



FACULTAD DE INGENIERÍA Y CIENCIAS HÍDRICAS
UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
SANTA FE ARGENTINA

GESTIÓN DE ENVASES DE AGROQUÍMICOS

DESCONTAMINACIÓN DE EFLUENTES

PROVENIENTES DE PLANTAS DE RECICLADO DE

ENVASES QUE CONTIENEN GLIFOSATO CON LA

TECNOLOGÍA AVANZADA DE OXIDACIÓN QUE

EMPLEA UV/H₂O₂

Ing. Eduardo Vidal

TESIS DE MAESTRÍA EN GESTIÓN AMBIENTAL

Abril 2014

DEDICATORIA

A quien se entregó sin nada a cambio.

A los que no necesitan un nombre para brindarse día a día,

pues de bien se alimentan.

Solo ellos mantienen encendidas las llamas de la utopía.

La mía también.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer:

A mi Director Dr. Cassano;

A mi amigo y Co-Director Tatín, por su paciencia, dedicación y su inquebrantable voluntad, aún en las condiciones más adversas;

Al Dr. Rafael Lajmanovich y a los integrantes del Laboratorio de Ecotoxicología, de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas de la UNL, quienes contribuyeron a este trabajo realizando ensayos de toxicidad.

A los miembros del Jurado, por su interés y disposición para participar en la evaluación de la presente Tesis;

A mis compañeros y colegas del grupo de fotorreactores de INTEC;

Al Conicet y la UNL, que me apoyaron en la concreción de este trabajo.

A mis hijas que supieron, sin saberlo, sostenerme;

Por último, y especialmente, a Cristina, mi Cristina, cuyas contribuciones no podría citarlas juntas en una página.

INDICE DEL TEXTO

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. La producción de alimentos.....	3
1.2. El uso de pesticidas	6
1.3. Pesticidas y medio ambiente.....	10
1.4. Los envases desechados de pesticidas.....	12
1.5. El reciclado del plástico proveniente de envases residuales de pesticidas	14
1.6. Tratamiento de los efluentes generados en el reciclado de envases de pesticidas	16
1.7. El glifosato y su tratamiento mediante el método UV/H ₂ O ₂	19
1.8. Objetivos de la tesis y metodología de trabajo	22
CAPÍTULO 2: GESTIÓN DE ENVASES CONTAMINADOS CON HERBICIDAS	27
2.1. Introducción	29
2.2. Marco Jurídico general	30
2.2.1. Convenio de Rotterdam	30
2.2.2. Convenio de Estocolmo	31
2.2.3. Convenio de Basilea	31
2.3. Normativa internacional específica.....	32
2.3.1. Código de Conducta Internacional para la Distribución y Uso de Pesticidas	32
2.3.2. Pautas para el manejo de envases vacíos de pesticidas.....	35
2.4. El proyecto de “Gestión de envases de agroquímicos y sus contenidos residuales para el área de influencia de departamento Castellano de la Provincia de Santa Fe”	39
2.5. Análisis de Proyecto.....	42

2.5.1. Diseño de envases	42
2.5.2. Clasificación del esquema de Gestión.....	43
2.5.3. Lavado de los envases	44
2.5.4. Clasificación de envases	45
2.5.5. Disposición de envases en el lugar de uso.....	45
2.5.6. Involucramiento institucional	46
2.5.7. Naturaleza y escala de aplicación del proyecto.....	47
2.5.8. Identificación de la cadena de distribución.....	48
2.5.9. Relevamiento del uso y manejo de envases.....	48
2.5.10. Etapas del proyecto.....	48
2.5.11. Sustento legal	51
2.5.12. Sustento económico.....	51
2.5.13. Administración.....	52
2.5.14. Logística.....	52
2.5.15. Información y comunicación	52
2.6. Diagrama de flujo de la planta de reciclado de envases.....	53
2.7. Recomendaciones/Conclusiones.....	59

CAPÍTULO 3: CINÉTICA DE LA DEGRADACIÓN DEL GLIFOSATO EN AGUA

.....	61
3.1. La degradación del glifosato	63
3.2. Esquema cinético	63
3.2.1. Expresión de las velocidades de reacción para el glifosato.....	67
3.2.2. Expresión de las velocidades de reacción para la isopropilamina	68
3.2.3. Expresión de las velocidades de reacción para la sal isopropilamínica del glifosato.....	69

3.3. Balance de materia en el reactor de laboratorio.....	70
3.4. Campo Radiante.....	71
3.5. Expresiones finales.....	75
3.6. Determinaciones experimentales	76
3.6.1. Sistema y condiciones experimentales.....	76
3.6.2. Condiciones experimentales óptimas para los ensayos de degradación de la isopropilamina	78
3.6.3. Procedimiento experimental.....	79
3.6.4. Técnicas analíticas	80
3.7. Resultados.....	83
3.7.1. Estimación de los parámetros cinéticos para el glifosato	83
3.7.2. Estimación de los parámetros cinéticos para la isopropilamina.....	87
3.7.3. Modelo cinético aplicado a un formulado comercial que contiene la sal isopropilamínica del glifosato.....	89
3.8. Discusión de resultados	95

CAPÍTULO 4: REACTOR ESCALA BANCO. EVALUACIÓN DE EFECTOS

TÓXICOS.....97

4.1. Fotorreactor escala banco	99
4.2. Balance de Materia.....	99
4.3. Transferencia de energía radiante. Campo radiante.....	103
4.4. Expresiones finales del modelo.....	106
4.5. Evaluación del proceso mediante indicadores de toxicidad	109
4.6. Procedimiento experimental de los ensayos de degradación.....	112
4.7. Ensayos de toxicidad.....	117
4.8. Resultados obtenidos en la degradación del glifosato.....	119

4.8.1. Evolución del glifosato y del peróxido de hidrógeno.....	119
4.8.2. Ajuste del modelo propuesto.....	119
4.9. Resultados de los ensayos de toxicidad	124
4.9.1. Resultado para <i>Vibrio fisheri</i>	124
4.9.2. Resultado para <i>Rinella arenarum</i>	125
4.10. Discusión de resultados	128
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS.....	131

