64, 272–281.
- Hoffmann M.R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*. 95, 69–96.
- Hoigné J. (1988). “The Chemistry of ozone in water”. *Process Technologies for water treatment*. Edited by Samuel Stucki (Plenum Publishing Corporation).
- Hoigné J., Bader H. (1976). The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. *Water Research*. 10, 377-386.
- Hoigné J., Hrubec J. (1998). Quality and Treatment of Drinking Water (Part II). *The Handbook of Environmental Chemistry*. 5, (Part C), Springer, Berlin.
- <http://pr.water.usgs.gov>. Página principal de Water Resources of the Caribbean. Consultada por última vez en Enero de 2009. (www.pr.water.usgs.gov/public/rt/hn/images/ulua.gif).
- <http://swera.net>. Página principal de Solar and Wind energy Resource Assessment. Información actualizada hasta 2003. Consultada por última vez en Febrero de 2010.

- <http://www.chemfinder.com>. Página principal de Scientific Database Gateway. Consultada por última vez en Septiembre de 2009.
- <http://www.epa.gov/lawsregs/laws/cwa.html>. United States Environmental Protection Agency. The Clean Water Act. Consultada por última vez en Junio de 2009.
- <http://www.epa.gov/waterscience/criteria/library/ambientwqc/chlorpyrifos86.pdf>. *United States Environmental Protection Agency*. Ambient Water Quality Criteria for Chlorpyrifos. Consultada por última vez en Septiembre de 2009.
- <http://www.fao.org>. Página principal de la FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations. Consultada por última vez en Enero de 2010.
- <http://www.sanaa.hn>. Página principal del Servicio Autónomo Nacional de Acueductos y Alcantarillados de Honduras. Consultada por última vez en Septiembre de 2009.
<http://www.sanaa.hn/familia/familia/Historia%20No%206.pdf>
- <http://www.vmapas.com>. Página principal de Mapa satelital del Oeste del mundo. Consultada por última vez en Septiembre de 2009.
(http://www.vmapas.com/maps/6803/Mapa_Politico_Honduras_2004.jpg)
- http://www.voyagesphotosmanu.com/independencia_honduras.htm. Honduras Enciclopedia online 2008. Consultada por última vez en Octubre de 2009.
- Huang X., Wang X. (2007). Comparison of N-nitrosodiethylamine degradation in water by UV irradiation and UV/O₃: Efficiency, product and mechanism. *Chemosphere*. 69, 747–754.
- Huang Y., Tsai S., Huang Yi., Chen C.O. (2007). Degradation of commercial azo dye reactive Black B in photo/ferrioxalate system. *Journal of Hazardous Materials*. 140, 382–388.

- 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 Research*. 33, 5, 1238-1246.
- Iannacone J., Gutierrez A. (1999). Ecotoxicidad de los agroquímicos Lindano y Clorpirifos sobre el nematodo *Panagrellus* y microalga *Chlorella* y el ensayo con *Alium*. *Agricultura Técnica (Chile)*. 59, 85-95.
- Irmak S., Kusvuran E., Erbatur O. (2004). Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by UV irradiation in the presence of titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*. 54, 85–91.
- Jaffé R. (1991). Fate of hydrophobic organic pollutants in the aquatic environment: A review. *Environmental Pollution*. 69, 2-3, 237-257.
- Kammerbauer J., Moncada J. (1998). Pesticide residue assessment in three selected agricultural production systems in the Choluteca River Basin of Honduras. *Environmental Pollution*. 103, 171-181.
- Karpel N. Doré M., (1997). Mechanism of the reaction between hydroxyl radicals and glycolic, glyoxylic, acetic and oxalic acids in aqueous solution: consequence on hydrogen peroxide consumption in the H_2O_2/UV and O_3/H_2O_2 systems. *Water Research*. 31, 6, 1383-1397.
- Kasprzyk-Hordern B., Ziólek M., Nawrocki J. (2003). Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*. 46, 639–669.
- Kaur S., Singh V., (2007). TiO_2 mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation. *Journal of Hazardous Materials*. 141, 230–236.

- Kim S.M., Geissen S.U., Vogelpohl A. (1997). Landfill leachate Treatment by a Photoassisted Fenton Reaction. *Water Science and Technology*. 35, 4, 239-248.
- Kitis M., Kaplan S.S. (2007). Advanced oxidation of natural organic matter using hydrogen peroxide and iron-coated pumice particles. *Chemosphere*. 68, 1846–1853.
- Kolthoff I.M., Belchor R. (1957). Volumetric analysis III. *New York: Interscience*. 213.
- Kouras A., Zouboulis A., Samara C., Kouimtzi Th. (1998) Removal of pesticides from aqueous solutions by combined physicochemical processes of the behaviour of lindane. *Environmental Pollution*. 103, 193-202.
- Kurbus T., Le Marechal A.M., Voncina D.B. (2003) Comparison of H₂O₂/UV, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/Fe²⁺ processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes. *Dyes and Pigments*. 58, 245–252
- Kusic H., Koprivanac N, Loncaric A., Selanec I. (2006a) Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials B*. 136, 632–644.
- Kusic H., Koprivanac N., Loncaric A. (2006b). Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies. *Chemical Engineering Journal*. 123, 127–137.
- Lafi W. K., Al-Qodah Z. (2006). Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. B137, 489–497
- Langlais B., Reckhow A., Brink D. (1991). Ozone in water treatment: Application and engineering. AWWA (American Waters Works Association). Research Foundation & Compagnie des Eaux. Editorial Lewis Publisher.
- Lapertot M., Ebrahimi S., Dazio S., Rubinelli A., Pulgarin C. (2007). Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a

- mixture of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 186, 34-40.
- Latifoglu A., Gurol M. (2003). The effect of humic acids on nitrobenzene oxidation by ozonation and O₃/UV processes. *Water Research*. 37, 1879–1889.
 - Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*. 93, 671–698.
 - Liu B., McConnell L., Torrents A. (2001). Hydrolysis of chlorpyrifos in natural waters of the Chesapeake Bay. *Chemosphere*. 44, 1315-1323.
 - Liu J, Lou H., Wei C. (2007). Degradation of anthraquinone dyes by ozone. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 17, 880-886.
 - Liu C., Qiang Z., Tian F., Zhang T. (2009). Photodegradation of etridiazole by UV radiation during drinking water treatment. *Chemosphere*. 76, 609–615.
 - Lodha B., Chaudhari C. (2007). Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 148, 459-466.
 - López J., Peralta P. (2005). Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*. B123, 181–186.
 - Martínez E.C., López G.D., (2001). Tratamiento químico de contaminantes orgánicos: El proceso Fenton. *Ingeniería Química*. 375.149-153.
 - Matlock R.B. Jr., De la Cruz R. (2002). An inventory of parasitic Hymenoptera in banana plantations under two pesticide regimes agriculture. *Ecosystems and Environment*. 93, 147–164.
 - Mayer B.X., Zollner P., Rauter W., Kahlig H. (2001). Characterization of stationary phases for gas chromatography by Si