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1. Área cultivada y producción total global de alimentos a nivel global entre los años 1961 y 2011 (FAOSTATS, 2013).....	3
Fig. 1.2. Rendimiento para el trigo (hg/ha) entre los años 1961 y 2011 a nivel global (FAOSTATS, 2013).....	5
Fig. 1.3. Estimación del uso de pesticidas en EEUU entre los años 1964 y 2007 (EPA, 2011).....	6
Fig. 1.4. Porcentaje de tierras cultivadas con organismo genéticamente modificados en distintos países (van Beuzekom y Arundel, 2009).....	8
Fig. 1.5. Evolución de las superficies cultivadas con OGM's a nivel global y en Argentina, entre los años 1996 y 2008 (Comisión Europea. Dirección General de Agricultura y Desarrollo Rural, ISAAA y van Beuzekom y Arundel, 2009).....	8
Fig. 1.6. Uso de diversos pesticidas convencionales en el mundo, estimaciones para el año 2005 (EPA, 2011).....	9
Fig. 1.7. Evolución del consumo de glifosato en Argentina (Binimelis, 2009; Casafe, 2013).....	9
Fig. 1.8. Envases residuales de pesticidas en una cava.....	13
Fig. 1.9. Rango de aplicación de diferentes tecnologías de oxidación (adaptado de Bacardit, 2007).....	17
Fig. 1.10. Estructura del glifosato.....	19
Fig. 1.11. Esquema de trabajo para la degradación del glifosato.....	24
Fig. 2.1. Actividades principales que componen el ciclo de vida de un pesticida (adaptado del Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente –PNUMA, 2013).....	33
Fig. 2.2. Jerarquía de instrumentos de gestión para envases de agroquímicos vacíos.....	36

Fig. 2.3. Ingresos y egresos de la planta de reciclado.....	53
Fig. 2.4 Diagrama de flujo de la planta de reciclado de bidones.....	58
Fig. 3.1. Esquema de la degradación del glifosato	64
Fig. 3.2. Estructuras del glifosato en función del pH.....	66
Fig. 3.3. Esquema del sistema de reacción de laboratorio	71
Fig. 3.4. Geometría para la definición de la intensidad en un medio	73
Fig. 3.5. Esquema del reactor y de las fuentes de radiación.....	74
Fig. 3.6. Reactor de laboratorio iluminado.....	77
Fig. 3.7: Conversión de G en función de la relación molar inicial P_0/Ga_0 . Concentración inicial de G = $2,9 \cdot 10^{-7}$ mol cm ⁻³ (50 mg _{e.a.} L ⁻¹); pH = 5.2; UV lamp: 40 W; tiempo de reacción= 5 h	79
Fig. 3.8 Ajuste del modelo cinético propuesto para el glifosato	85
Fig. 3.9 Ajuste del modelo cinético propuesto para el H ₂ O ₂	86
Fig. 3.10 Ajuste del modelo para la IPA	88
Fig. 3.11: Ajuste del modelo para el H ₂ O ₂	89
Fig. 3.12. Ajuste del modelo para el glifosato.....	91
Fig. 3.13. Ajuste del modelo para el H ₂ O ₂	92
Fig. 3.14. Ensayo 1. Evolución de G y P	92
Fig. 3.15. Ensayo 5. Evolución de G y P	93
Fig. 3.16. Ensayo 7. Evolución de G y P	93
Fig. 3.17. Ensayo 9. Evolución de G y P	94
Fig. 3.18. Ensayo 12. Evolución de G y P	94
Fig. 3.19. Ensayo 13. Evolución de G y P.....	95
Fig. 4.1. Esquema del reactor escala banco.....	100
Fig. 4.2. Esquema del reactor elemental anular.....	100
Fig. 4.3 Representación del reactor anular	101

Fig. 4.4. Clasificación de los modelos propuestos para la resolución del campo radiante, con foco en las fuentes lineales de los modelos de emisión.....	105
Fig. 4.5. Diagrama de flujo de resolución de balances de materia y energía para cada compuesto i.....	108
Fig. 4.6. Cultivos de la bacteria <i>Vibrio fischeri</i>	110
Fig. 4.7. Renacuajo de <i>Rhinella arenarum</i> (gentileza grupo ecotoxicología de la FBCB).	111
Fig. 4.8. Reactor anular	113
Fig. 4.9. Sistema de reacción	113
Fig. 4.10. Esquema preliminar de concentraciones iniciales de G y P para estudios de degradación (\diamond) y de toxicidad (\circ). Se indica para cada par de valores la relación molar correspondiente.	116
Fig. 4.11. G. Concentración Experimental vs. Predicción del modelo	120
Fig. 4.12.P. Concentración experimental vs. predicción del modelo.....	121
Fig. 4.13. Ensayo N° 2.....	121
Fig. 4.14. Ensayo N° 4.....	122
Fig. 4.15. Ensayo N° 7.....	122
Fig. 4.16. Ensayo N° 8.....	123
Fig. 4.17. Ensayo N° 12.....	123
Fig. 4.18 Ensayo N° 20.....	123
Fig. 4.19: Evolución de G, COT e inhibición de la <i>V. fisheri</i> respecto de la intensidad de tratamiento	125
Fig. 4.20. Toxicidad para <i>R. arenarum</i> en función de la intensidad del tratamiento.....	126
Fig. 4.21. Ensayos de la actividad de la acetilcolinesterasa (—) y la butilcolinesterasa (—) sobre M _{1E} , M _{2E} y M _{3E}	127
Fig. 4.22. Ensayos de la actividad de la AChE (—) y la BChE (—) sobre M ₁ , M ₂ y M ₃ . 127	

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Remanente de glifosato en aguas de lavado de envases	15
Tabla 1.2. Procesos avanzados de oxidación.....	18
Tabla 2.1: Recomendaciones para un Sistema de Gestión de Envases de pesticidas.	40
Tabla 2.2. Instituciones involucradas en el proyecto	46
Tabla 2.3. Análisis de factibilidad.....	49
Tabla 3.1. Esquema cinético para la degradación de glifosato y la IPA	65
Tabla 3.2. Parámetros del sistema y condiciones operativas.....	77
Tabla 3.3. Valores de concentración iniciales de glifosato y de H ₂ O ₂	83
Tabla 3.4. Parámetros utilizados	84
Tabla 3.5. Valores de los parámetros estimados.....	85
Tabla 3.6. Valores de concentración iniciales de la IPA y el H ₂ O ₂	87
Tabla 3.7. Valores de los parámetros estimados.....	88
Tabla 3.8. Ensayos con el formulado de glifosato	90
Tabla 4.1. Parámetros del sistema y condiciones operativas.....	114
Tabla 4.2. Esquema preliminar de los ensayos realizados	115
Tabla 4.3. Esquema preliminar de ensayos de toxicidad con <i>V. fisheri</i> y <i>R. arenarum</i>	117
Tabla 4.4. Valores de los parámetros utilizados para la resolución de los balances de materia y energía.....	119

RESUMEN

En este trabajo se aborda la problemática ambiental que genera la disposición de los envases vacíos de glifosato. En este sentido, se analiza una experiencia regional que promueve un sistema de gestión de envases de agroquímicos. Para el análisis, se tuvieron en cuenta acuerdos y sugerencias de distintas agencias internacionales, plasmadas en documentos relevantes que abordan la problemática ambiental.

Además, se estudia una de las tecnologías que puede ser aplicada para tratar aguas residuales, provenientes de plantas de acopio/reciclado de envases de pesticidas. Esta, consiste en un *proceso avanzado de oxidación* que utiliza radiación UV y peróxido de hidrógeno (P). Para esto, se propone una cinética para la degradación de glifosato en agua, para la cual se hallaron los parámetros, a través de experiencias realizadas en un reactor de laboratorio.

A continuación, se desarrolla un modelo teórico de funcionamiento de un fotorreactor escala banco. Dicho modelo incorpora la cinética hallada anteriormente y, su ajuste, se verificó a través de un conjunto de ensayos experimentales.

Este modelo provee suficiente información para encontrar las condiciones óptimas, para el tratamiento de efluentes con glifosato y, para aplicar el proceso, a reactores escala piloto e industrial. Las condiciones óptimas para el tratamiento del efluente se refieren, no solo a las que permiten disminuir eficientemente la concentración de glifosato, sino también a aquellas que logran reducir la toxicidad de los efluentes tratados sobre una serie de organismos.

SUMMARY

The environmental problems generated by the disposal of empty containers glyphosate was studied. An experience that promotes regional chemical containers management system is analyzed. Suggestions from various agreements and international agencies, reflected in relevant documents that address environmental issues were considered.

Also one of the technologies that can be applied to treat wastewater from plants collection / recycling of pesticide containers is studied. It consists of an advanced oxidation process using UV and hydrogen peroxide. The reaction kinetics of glyphosate degradation in water is proposed. Its parameters were found through experiments conducted in a laboratory reactor.

Then a theoretical model of a bench scale photoreactor is developed. It incorporates the kinetics previously found which was verified through a series of experimental tests.

This model provides enough information to find the optimal conditions for treatment of effluents containing glyphosate in a pilot and/or industrial scale reactors process. The optimum conditions for effluent treatment allow to decrease efficiently glyphosate concentration and reduce the toxicity over several biological organisms.

Capítulo 1: Introducción

El objeto de este trabajo se centra en la gestión de envases de pesticidas en general y en la resolución de uno de los inconvenientes que se presentan en las plantas de reciclado del plástico de los envases residuales: la disposición de los efluentes contaminados, en este caso particular, con el herbicida glifosato.

Aunque este es el objeto central del estudio, no se puede perder de vista, en el marco de un trabajo de gestión ambiental, cuales son los motivos esenciales que dan origen a este problema: la producción de alimentos y de las prácticas agrícolas modernas asociadas.

El uso de agroquímicos es la respuesta tecnológica dominante que ha encontrado nuestra civilización, para atender las crecientes demandas de alimentos y de energía. La tendencia de esta demanda responde a factores complejos, como el crecimiento desproporcionado de la población, el alza del consumo energético per cápita, y también a la expansión de una cultura de consumo esquivada a comprender los límites naturales, y reactiva para disminuir los contrastes sociales que genera.

Los modelos productivos modernos han logrado, en parte, incrementar la productividad de la tierra, pero su aplicación, inadecuada en muchos casos, ha causado daños sobre la salud de la población y sobre el ambiente. Estos daños son más frecuentes en los países en vías de desarrollo, en los cuales la vulnerabilidad económica, limita la aplicación de instrumentos fundamentales para la protección de la población, como la legislación y el control, el monitoreo ambiental, los sistemas de gestión, los impuestos ambientales, entre otros.

1.1. La producción de alimentos

La producción de alimentos es una de las actividades humanas más antiguas; las formas de hacerlo han evolucionado conjuntamente con el conocimiento y las tecnologías aplicadas.

La agricultura es la actividad que mayor ocupación de tierras exige, y que ha modificado más que cualquier otra la fisonomía del paisaje, aumentando la superficie empleada en los últimos 30 años, a un ritmo de 13 millones ha/año, como se muestra en la Fig. 1.1.

En término de volúmenes ha crecido para ir cubriendo la demanda, fundamentalmente de alimentos, de una población que se ha duplicado en los últimos 50 años del siglo XX.