- NMR spectroscopy II. silphenylene–siloxane copolymers. *Journal of Chromatography A*. 917, 219–226.
- Mehrvar M., Hatfield S. (2005). Photocatalytic treatment of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in water. *Journal of Environmental Science and Health part A*. 40, 5, 1003–1012.
 - Merck (1989). The Merck Index. An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. 11th ed. Editorial Budavari S, Rahway. NJ. Merck & Co., Inc. 2194.
 - Miguel Salcedo N. (2010). Estudio de la eliminación de plaguicidas presentes habitualmente en aguas de la cuenca del Ebro mediante Procesos de Oxidación Avanzada. *Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza*.
 - Mohamed K.A, Basfar A.A., Al-Kahtani H.A., Al-Hamad K.S (2009). Radiolytic degradation of malathion and lindane in aqueous solutions. *Radiation Physics and Chemistry* 78, 994–1000.
 - Mosteo Abad R. (2006). Caracterización y depuración de efluentes vinícolas mediante procesos biológicos y técnicas de oxidación avanzada. *Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza*.
 - Muruganandham M., Swaminathan M. (2004). Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV–H₂O₂ process. *Dyes and Pigments*. 62, 269–275.
 - Nakamura Y., Tonogai Y., Sekiguchi Y., Tsumura Y., Nishida N., Takakura K., Isechi M., Yuasa K., Nakamura M. (1994). Multiresidue analysis of 48 pesticides in agricultural products by capillary gas chromatography. *Journal of Agricultural Food Chemistry*. 42, 2508-2518.
 - Navarro A., Tauler R., Lacorte S., Barceló D. (2010). Occurrence and transport of pesticides and alkylphenols in water samples along the Ebro River Basin. *Journal of Hydrology*. 383, 18–29.
 - Navarro Barquero P. (2003). Estudio de la aplicación de la técnica foto-Fenton en fase heterogénea para el tratamiento de las aguas

- residuales de la industria vinícola. *Proyecto Fin de Carrera. Ingeniería Química. C.P.S. Universidad de Zaragoza.*
- Nienow A.M., Bezares-Cruz J.C., Poyer I.C, Hua I., Jafvert C.T. (2008). Hydrogen peroxide-assisted UV photodegradation of Lindane. *Chemosphere*. 72, 1700–1705.
 - Ning B., Graham G., Zhang Y., (2007). Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone – Part II: Indirect reaction. *Chemosphere*. 68, 1173–1179.
 - Oehlmann J., Oetken M., Schulte-Oehlmann U. (2008). A critical evaluation of the environmental risk assessment for plasticizers in the freshwater environment in Europe, with special emphasis on bisphenol A and endocrine disruption. *Environmental Research*. 108, 140–149.
 - Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A., Maldonado M.I., Gasso R. (2007). Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs–biological coupled systems. *Catalysis Today* .129, 69-78.
 - Oppenlander T. (2003). Photochemical purification of water and air. Advanced oxidation proceses (AOPs): Principals reaction mechanism, reactor concepts. Editorial Wiley –VCH, Alemania.
 - Ormad P., Cortés S., Puig A., Ovelleiro J.L. (1997). Degradation of organochloride compounds by O₃ and O₃/H₂O₂. *Water Research*. 31, 9, 2387-2391.
 - Orozco S., Bandala E., Arancibia-Bulnes C., Serrano B., Suarez-Parra R., Hernández-Pérez I. (2008). Effect of iron salt on the color removal of water containing the azo-dye reactive blue 69 using photo-assisted Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂ systems. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 198, 144–149.
 - Palma G., Sánchez A., Olave Y., Encina F., Palma R., Barra R. (2004) Pesticides levels in surface water in an agricultural-forestry basin in Southern Chile. *Chemosphere*. 57, 8, 763-770.

- Palma P., Palma V.L., Fernández R.M., Bohn A., Soares A.M., Barbosa I.R. (2009). Embryo-toxic effects of environmental concentrations of chlorpyrifos on the crustacean *Daphnia magna*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 72, 1714–1718.
- Parra S., Malato S., Pulgarin C. (2002). New integrated photocatalytic-biological flow system using supported TiO₂ and fixed bacteria for the mineralization of isoproturon. *Applied Catalysis. B*. 36, 131–144.
- Pecchi G., Reyes P., Sanhueza P., Villaseñor J. (2001). Photocatalytic Degradation of pentachlorophenol on TiO₂ sol-gel catalysts. *Chemosphere*. 43, 141-146.
- Peñuela G., Barceló D. (1996). Comparative degradation kinetics of alachlor in water by photocatalysis with FeCl₃, TiO₂ and photolysis, studied by solid phase disk extraction followed by gas chromatographic techniques. *Journal of Chromatography A*. 754, 187-195.
- Peñuela G., Barceló D. (1997). Comparative degradations kinetics of chlorpyrifos in water by photocatalysis with FeCl₃, TiO₂ and photolysis using solid-phase disk extraction followed by gas chromatographic techniques. *Toxicological and Environmental Chemistry*. 62, 135-147.
- Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M.A., Giménez J., Esplugas S. (2004). Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 47, 219–256.
- Peyton G., Glaze W. (1988). Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation 3. Photolysis of aqueous ozone. *Environmental Science and Technology*. 22, 761–767.

- Pignatello J.J. (1992). Dark and photoassisted Fe^{3+} catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*. 26, 944-951.
- Pignatello J.J., Sun Y.J. (1995). Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction. *Water Research*. 29, 8, 1837-1844.
- Popiel S., Nalepa T., Dzierzak D, Stankiewicz R., Witkiewicz R. (2009). Rate of dibutylsulfide decomposition by ozonation and the $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ advanced oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*. 164, 1364–1371.
- Primo O., Rivero M., Ortiz I. (2008). Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*. 153, 834–842.
- Pugliese P., Moltó J.C., Damiana P., Marín R., Cossignania L., Mañes J. (2004). Gas chromatographic evaluation of pesticide residue contents in nectarines after non-toxic washing treatments. *Journal of Chromatography A*. 1050, 185–191.
- Rainwater T.R., Wu T.H., Finger A.G., Cañas J.E., Yu L., Reynolds K.D., Coimbatore G., Barr B., Platt S.G, Cobb G.P., Anderson T.A., McMurry S.T. (2007). Metals and organochlorine pesticides in caudal scutes of crocodiles from Belize and Costa Rica. *Science of the Total Environment*. 373, 146–156.
- Randhawa A. M., Anjum F.M., Ahmed A., Saqib S. (2007). Field incurred chlorpyrifos and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol residues in fresh and processed vegetables. *Food Chemistry*. 103, 1016–1023.
- Rao Y.F., Chu W. (2009). A new approach to quantify the degradation kinetics of linuron with UV, ozonation and UV/O₃ processes. *Chemosphere*. 74, 1444–1449.
- Rao Y.F., Chu W. (2010). Degradation of linuron by UV, ozonation, and UV/O₃ processes—Effect of anions and reaction mechanism. *Journal of Hazardous Materials*. 180, 514–523.

- Raposo J.L. Jr., Ré-Poppi N. (2007). Determination of organochlorine pesticides in ground water samples using solid-phase microextraction by gas chromatography-electron capture detection. *Talanta*. 72, 1833–1841.
- Rivas F., Beltrán F, Frades J., Buxeda P. (2001). Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. *Water Research*. 35, 2, 387-396.
- Rodríguez V.F. (2003). Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización. Editorial Díaz de Santos S.A. Madrid, España.
- Rodríguez V.F., Ibeas R.M., Pérez S.A., Orozco B.C., González D.N., González D.N. (2001). Estudio de la formación de subproductos minoritarios de la desinfección con cloro. *Tecnología del agua*. Año XXI, 191, 20-26.
- Rosenfeld E.J., Linden K.G., Canonica S., Von Gunten U. (2006). Comparison of the efficiency of OH• radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. *Water Research*. 40, 3695–3704.
- Ruppert G., Bauer G., Heisler G.J. (1993). The photo-Fenton reaction-an effective photochemical wastewater treatment process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 73, 1, 75-78.
- Safarzadeh-Amiri A. (2001). O₃/H₂O₂ Treatment of methyl-*tert*-butyl ether (MTBE) in contaminated waters. *Water Research*. 35, 15, 3706–3714.
- Sarasa Alonso J. (1997). Caracterización y oxidación de aguas residuales de síntesis de colorantes azoicos. *Tesis Doctoral*. Universidad de Zaragoza.
- Saritha P., Aparna C., Himabindu V., Anjaneyulu Y. (2007). Comparison of various advanced oxidation processes for the

- degradation of 4-chloro-2-nitrophenol. *Journal of Hazardous Materials*. 149, 609–614.
- Selli E., Bianchi C.L, Pirola C, Cappelletti G., Ragaini V. (2008). Efficiency of 1,4-dichlorobenzene degradation in water under photolysis, photocatalysis on TiO₂ and sonolysis. *Journal of Hazardous Materials*. 153, 1136–1141.
 - Shu H., Chang M. (2005) Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes. *Dyes and Pigments*. 65, 25-31
 - Simon D., Helliwell S., Robards K. (1998). Analytical chemistry of chlorpyrifos and diuron in aquatic ecosystems. *Analytica Chimica Acta* 360, 1-16.
 - Singh B.K., Walker A., Wright D. (2006). Bioremedial potential of fenamiphos and chlorpyrifos degrading isolates: Influence of different environmental conditions. *Soil Biology & Biochemistry*. 38, 2682–2693.
 - Soliman K.M. (2001). Changes in concentration of pesticides residues in potatoes during washing and home preparation. *Food and chemical Toxicology*. 39, 887-891.
 - Soo Oh B., Jung Y., Oh J.Y., Yoo Y.S. Y. Kang J.W. (2006). Application of ozone, UV and ozone/UV processes to reduce diethyl phthalate and its estrogenic activity. *Science of the Total Environment*. 367, 681–693.
 - Sotelo J.L, Beltrán F.J., Benítez F.J., Beltrán-Heredia J. (1987). Ozone decomposition in water: kinetic study. *Industrial Engineering Chemist Research*. 26, 39–43.
 - Spongberg A.L. (2004). PCB concentrations in sediments from the Gulf of Nicoya estuary, Pacific coast of Costa Rica. *Revista de Biología Tropical*. 5, 11-22.
 - Staehelin J., Hoigné J. (1982). Decomposition of ozone in water rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*. 16, 676–681.

- Staehelin J., Buhler R.E, Hoigné J. (1984). Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. OH and HO₄ as chain intermediates. *Journal of Physical Chemistry*. 88, 5999-6004.
- Sun L., Lu H., Zhou J. (2008). Degradation of H-acid by combined photocatalysis and ozonation processes. *Dyes and Pigments*. 76, 604-609.
- Sun Y.J., Pignatello, J.J. (1992). Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of Fe(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral pH. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 40, 322-327.
- Sychev A.Y., Isak V.G. (1995). Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the oxidation of organic substrates. *Russian Chemical Reviews*. 64, 12, 1105-1129.
- Tang W.Z., Huang C.P. (1996). 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environmental Technology*. 17, 1371-1378.
- Teel A., Watts R.J. (2002). Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Material*. B94, 179-189
- Tegethoff K., Herbold B.A, Bomhard E.M. (2000). Investigations on the mutagenicity of 1,4-dichlorobenzene and its main metabolite 2,5-dichlorophenol in vivo and in vitro. *Mutation Research*. 470 161-167.
- Toor R., Mohseni M. (2007). UV-H₂O₂ based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water. *Chemosphere*. 66, 2087-2095.
- Turégano J.A., Bernad L.M., Campos C., Monné C. (1995). Atlas de radiación solar en Aragón. Diputación General de Aragón Departamento de Industria, Comercio y turismo.

- Ulmann's. *Encyclopedia of Industrial Chemistry* (1996). Advisory Board Editorial, Printed in Germany. Versión en CD.
- USEPA (1993). Perox-pure™ Chemical Oxidation Technology, Peroxidation Systems, Inc.: Applications Analysis Report. Office of Research and Development, SITE Program. Washington, DC. EPA/540/AR-93/501. July.
- USEPA (1997). Toxicological profile for chlorpyrifos. Department of Health and Human Services. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- USEPA (1998). Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes. Office of Research and Development Washington, D.C. EPA 625-R-98-1004.
- USEPA (1999). EPA Guidance Manual Alternative Disinfectants and Oxidants. Office of Water. EPA 815-R-99-014.
- USEPA (2006). National Recommended Criteria. Office of Science and Technology. (4304 T).
- Valls M., Bayona J.M., Albaigés J. (1990). Broad spectrum analysis of ionic and non-ionic organic contaminants in urban wastewaters and coastal receiving aquatic systems. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 39, 329-348.
- Vela Remacha E. (2005) "Estudios de subproductos de oxidación avanzada de compuestos organoclorados". *Proyecto Fin de Carrera. Ingeniería Química. Centro Politécnico Superior. Universidad de Zaragoza*.
- Verschueren K. (1983). Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. Chloriprifos. Second ed. Editorial Van Nostrand Reinhold Co. New York, NY 391.
- Vidal A. (1998). Developments in solar photocatalysis for water purification. *Chemosphere*. 36, 12, 2593-2606.