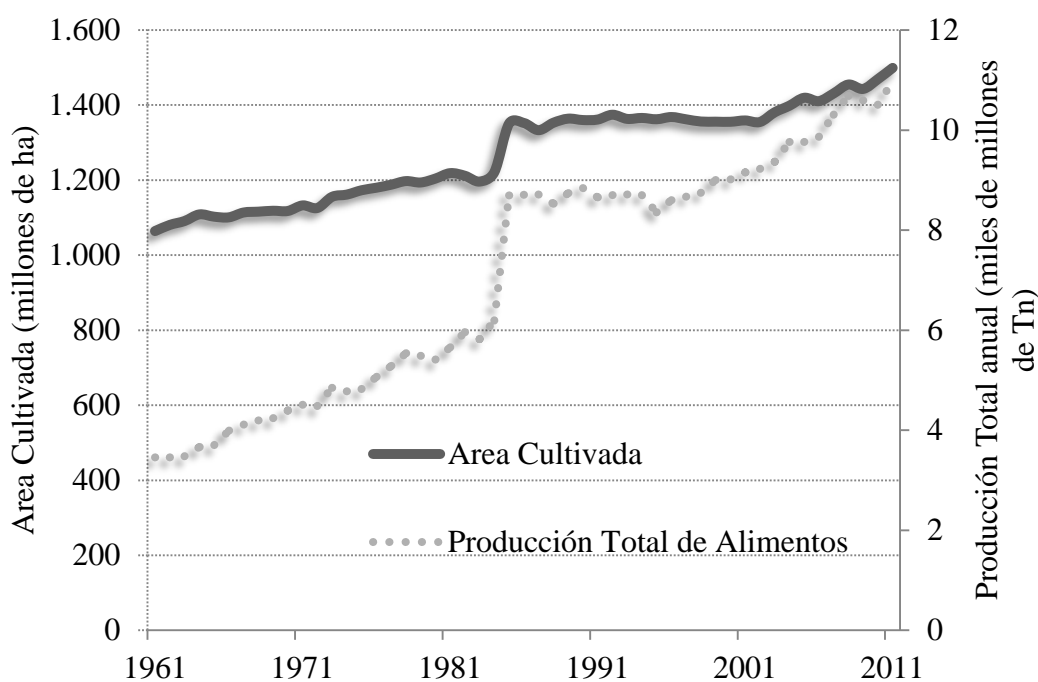


Fig. 1.1. Área cultivada y producción total global de alimentos a nivel global entre los años 1961 y 2011 (FAOSTATS, 2013)

La historia reciente de la agricultura en países industrializados, es la historia de los cambios tecnológicos. Mejoras en la maquinaria, productos químicos y genética se fueron dando a pasos agigantados a lo largo del siglo veinte y, muchas de estas tecnologías, fueron adoptadas por agricultores de los países desarrollados.

Durante la década de 1940 un grupo de científicos, empresarios y políticos impusieron lo que se llamó la “Revolución Verde”, una estrategia para extender a los países en desarrollo todo el paquete de innovaciones tecnológicas agropecuarias, que habían sido aplicados anteriormente en los países industrializados.

Las transformaciones que han producido estas tecnologías fueron enormes en términos de productividad, logrando que esta se haya incrementado notoriamente en tanto que, los habitantes de los países donde se aplicaron, gastan proporcionalmente menos de sus ingresos en proveerse de alimentos, en relación a aquellos cuyos sistemas agropecuarios absorben la mayor parte del empleo.

Si durante el siglo pasado la superficie cultivada aumentó un tercio, la productividad de las tierras se multiplicó por cuatro y la producción total de cultivos fue seis veces mayor. En la Fig. 1.2 se representa el incremento de la productividad del cultivo de trigo a nivel global.

Las nuevas tecnologías aumentaron ocho veces la demanda de combustibles, fundamentalmente fósiles, básicamente para el movimiento de máquinas y para la producción de agroquímicos. (Merrington, 2002).

Además de una población que crece en forma geométrica, se ha impuesto un sistema de consumo, fundamentalmente en los países con más desarrollo económico, en los cuales el 40 % de los alimentos producidos son desperdiciados. Ambas situaciones,

presionan la suba de su producción. La respuesta tecnológica a esta demanda, se tradujo en los sistemas agrícolas intensivos, habitualmente de monocultivos (FAO, 2001).

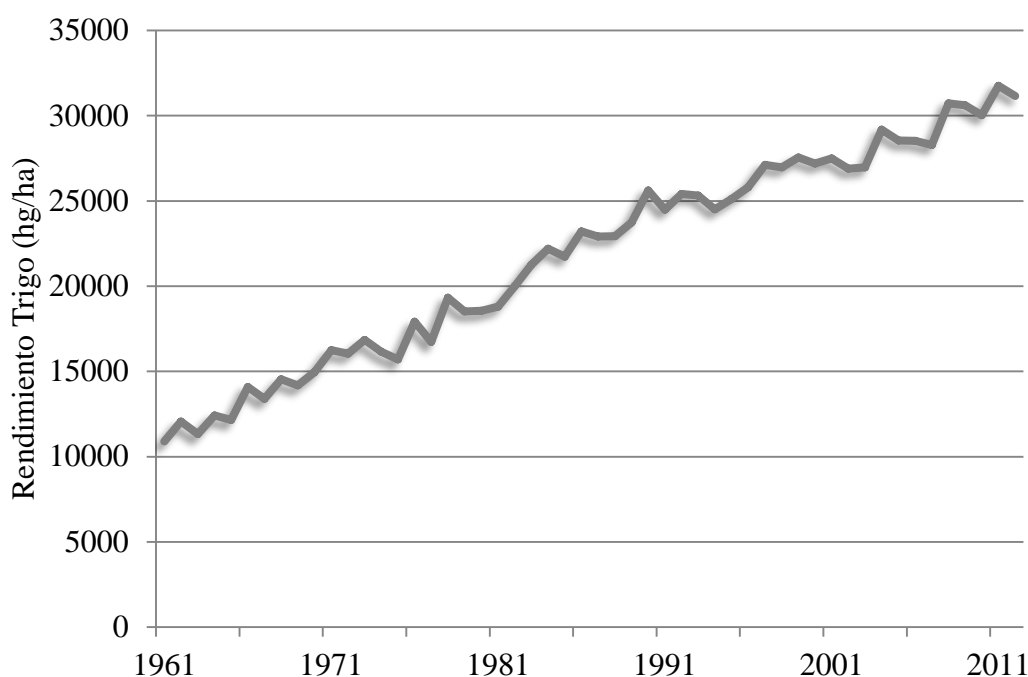


Fig. 1.2. Rendimiento para el trigo (hg/ha) entre los años 1961 y 2011 a nivel global (FAOSTATS, 2013)

Si bien los potenciales efectos de la agricultura sobre el suelo y el agua, se han conocido por siglos y, en algunos casos, determinado la sobrevivencia de civilizaciones enteras, los nuevos sistemas productivos, han reportado gran impacto sobre la biodiversidad y las funciones ecosistémicas, por conversión de hábitats, erosión, degradación de suelos, contaminación por fertilizantes y pesticidas.

Una amenaza proveniente de la imposición de nuevas tecnologías, está relacionada con la adopción de organismos genéticamente modificados (OGM's), cuyos efectos sobre la biodiversidad, aparición de pestes y semillas nocivas o, mutación de microorganismos beneficiosos para el suelo, son aún desconocidos.