- Vidya Lakshmib C., Kumarb M., Khanna S. (2008). Biotransformation of chlorpyrifos and bioremediation of contaminated soil. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 62, 2, 204–209.
- Wadley S., Waite T.D. (2004). Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. Fenton Process. Editorial Simon Parson IWA. 111-136.
- Wang Y., Hong, C.S. (1999). Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO₂ suspensions. *Water Research*. 33, 2031–2036.
- Wang Q., Lemley A.T. (2001). Kinetic model and optimisation of 2,4-D degradation by anodic Fenton treatment. *Environmental Science and Technology*. 35, 4509-4519.
- Wang K., Guo J., Yang M., Junji H., Deng R. (2009). Decomposition of two haloacetic acids in water using UV radiation, ozone and advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*. 162, 1243–1248.
- Watts R.J., Bottenberg B.C., Hess T., Jensen M., Teel A. (1999). Role of reductants in the enhanced desorption and transformation of chloroaliphatic compound by Modified Fenton's Reactions. *Environmental Science and Technology*. 33, 3434-3437.
- Watts R.J., Sarasa J., Loge F., Teel A. (2005) Oxidative and reductive Pathways in Manganese-Catalyzed Fenton's Reactions. *Journal of Environmental Engineering*. 131, 1, 158-164.
- Watts R.J., Teel A. (2005). Chemistry of Modified Fenton's Reagent (Catalyzed H₂O₂ Propagations-CHP) for In Situ Soil and Groundwater Remediation. *Journal of Environmental Engineering*. 131, 4, 612-622.
- Weber J., Kurkova R, Jana Klánova J., Klán P., Halsall C. (2009). Photolytic degradation of methyl-parathion and fenitrothion in ice

- and water: Implications for cold environments. *Environmental Pollution*. 157, 3308-3313.
- Wei L., Shifu C., Wei Z., Sujuan Z. (2009). Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase. *Journal of Hazardous Materials*. 164, 154–160.
 - Wong C., Chu W. (2003). The direct photolysis and photocatalytic degradation of lachor at different TiO₂ and UV sources. *Chemosphere*. 50, 981-987.
 - World Bank Group, Environment Department. (1998). Pollution Prevention and Abatement: Fruit and Vegetable Processing. Technical Background Document.
 - Wu T.H., Rainwater T.R., Platt S.G., McMurry S.T., Anderson T.A. (2000) Organochlorine contaminants in Morelet's crocodile eggs from Belize. *Chemosphere*. 40, 671–8.
 - Wu J., Muruganandham M., Chen S.H. (2007). Degradation of DMSO by ozone-based advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*. 149, 218–225.
 - Wu R., Chena C., Chen M., Lu C. (2009). Titanium dioxide-mediated heterogeneous photocatalytic degradation of terbufos: Parameter study and reaction pathways. *Journal of Hazardous Materials*. 162, 945–953.
 - Wu Y., Zhao C., Wang Q, Ding Ke. (2006). Integrated effects of selected ions on 2,4,6-trinitrotoluene-removal by O₃/H₂O₂. *Journal of Hazardous Materials*. B132, 232–236
 - www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs84.html. Página principal de la *Agency for toxic Substances and Disease Registry*. Consultada por última vez en Febrero de 2010.
 - www.bch.hn. Página principal del Banco Central de Honduras. Consultada por última vez en Junio de 2009.

- Xu B., Chen Z., Qi F., Ma J., Wua F. (2010). Comparison of N-nitrosodiethylamine degradation in water by UV irradiation and UV/O₃: Efficiency, product and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*. 179, 976–982.
- Yao C.C., Haag W.R. (1991). Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants. *Water Research*. 25, 761–773.
- Yazgan M., Kinaci C. (2003). β -Endosulfan removal from water by ozone oxidation. *Water Science and Technology*. 48, 11-12, 511-517.
- Zaleska A., Hupka J., Wiergowski M., Biziuk, M. (2000). Photocatalytic degradation of lindane, p,p'-DDT and methoxychlor in an aqueous environment. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*. 135, 213–220.
- Zhang H., Choi H.J., Huang C. (2005). Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*. B125, 166–174.
- Zheng H., Pan Y., Xiang X. (2007). Oxidation of acidic dye Eosin Y by the solar photo-Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials*. 141, 457–464.
- Zhou H., Smith D.W. (2002). Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Engineering Science*. 1, 247-264.
- Ziagova M., Liakopoulou-Kyriakides (2007). Comparison of cometabolic degradation of 1,2-dichlorobenzene by *Pseudomonas* sp. and *Staphylococcus xylosus*. *Enzyme and Microbial Technology*. 40, 1244–1250.

ANEXOS

ANEXO I

**LEGISLACIÓN DE HONDURAS “NORMAS
TÉCNICAS DE LAS DESCARGAS DE AGUAS
RESIDUALES A CUERPOS RECEPTORES Y
ALCANTARILLADO SANITARIO”**

**NORMAS TÉCNICAS DE LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES A CUERPOS RECEPTORES Y
ALCANTARILLADO SANITARIO**

2

**NORMAS TÉCNICAS DE LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES A CUERPOS RECEPTORES
Y ALCANTARILLADO SANITARIO**

SECRETARÍA DE SALUD

ACUERDO No.058

Tegucigalpa, M.D.C., 9 de Abril de 1996

Vigente desde el 13 de Diciembre de 1997.

EL PRESIDENTE CONSTITUCIONAL DE LA REPÚBLICA

CONSIDERANDO: Qué corresponde al Estado conservar el medio ambiente adecuado para proteger la salud de las personas.

CONSIDERANDO: Que es atribución del Poder Ejecutivo adoptar las medidas de promoción, prevención y rehabilitación de la salud de los habitantes.

CONSIDERANDO: Que la protección de los recursos naturales y en especial la preservación del recurso hídrico, es uno de los principales objetivos del Estado, para asegurar la salud y mejorar la calidad de vida de la población.

CONSIDERANDO: Que la contaminación del agua, es uno de los problemas que causa mayor impacto negativo a la salud de la población y el ambiente, por lo que resulta prioritario adoptar medidas para el control de la contaminación generada por las descargas de aguas residuales en los cuerpos receptores.

CONSIDERANDO: Que la contaminación de los cuerpos receptores favorece la proliferación de enfermedades de origen hídrico y reduce el número de fuentes disponibles para el abastecimiento de agua para consumo humano necesarias para la presente y futura generación.

CONSIDERANDO: Que es necesario establecer las normas que regulen las descargas residuales especialmente a cuerpos receptores y alcantarillados sanitarios.

CONSIDERANDO: Que el Comité Técnico Nacional para la calidad de agua elaboró dichas Normas Técnicas.

POR TANTO: En uso de las facultades de que está investido y en la aplicación de los Artículos 145, 245 Numerales 11 y 29 y 248 de la Constitución de la República.

ACUERDA

Emitir las siguientes:

**NORMAS TÉCNICAS DE LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES A CUERPOS RECEPTORES Y
ALCANTARILLADO SANITARIO.**

**CAPITULO I
OBJETIVOS**

Artículo 1. Las presentes normas tienen por objeto:

- a. Regular las descargas de aguas residuales a los cuerpos receptores y alcantarillado sanitario.

NORMAS TÉCNICAS DE LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES A CUERPOS RECEPTORES Y ALCANTARILLADO SANITARIO

- b. Fomentar la creación de programas de minimización de desechos, la instalación de sistemas de tratamiento y disposición de aguas residuales, para reducir la producción y concentración de los contaminantes descargados al ambiente.

CAPÍTULO II COMPETENCIA

Artículo 2. Su aplicación será competencia de la Secretaría de Estado en el Despacho de Salud Pública, de la Secretaría de Estado en el Despacho de Ambiente y la Secretaría de Estado en los Despachos de Gobernación y Justicia.

CAPÍTULO III CAMPO DE APLICACIÓN

Artículo 3. Las presentes normas son de OBSERVANCIA OBLIGATORIA en TODO EL TERRITORIO NACIONAL de la REPÚBLICA DE HONDURAS.

Artículo 4. Toda persona natural o jurídica, pública o privada que realice actividades que generen descargas deberán cumplir las disposiciones descritas en las normas. Cuando las descargas no cumplen las normas deberán incorporarse las medidas correctivas que sean necesarias, en un plazo no mayor de 18 meses, a partir de la vigencia del presente Acuerdo.

CAPITULO IV DEFINICIONES

Artículo 5. Para efectos de aplicación de las presentes normas se establecen las siguientes definiciones:

Aguas Lluvias: Son aquellas que se producen como consecuencia del ciclo hidrológico.

Aguas Residuales: Son los líquidos de composición variada provenientes de usos domésticos, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarios, minería o de otra índole.

Aguas Residuales Crudas: Aguas residuales sin tratamiento.

Aguas Residuales Tratadas: Aguas residuales que provienen de instalaciones o plantas de tratamiento.

Alcantarillado Sanitario: Es el conjunto de obras, instalaciones o servicios que tienen por objeto la evacuación y disposición final de la aguas residuales.

Ambiente: Es el conjunto formado por recursos naturales, culturales, el espacio rural y urbano que puede verse alterado por agentes físicos, químicos o biológicos o por otros factores debido a causas naturales o actividades humanas.

APHA: Es h “American Public Health Association” de los Estados Unidos de Norteamérica.

AWWA: es la “American Water Works Association” de los Estados Unidos de Norteamérica.

Caracterización de Agua Residual: Es la determinación precisa de su calidad físico-química y bacteriológica.

Concentración: Es la masa, volumen o número de moles de soluto presente, en proporción a la cantidad de disolvente.

Concentración Máxima Permisible: Es la concentración permitida en la descarga a un cuerpo receptor o en el alcantarillado sanitario.

NORMAS TÉCNICAS DE LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES A CUERPOS RECEPTORES Y ALCANTARILLADO SANITARIO

Contaminación: Toda alteración o modificación del ambiente que pueda perjudicar la salud humana, atentar contra los recursos naturales o afectar los recursos en general de la nación.

Cuerpo Receptor: Es una masa de agua estática o en movimiento tales como: Ríos, lagos, lagunas, fuentes, acuíferos, mares, embalses y suelo que pueda recibir directa o indirectamente la descarga de aguas residuales.

DBO: Demanda Bioquímica de Oxígeno: Es la medida de oxígeno disuelto, usado por los microorganismos en la oxidación bioquímica de la materia orgánica biodegradable.

Descarga: Acción de verter aguas residuales crudas o tratadas a un cuerpo receptor o en el alcantarillado sanitario.

DQO: Demanda Química de Oxígeno: Es la cantidad de oxígeno equivalente a la materia orgánica que puede ser oxidado en un medio ácido a través de un oxidante fuerte.

Entidades Reguladoras: Secretaría de Estado en el Despacho de Salud Pública, Secretaría de Estado en el Despacho del Ambiente, Secretaría de Estado en el Despacho de Gobernación y Justicia.

Laboratorio Autorizado: Es el laboratorio que ha obtenido Licencia de la Secretaría de Estado en el Despacho de Salud Pública, para efectuar análisis de agua.

Organismo Operador: Institución, empresa o entidad en general directamente encargada de la operación, mantenimiento y administración de sistemas alcantarillado sanitario.

Parámetro: Elemento, compuesto o característica que mediante análisis se determina su valor y sirve para mostrar la composición de una descarga.

Sólidos Sedimentables: Es el volumen que ocupan las partículas sólidas contenidas en un volumen definido de agua, decantadas en un tiempo determinado. Se mide en mililitros por litro.

Sólidos Suspendidos: Es el peso de las partículas sólidas suspendidas en un volumen de agua, retenidas en papel filtro.

Sustancias Biocidas: Sustancias activas contra los desarrollos de algas, hongos, bacterias, insectos, e incluso moluscos. Entre ellos están los plaguicidas, funguicidas, insecticidas, bactericidas, etc.

Sustancias Nocivas: Sustancias que afectan a los seres vivos, y pueden ser elementos o compuestos orgánicos e inorgánicos.

Sustancias Reactivas: Son las sustancias que solas o mezcladas reaccionan produciendo compuestos, gases o vapores peligrosos.

Usuario: Es toda persona natural o jurídica, pública o privada que descarga o descargará en un cuerpo receptor o en el alcantarillado sanitario.

WEF: Es la "Water Environment Federation" de los Estados Unidos de Norteamérica.

CAPÍTULO V ESPECIFICACIONES

Artículo 6. Cada descarga a un cuerpo receptor en forma directa o indirecta deberá cumplir con las características físicas, químicas y bacteriológicas generales cuyos rangos y concentraciones máximas permisibles, se especifican en la Tabla #1.