1.2. El uso de pesticidas

Con el término de pesticidas o plaguicidas, se agrupan las sustancias utilizadas para combatir plagas, enfermedades o hierbas indeseadas (malezas) en la producción agrícola. Si bien el empleo de los mismos es muy antiguo, su generalización se dio a partir desde la mitad del siglo pasado, junto al desarrollo de los sistemas agrícolas intensivos, como se indica para los EEUU en la Fig. 1.3

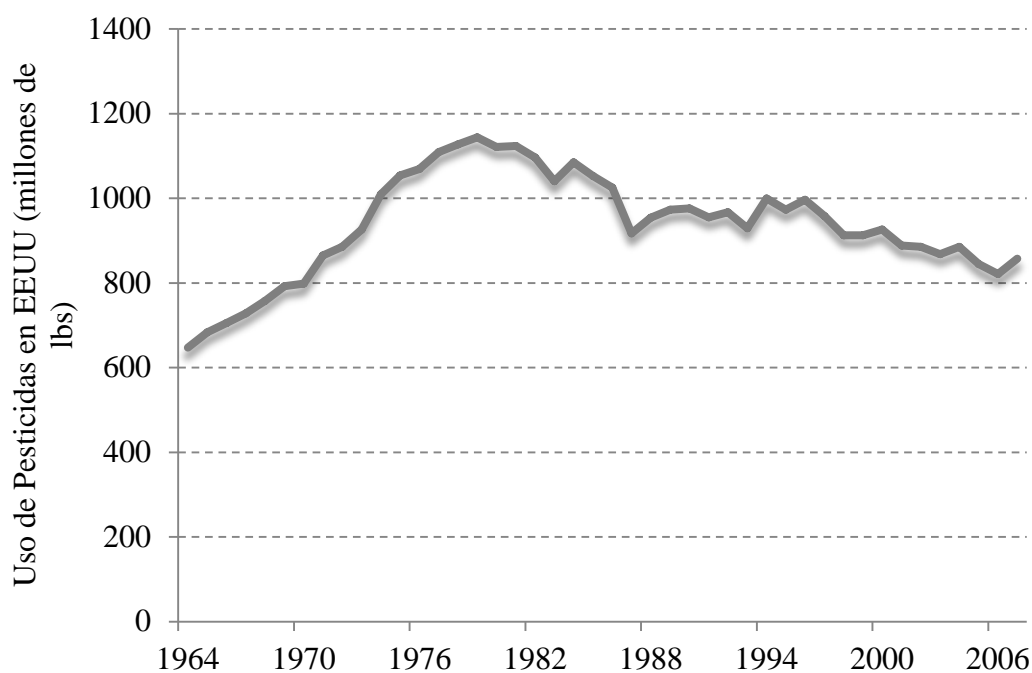


Fig. 1.3. Estimación del uso de pesticidas en EEUU entre los años 1964 y 2007 (EPA, 2011)

El empleo de pesticidas se ha extendido en el tiempo, a partir del desarrollo de nuevos compuestos de síntesis química, como han sido el DDT (dicloro-difenil-tricloroetano) o el HCH (hexaclorociclohexano), los herbicidas 2,4-D (ácido 2,4-difenoxiacético) y MCPA (ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético) del tipo hormonales y los primeros insecticidas sistémicos organofosforados. Actualmente aquellos, en parte, han sido reemplazados por insecticidas como los piretroides y el fipronil; los herbicidas

glifosato y las sulfonilureas. Estos nuevos agroquímicos se destacan por su mayor rendimiento, entendido este, como la cantidad del principio activo aplicado, por unidad de área cultivada (Merrington, 2002).

De todos los tipos de pesticidas a nivel global, los más utilizados son los herbicidas, algunos de ellos son no selectivos (glifosato) y, empleados por este motivo, para limpiar el suelo de vegetación. Pero, mediante la introducción de OGM's, se ha logrado obtener cultivos resistentes a un determinado agroquímico, por ejemplo el herbicida glifosato, lo cual posibilita su aplicación durante el desarrollo de este cultivo, combatiendo las malezas que reducen el rendimiento, al competir por luz, humedad y nutrientes. En este caso los herbicidas actúan en forma selectiva.

El impacto de la tecnología de cultivos con OGM's sobre las prácticas agrícolas ha sido enorme, tal que, se han incrementado en todo el mundo desde 1,7 millones de hectáreas sembradas en 1996 a 43 millones en 2000. En la Fig. 1.4, se indica el porcentaje de tierras cultivadas con OGM's, sobre el total de tierras aradas (van Beuzekom y Arundel, 2009). Por otro lado, en la Fig. 1.5, se grafica la evolución de la superficie cultivada con OGM's a escala mundial.

En el caso de Argentina, el uso de OGM's está íntimamente relacionado a la superficie cultivada de soja, que aumentó entre 1970 y 2012 de 30 mil a 18,7 millones de hectáreas (SIIA, 2013). En tanto la superficie total cultivada con OGM's se incrementó entre 1996 y 2009 desde 1,5 a 21,3 millones de hectáreas (van Beuzekom y Arundel, 2009).

Esta evolución de los OGM's, desencadenó el incremento del consumo del herbicida glifosato, haciendo del mismo el pesticida más utilizado a escala global. En la Fig. 1.6 se expone el consumo de los principales pesticidas convencionales para el año

2005 a escala global y, en la Fig. 1.7, se representa la evolución del glifosato en Argentina.