NORMAS TÉCNICAS DE LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES A CUERPOS RECEPTORES Y ALCANTARILLADO SANITARIO

Tabla #1

Normas de Calidad para Descarga de Aguas Residuales en Cuerpos Receptores

GRUPO A

PARÁMETRO	VALOR PERMISIBLE
Temperatura	<25.00 Grados Centígrados
Color	<200.00 uc
PH	6.00 a 9.00
Volumen Descargado	<10% del caudal o volumen promedio del cuerpo receptor

GRUPO B

PARÁMETRO	CONCENTRACIÓN MÁXIMA PERMISIBLE
Sólidos Sedimentales (S.Sed)	1.00 ml/l/h
Sólidos Suspendidos (S.sus)	100.00 mg/l
Material Flotante y Espuma	AUSENTE

GRUPO C

PARÁMETRO	CONCENTRACIÓN MÁXIMA PERMISIBLE
DBO	50 mg/l
DQO	200.00 mg/l
Grasas y Aceites	10.00 mg/l

GRUPO D

PARÁMETRO	CONCENTRACIÓN MÁXIMA PERMISIBLE
Nitrógeno Total Kjeldahl	30.00 mg/l
Nitrógeno Amoniacal	20.00 mg/l
Fósforo Total	5.00 mg/l
Sulfuros	0.25 mg/l
Sulfatos	400.00 mg/l
Aluminio	2.00 mg/l
Bario	5.00 mg/l
Hierro	1.00 mg/l
Manganeso	2.00 mg/l
Zinc	2.00 Mg/l
Cobre	0.50 mg/l
Estaño	2.00 mg/l
Níquel	2.00 mg/l
Plata	0.10 mg/l
Plomo	0.50 mg/l
Mercurio	0.01 mg/l
Cadmio	0.05 mg/l
Cromo Total	1.00 mg/l
Cromo Hexavalente	0.10 mg/l
Cobalto	0.50 mg/l
Arsénico	0.10 mg/l
Cianuro	0.50 mg/l
Fluoruros	10.00 mg/l
Selenio	0.20 mg/l

GRUPO E

PARÁMETRO	CONCENTRACIÓN MÁXIMA PERMISIBLE
Bifenilos Políclorados	AUSENTE
Tricloroetileno	0.30 mg/l
Tetracloroetano	0.10 mg/l
Tetracloruro de Carbono	1.00 mg/l
Dicloroetileno	1.00 mg/l
Cloroformo	0.03 mg/l
Sulfuro de Carbono	1.00 mg/l
Pesticidas Órgano Clorados	0.05 mg/l
Pesticidas Órgano Fosforados	0.10 mg/l
Hidrocarburos	0.50 mg/l
Fenoles	0.50 mg/l
Detergentes	2.00 mg/l

GRUPO F

NORMAS TÉCNICAS DE LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES A CUERPOS RECEPTORES Y ALCANTARILLADO SANITARIO

PARÁMETRO	CONCENTRACIÓN MÁXIMA PERMISIBLE
Coliforme Fecal	5000/100 ml

GRUPO G

PARÁMETRO	CONCENTRACIÓN MÁXIMA PERMISIBLE
Isótopos Radioactivos	AUSENTE

Artículo 7. se prohíbe la utilización de aguas superficiales y/o subterráneas, de las redes públicas y aguas lluvias con el propósito de diluir la descarga al cuerpo receptor.

Artículo 8. Cuando los usuarios, aún cumpliendo con las normas de descarga produzcan concentraciones en el cuerpo receptor que excedan los criterios de calidad para uso asignado, las Entidades Reguladoras podrán exigirles valores más restrictivos en la descarga.

Artículo 9. Los parámetros de calidad de la descargas al alcantarillado sanitario no deberán ser mayores que las concentraciones máximas permisibles, que se especifican en la Tabla #2.

Tabla #2

Normas de Calidad para Descargas de Aguas Residuales en el Alcantarillado Sanitario

GRUPO A

PARÁMETRO	CONCENTRACIÓN MÁXIMA PERMISIBLE
pH (Potencia Hidrógeno)	5.00 a 9.00
Temperatura	< 40.00 °C

GRUPO B

PARÁMETRO	CONCENTRACIÓN MÁXIMA PERMISIBLE
Mercurio	0.05 mg/l
Arsénico	0.10 mg/l
Cadmio	0.10 mg/l
Cromo Hexavalente	0.50 mg/l
Cromo Total	1.00 mg/l
Cianuro	0.50 mg/l
Cobre	1.00 mg/l
Plomo	0.50 mg/l
Níquel	2.00 mg/l
Zinc	2.00 mg/l
Plata	0.20 mg/l
Selenio	0.50 mg/l
Sulfato	400.00 mg/l
Fluoruros	10.00 mg/l

GRUPO C

PARÁMETRO	CONCENTRACIÓN MÁXIMA PERMISIBLE
Fenoles	5.00 mg/l
Detergentes	10.00 mg/l
Hidrocarburos	Ausente
Sustancias Biocidas	Ausente
Sustancias Radioactivas	Ausente
Pesticidas Organoclorados	Ausente
Pesticidas Orgafosforados	Ausente

Artículo 10. Cada organismo operador del alcantarillado sanitario y/o planta de tratamiento definirá los valores de parámetros no incluido en la Tabla #2 como ser: DBO, DQO, GRASAS Y ACEITES y VOLUMEN MÁXIMO DE DESCARGA entre otros, para que la descarga final al cuerpo receptor cumpla con lo establecido en la Tabla #1.

Artículo 11. No serán descargados al alcantarillado sanitarios los desechos que contengan gasolina, benceno, nafta, aceite, combustible u otro hidrocarburo, así como sustancias biocidas, radioactivas y otras sustancias nocivas, que constituyan un riesgo a la salud humana o que puedan dañar al alcantarillado o intervenir en los procesos de la planta de tratamiento.

NORMAS TÉCNICAS DE LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES A CUERPOS RECEPTORES Y ALCANTARILLADO SANITARIO

Artículo 12. No serán descargados al alcantarillado sanitario las sustancias reactivas que puedan resultar en el escape de vapores o gases tóxicos en una cantidad que sola o en conjunto con otras descargas podrían causar problema a la salud y seguridad a los trabajadores o un daño al sistema.

Artículo 13. No serán descargados al alcantarillado sanitario sangre, carne, huesos u otros similares, ya sean forma líquida o sólida.

Artículo 14. Se prohíbe la utilización de aguas superficiales y/o subterráneas, de las redes públicas y aguas lluvias con el propósito de diluir la descarga al alcantarillado sanitario.

Artículo 15. Los usuarios que descargan al alcantarillado sanitario serán responsables de los deterioros ocasionados al sistema.

CAPÍTULO VI MUESTREO

Artículo 16. La toma, almacenamiento, transporte y la preservación de muestras deberá hacerse en base a las regulaciones de la Secretaría de Estado en el Despacho de Salud Pública, y a falta de éstas, según lo establecido en los métodos estándar para el examen de Agua y Aguas servidas preparadas por la APHA, AWWA y WEF de los Estados Unidos de Norteamérica, última versión. Las muestras de agua que sirvan para determinar la calidad de la descarga o para verificar el cumplimiento de las normas mismas, deberán ser tomadas en los puntos y analizados según los parámetros especificados por las Entidades Reguladoras, de manera que sean representativas.

CAPÍTULO VII MÉTODO DE ANÁLISIS

Artículo 17. Con el propósito que los resultados sean repetitivos y comparables, los análisis de Aguas Residuales para la determinación de los diferentes parámetros se realizarán en los laboratorios autorizados por la Secretaría de Estado en los Despacho de Salud Pública y de acuerdo con la metodologías estandarizadas descritas en la Tabla #3.

TABLA #3 (REFERENCIAS)

PARÁMETRO	MÉTODO ANALÍTICO
Ph	Potenciométrico
Temperatura	Visual con termómetro
Sólidos Sedimentables	Cono Imhoff
Sólidos en Agua	Gravimétrico
Color	Espectrofotométrico *
Materia Flotante	Visual con Malla Específica

PARÁMETRO	MÉTODO ANALÍTICO
Grasas y Aceites	Partición Gravimétrico *

PARÁMETRO	MÉTODO ANALÍTICO
Grasas y Aceites	Método Extracción Soxhlet
DBO	Análisis a 5 días a 20 °C
DQO	Reflujo cerrado por Colorimetría * Reflujo cerrado por valoración Tritrimétrica
Nitrógeno (K)	Kjeldahl
Nitrógeno Amoniacal	Kjeldahl * Nesslerización
Fósforo Total	Colorimétrico de Azul de Molibdeno o Cloruro Estaño
Sulfuros	Colorimétrico de Azul de Metileno * Iodimétrico (Tritrimétrico)

NORMAS TÉCNICAS DE LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES A CUERPOS RECEPTORES Y ALCANTARILLADO SANITARIO

Sulfatos	Turbidimétrico * Gravimétrico con cloruro de bario
Bifenilos Policlorados	Extracción Líquido Cromatografía de Gas *
Pesticidas Órgano Clorados	Cromatografía de Gas
Pesticidas Órgano Fosforados	Cromatografía de Gas
Cloroformo	Cromatografía de Gas
Fenoles	Espectrofotométrico Bipirina de la 4-amino Antipirina* Colormétrico de Azul metileno

* DEBE SER EL MÉTODO PREFERIBLEMENTE USADO.

PARÁMETRO	MÉTODO ANALÍTICO
Fenoles	Espectrofotométrico Bipirina de la 4-amino Antipirina * Colorimétrico de Azul metileno
Determinación de Detergente	Colorimétrico de azul de metileno

PARÁMETRO	MÉTODO ANALÍTICO
Metales:	Espectrofotométrico de Absorción Atómica *
Cobre:	Colorimétrico de Neocupreina
Níquel	Colorimétrico de la Dimetilgloximia
Plomo:	Colorimétrico de la Ditizona
Mercurio:	Colorimétrico de la Ditizona
Cadmio:	Colorimétrico de la Ditizona
Cromo Total:	Colorimétrico de la Ditizona
Cromo Hexavalente:	Colorimétrico de la Difetil Carbazida
Arsénico:	Espectrofotométrico de Absorción Atómica
Cianuro:	Colorimétrico y Titulométrico
Zinc:	Colorimétrico: Ditizona I, Ditizona II
Fluoruros:	Colorimetro del SPADNS
Selenio	Colorimétrico de la 3,3,3 Diamino Benecidina
Coliforme Fecales:	Tubos Múltiples * Membrana Filtrante a 44.5 °C
Isótopos Radiactivos:	Radio Chemical Métodos

* DEBE SER EL MÉTODO PREFERIBLEMENTE USADO.

Artículo 18. Estas metodologías serán actualizadas por lo menos cada cinco (5) años por la Secretaría de Estado en el Despacho de Salud Pública, si así lo considera conveniente.

**CAPITULO VIII
VIGILANCIA Y CONTROL**

Artículo 19. La Secretaría de Estado en el Despacho de Salud Pública ejercerá la vigilancia e indicará las medidas correctivas y de prevención para dar cumplimiento a las disposiciones de estas Normas y sus respectivos reglamentos. El organismo citado podrá solicitar la colaboración de otras entidades públicas y privadas para ejercer eficazmente la vigilancia. El control de proceso para cumplir con la Normativa será deber y atribución de los usuarios naturales o jurídicos que realicen acciones que contaminen los cuerpos receptores y en general al medio ambiente.

SANCIONES

Artículo 20. Según lo dispuesto en la Ley General del Ambiente, las Municipalidades del País previo informe técnico de la Secretaría del Estado en el Despacho de Salud Pública o la Secretaría de Estado en el Despacho del Ambiente, podrán establecer e imponer sanciones a las infracciones que se produzcan en contravención con estas Normas, sin perjuicio de la aplicación de sanciones establecidas en otras leyes y reglamentos, evitándose en todo caso la duplicación de sanciones por la misma infracción.

**NORMAS TÉCNICAS DE LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES A CUERPOS RECEPTORES Y
ALCANTARILLADO SANITARIO**

**CAPÍTULO X
VIGENCIA**

Artículo 21. La presente Norma Oficial entrará en vigencia, desde la fecha de su publicación en el Diario Oficial "LA GACETA".

COMUNÍQUESE

Carlos Roberto Reina
Presidente de la República

El Secretario de Estado en el
Despacho de Salud Pública
Enrique Samayoa M."

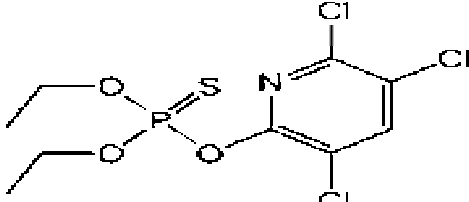
ANEXO II.
CARACTERÍSTICAS DEL CLORPIRIFOS

Anexo II. Características del clorpirifos

A.II.1. Definición y usos

El clorpirifos es un insecticida organofosforado que toma diversos nombres comerciales, de fórmula $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$, y cuyo nombre químico es O,O-dietil-O-(3,5,6-tricloro-2-piridil-fosforotionato) (tabla A.II.1). Es un sólido blanco, prácticamente insoluble y estable en el agua y fue descubierto como plaguicida en 1965 (Simon et al., 1998).