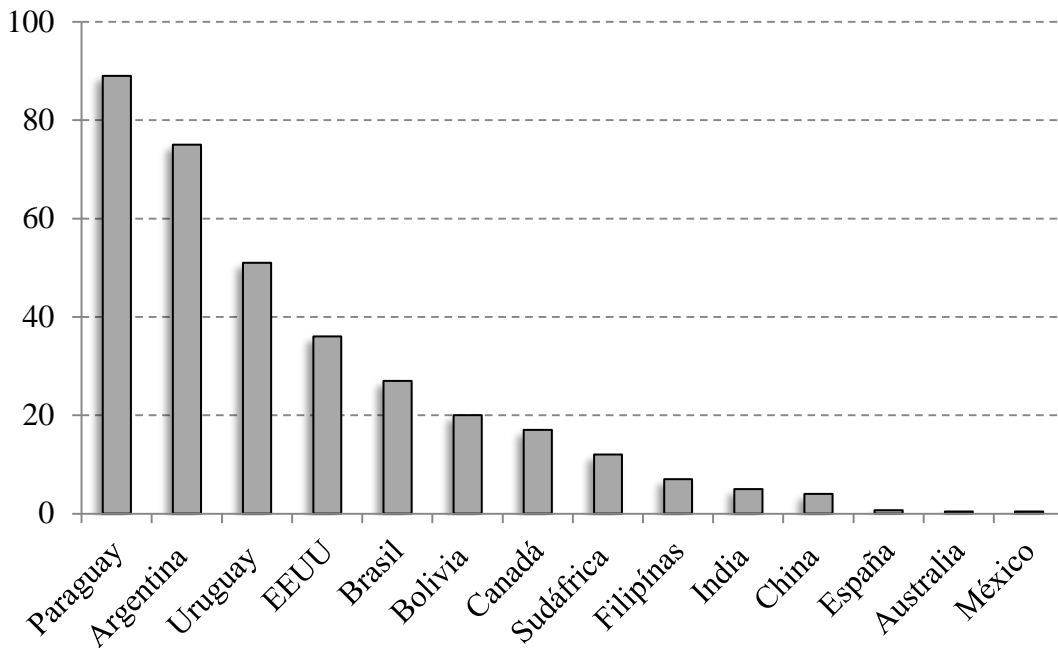


Fig. 1.4. Porcentaje de tierras cultivadas con organismo genéticamente modificados en distintos países (van Beuzekom y Arundel, 2009)

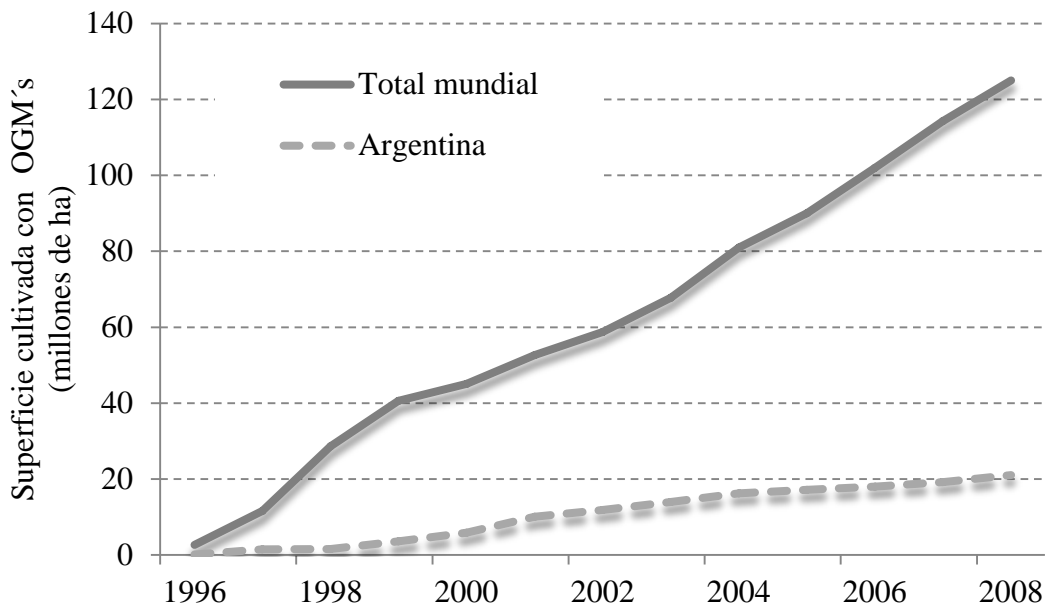


Fig. 1.5. Evolución de las superficies cultivadas con OGM's a nivel global y en Argentina, entre los años 1996 y 2008 (Comisión Europea. Dirección General de Agricultura y Desarrollo Rural, ISAAA y van Beuzekom y Arundel, 2009)

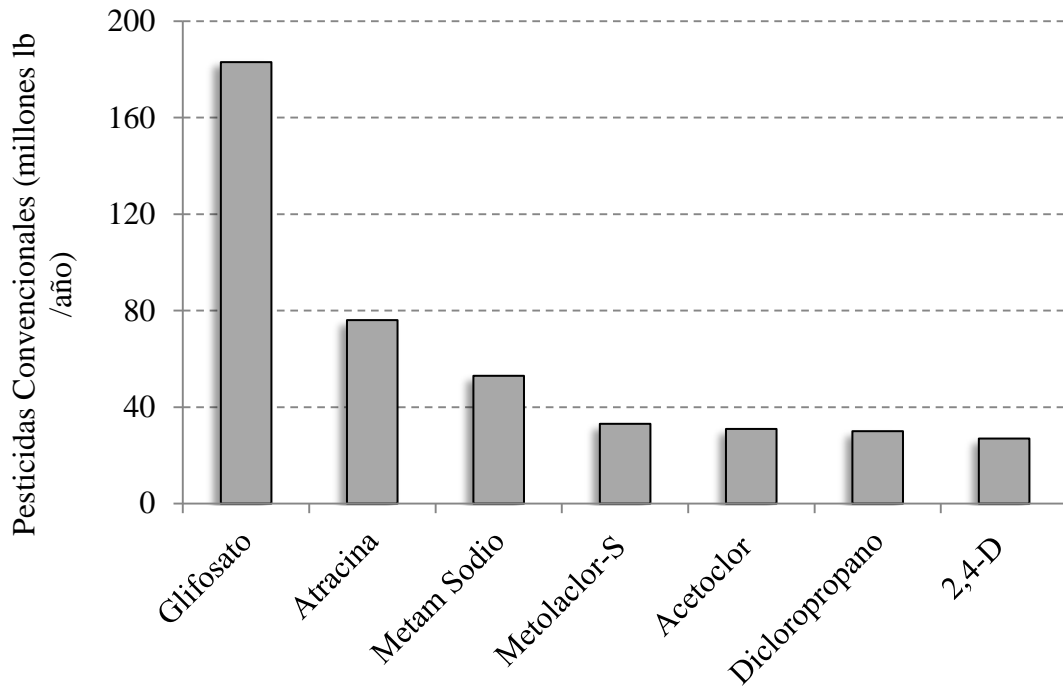


Fig. 1.6. Uso de diversos pesticidas convencionales en el mundo, estimaciones para el año 2005 (EPA, 2011)