Tabla A.II.1. Identificación química del clorpirifos (Merck, 1989; USEPA, 1997; <http://www.chemfinder.com>, 2009)

Nombre químico	O,O-dietil-O-(3,5,6-tricloro-2-piridil-fosforotionato)
Nombre de marcas registradas	Dowco 179; ENT 27311; Dursban; Pirinex; DMS-0971
Formula química	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$
Estructura molecular	
Números de identificación	Número CAS: 2921-88-2 NIOSH RTECS: TF6300000 Residuo peligroso EPA: 059101

Se utiliza para combatir mosquitos y moscas en algunos cultivos mediante rociado sobre el suelo o follaje, y también se aplica para eliminar mosquitos y larvas acuáticas en hogares. También sirve para prevenir los ectoparásitos del cordero y otros animales. El clorpirifos también se aplica en actividades urbanas y tiene un uso mayoritario en la agricultura en Estados Unidos. Es uno de los plaguicidas más utilizados en este país y representa el 11% de los pesticidas utilizados (Banks et al., 2005; Vidya et al., 2008). Esto es debido a que los insecticidas organofosforados del tipo éster y tioéster de los ácidos fosfóricos y tiosfosfóricos se utilizan

ampliamente alrededor del mundo ya que en muchos casos han reemplazado el uso de los insecticidas organoclorados, mucho más tóxicos y persistentes.

A.II.2. Propiedades físico-químicas

En la tabla A.II.2 se presentan las principales características físico-químicas del clorpirifos (Verschueren, 1983; Merck, 1989; USEPA, 1997; <http://www.chemfinder.com>, 2009):

Tabla A.II.2. Características físico-químicas del clorpirifos

Peso Molecular	350,57
Color	Cristales granulares blancos Cristales incoloros
Estado físico	Sólido cristalino
Punto de fusión	41-42 °C
Punto de ebullición	Se descompone a 160 °C
Densidad a 43,5 °C	1,398 g/cm ³
Olor	Ligeramente a mercaptano
Solubilidad en agua	20°C: 0,7 mg/L 25°C: 2 mg/L
Solubilidad en disolventes orgánicos	79% w/w en isooctano 43% w/w en metanol rápidamente soluble en otros compuestos orgánicos
Coefficientes de partición	Log K _{OW} : 4,82 Log K _{OC} : 3,73
Presión de vapor	20°C: 1,87 x 10 ⁻⁵ mm Hg 25°C: 1,87 x 10 ⁻⁵ mm Hg
Constante de la ley de Henry	1,23 x 10 ⁻⁵ atm m ³ /mol

A.II.3. Persistencia y degradación

La vida media del clorpirifos depende mucho del pH del agua en que se encuentra y puede ser desde pocas horas a 210 días (Liu et al., 2001). En la tabla A.II.3 se presentan los valores de vida media calculados por Simon et al., (1998) en función del pH y la temperatura. Como se puede observar, la vida media disminuye cuando aumenta el pH. En agua destilada y a pHs extremos, la vida media a 25°C del clorpirifos es de 89,14 días a pH = 1 y de 0,01 días a pH = 12,9 (USEPA, 1997). En el caso del suelo, puede permanecer entre 60 y 120 días (Singh et al., 2006).

Tabla A.II.3. Vida media del clorpirifos en agua a distintos pHs y temperaturas (Simon et al., 1998)

pH	Temperatura	Vida media del clorpirifos
4,5	25 °C	11 semanas
6	25 °C	7 semanas
7	15 °C	100 días
8	25 °C	2,7 semanas
8,5	25 °C	4,8 días
8,5	4 °C	27 días

El clorpirifos es moderadamente persistente en el ambiente y su homólogo metilado es menos tóxico para los mamíferos y más eficaz contra los mosquitos adultos, pero menos eficaz que el clorpirifos contra las larvas (<http://www.fao.org>, 2010).

El clorpirifos, al poseer tres enlaces del tipo éster (dos enlaces éster alquil terciario y un enlace éster alquil fosfato) puede sufrir reacciones de hidrólisis con facilidad (Liu et al., 2001). La hidrólisis se acelera en condiciones alcalinas y en presencia de un metal como el cobre II. Además, cuando se expone a la luz ultravioleta o luz solar experimenta fotólisis en el agua formándose el compuesto 3,5,6-tricloropiridin-2-ol (TCP) y en suelo se forma el subproducto 3,5,6 triclora-2-metoxipiridina (Simon et al., 1998).

La degradación también puede ser biológica, ya que puede degradarse por enterobacterias sp. (Singh et al., 2006) y aerobacterias (Vidya et al., 2008).

A.II.4. Toxicología

El clorpirifos puede entrar en el cuerpo por la boca, los pulmones y la piel. Al ser bebido o ingerido, pasa de los intestinos al torrente sanguíneo, el cual lo distribuye al resto del cuerpo. El clorpirifos también puede entrar en el organismo por los pulmones al respirar productos o polvo que lo contiene; cuando entra de esta manera, pasa a la sangre. También puede penetrar por la piel, pero la exposición a niveles perjudiciales de clorpirifos por este medio es menor que por la vía oral, debido a que la cantidad que entra por la piel suele ser pequeña (menos del 3%).

La exposición cutánea representa un mayor riesgo para la salud de los bebés que la de los adultos debido a la textura de su piel y debido a que éstos, al gatear o acostarse en áreas que hayan sido rociadas con esta sustancia, exponen una mayor cantidad de piel al clorpirifos. Los bebés que gatean en áreas que hayan sido recientemente fumigadas con clorpirifos pueden también estar expuestos a mayores cantidades de esta sustancia por la inhalación de sus vapores. Dependiendo de la cantidad y duración de la exposición, respirar o ingerir clorpirifos puede producir una variedad de efectos sobre el sistema nervioso, desde dolores de cabeza, visión borrosa, y salivación hasta convulsiones, coma y la muerte (http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs84.html).

La toxicidad del clorpirifos y su análogo el clorpirifos-oxon es probablemente debida a que éstos inhiben varias enzimas como por ejemplo la colinesterasa, carboxilasa, acetilcolinesterasa y la fosforilasa oxidativa (<http://www.epa.gov/waterscience/criteria/library/ambientwqc/chlorpyrifos86.pdf>).