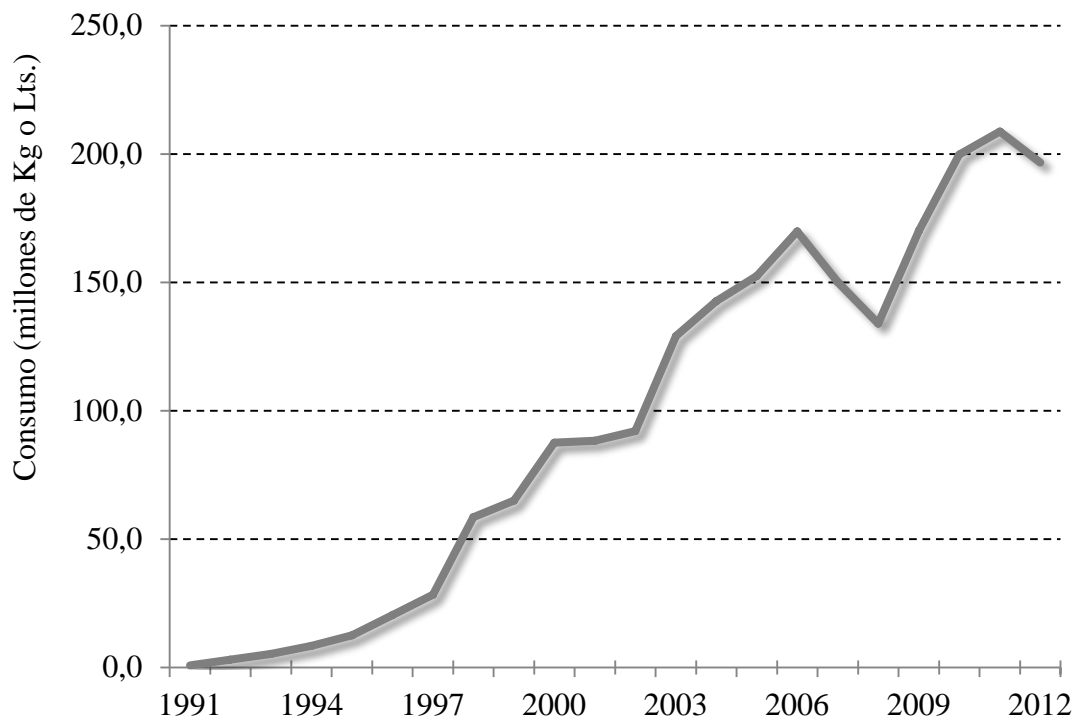


Fig. 1.7. Evolución del consumo de glifosato en Argentina (Binimelis, 2009; Casafe, 2013)

1.3. Pesticidas y medio ambiente

El impacto de los pesticidas sobre el medio ambiente, ha sido objeto de interés público ya desde los años '60. Entre otros factores, depende del método, el momento y la forma de su aplicación.

Una estimación de Naciones Unidas indica que de todos los pesticidas usados en agricultura, menos del 1 % llega a los cultivos. Los efectos son conocidos: contaminación de aguas, acuíferos, aire y suelo; exposición de la población humana, animales, y/o plantas a niveles tóxicos que exceden su tolerancia; desarrollo de especies resistentes a un producto; destrucción de insectos benéficos, especies inocuas y de cultivos aledaños por aplicación impropia (EPA, 2000).

Los plaguicidas son responsables de millones de casos de intoxicación aguda por año, de los que al menos un millón, requieren hospitalización. La División de Productos Químicos de la PNUMA (Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente) considera “importante” el número de niños involucrados en estas situaciones. También menciona, que entre uno y tres de cada 100 trabajadores en todo el mundo, padece cuadros de intoxicación aguda, siendo las víctimas, frecuentemente, adolescentes. Los países en desarrollo han sido los más grandes usuarios de plaguicidas, con un consumo del 75% de la producción mundial. La exposición a plaguicidas es motivo de particular preocupación, especialmente, en los países con menor desarrollo. En ellos, las personas, sufren otro riesgo que socaba su salud: la desnutrición (UnIDA, 2007).

Las personas expuestas a bajas concentraciones de pesticidas, pueden sufrir efectos crónicos como el desarrollo de cáncer, defectos en los nacimientos, afecciones del sistema nervioso y del funcionamiento del sistema endócrino. Por otro lado, la contribución de los plaguicidas al desarrollo de enfermedades crónicas es desconocida (Goldmann, 2004).

Los plaguicidas tienden a ser sustancias muy reactivas, que pueden interaccionar con biomoléculas celulares, tales como el ADN, causando daño a las mismas.

La exposición constante a plaguicidas de los organismos que habitan en áreas cercanas a los cultivos, puede tener efectos deletéreos acumulativos. Muchos de estos compuestos, al estar presentes en bajas concentraciones, pueden no causar efectos agudos detectables en diferentes organismos vivos, pero sí inducir otro tipo de alteraciones, tales como desórdenes genéticos y fisiológicos en cualquier etapa de sus vidas (Poletta et al., 2009 a, b).

El glifosato, particularmente, es un herbicida de baja toxicidad, según la clasificación de la Organización Mundial de la Salud. Pero, la extensión de su uso, sobre todo en Argentina, incrementa las posibilidades de exposición humana, de contaminación de acuíferos, de la flora y de fauna aledaña a las zonas de cultivo.

Los efectos del glifosato han sido estudiados sobre distintos organismos y, un buen resumen de ello, es el informe que ha realizado una comisión ad-hoc de expertos de la Universidad Nacional del Litoral, acerca del grado de toxicidad del glifosato (UNL, 2010). A continuación, se citan los párrafos de las conclusiones, que destacan los efectos tóxicos del glifosato, según la evidencia científica encontrada por dicha comisión, al momento de la redacción del informe:

“La toxicidad de los formulados comerciales con glifosato (Roundup® y otros) ha sido demostrada y documentada, en estudios científicos independientes, para distintos organismos que componen la biodiversidad del agua dulce (...)”
(UNL, 2010, pp.75).

“En base a los resultados experimentales sobre la perturbación endócrina demostrados para diferentes contaminantes ambientales (...) y teniendo en

cuenta que el glifosato ha sido recientemente clasificado entre estos compuestos, estamos en condiciones de sugerir que la exposición a bajas dosis, menores a las definidas como seguras, podrían tener efectos adversos”. (op. cit., pp. 118).

“Más allá de la controversia que existe sobre la toxicidad del glifosato en distintos organismos, es claro que es el plaguicida más usado y que excede considerablemente a los volúmenes utilizados de otros. Es por esto que resulta necesario profundizar las investigaciones en tecnologías de remediación que contemplen el tratamiento de los residuos que se generan por el uso de este herbicida en particular (...).” (op. cit., pp. 139).

1.4. Los envases desechados de pesticidas

La contaminación debida a pesticidas puede ser difusa o local. La contaminación difusa puede ocurrir aun utilizando buenas prácticas de aplicación, pero, por algún motivo, parte del producto no alcanza su objetivo.

La contaminación local es comúnmente causada por prácticas agrícolas inadecuadas, que incluyen filtraciones de tanques de almacenamiento, volcamientos, lavado de tanques y la disposición incorrecta de remanentes de los compuestos o sus envases.

La gestión de los envases y de sus residuos, constituye una de las estrategias para minimizar la contaminación por agroquímicos, tal como se presenta en diversos documentos como el “Código Internacional de uso y distribución de pesticidas” propuesto por la FAO (FAO, 2003).

El problema que generan los envases vacíos de agroquímicos ha sido observado en Argentina en distintos trabajos (Allevato y Porfidio, 2002; Casafe, 2009; CNIA, 2009; Corra, 2009; Trigo, 2006; UnIDA, 2007).

La continua generación de envases desechados y la falta de propuestas para su minimización y disposición final adecuada se traducen en un problema incontrolado (Fig. 1.8). La reutilización, el lavado y el volcado de residuos en el ambiente, provocan una doble contaminación de recursos naturales (suelo y agua), como así también la exposición directa del productor y su familia quienes pueden sufrir daños indirectos en su salud (UnIDA, 2007).



Fig. 1.8. Envases residuales de pesticidas en una cava

Según la Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes (Casafe), los envases vacíos de agroquímicos pueden contener hasta un 5 % de formulados remanentes, y siendo que, en Argentina, se utilizaron en 2007, cerca de 5700 toneladas, solo de materiales

plásticos, el impacto sobre el ecosistema y la salud podrían ser importantes (Casafe, 2009).

La disposición de envases vacíos en campo, sin control, agrava el problema, debido a que son acumulados, arrojados a basurales y/o incinerados a cielo abierto. De esta forma, no solo el pesticida remanente constituye un foco de contaminación, sino también los envases mismos, especialmente si son quemados sin control.

1.5. El reciclado del plástico proveniente de envases residuales de pesticidas

El reciclado del plástico de los envases, es una alternativa cuyo costo ambiental, radica en la demanda energética del proceso, no existiendo pérdidas considerables del material original.

El reciclado se hace en centros preparados a tal efecto, hacia donde se trasladan los envases desde las zonas de cultivo. El sistema de gestión debe pensarse en forma estratégica, incluyendo de ser necesario, centros de acopio por zonas, para minimizar los costos que implica el transporte. Otro aspecto a considerar, antes del traslado, es la efectivización en campo del lavado previo de los recipientes.

El lavado de los envases conlleva ventajas tanto de orden económico como ambiental. Desde el punto de vista económico, implica la recuperación de entre 1 y 5 % del pesticida que permanece como residuo en los recipientes (Allevato y Pórfido, 2002; Casafe, 2009). En relación al aspecto ambiental, significa evitar que el volcado accidental exponga al trabajador rural o al medio ambiente.

Los sistemas de lavado aplicables pueden ser el *triple lavado*, el cual implica el lavado por agitación manual con tres alícuotas determinadas de agua; el *lavado a presión*, que utiliza un equipo a presión y el *enjuague integrado*, que involucra equipos de

aplicación de agroquímicos a los cuales se les integra el lavado del recipiente.

En Argentina, el triple lavado está actualmente estandarizado por las normas IRAM 12069 y forma parte de programas como el *Agrolimpio*, impulsado por Casafe y del cuerpo normativo en algunas provincias (CNIA, 2009).

El lavado de los recipientes, previo a su traslado a un centro de acopio, es una tarea que no puede descansar en la motivación económica o sensibilidad ambiental que pudiera tener el usuario. En este sentido, se impone la obligatoriedad, que se logra a través de una norma de la autoridad pública (FAO, 2008). Más allá de ello, los centros de acopio deberán contar con sistemas de inspección de envases, que pueda rechazar los que visiblemente no hayan sido lavados.

No obstante, la inspección visual, no garantiza la inexistencia de restos de pesticidas en los envases. En un estudio realizado por Neder (2010), luego de aplicar el triple lavado sobre bidones vacíos de glifosato según la norma IRAM 12069, se colectaron las fracciones de agua y midieron las concentraciones de glifosato remanentes. Los valores encontrados se indican en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Remanente de glifosato en aguas de lavado de envases

Ciclo de lavado	Concentración de glifosato (mg L⁻¹)
1 ^{er}	5742
2 ^{do}	118
3 ^{er}	2

Esto indica que de aplicarse en campo solo un lavado, el remanente de glifosato sería suficiente para contaminar el agua de proceso utilizada en los centros de reciclado.

Desde el punto de vista técnico, el reciclado del plástico, puede incluir una serie de etapas como ser molienda, separación de distintas variedades de plástico por flotación, lavados, enjuagues y secados. Para el proceso en general se utiliza agua, que sirve como lubricante si la molienda se hace en húmedo, como medio de separación en la flotación y como solvente en los lavados y/o enjuagues. La existencia de restos de pesticidas en los envases, que no se hubieran detectado en la inspección visual, pueden contaminar las aguas utilizadas en el proceso, e imposibilitar que se dispongan cumpliendo con las normas de volcamiento de efluentes establecidas.

1.6. Tratamiento de los efluentes generados en el reciclado de envases de pesticidas

La gestión de envases de pesticidas que contemple la alternativa de reciclado de plástico, debería incluir, en las plantas y/o centros de acopio, un proceso para tratar los efluentes contaminados. Es de esperar, que de implementarse el lavado previo en campo, los contaminantes se encuentren en bajas concentraciones, situación que condicionará la elección de la alternativa de tratamiento.

La elección de un método de tratamiento debe tener en cuenta, fundamentalmente, la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de los contaminantes en cuestión. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser tratadas eficientemente con procesos biológicos, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, oxidación con permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos, estos procedimientos, resultan inadecuados y, en ciertos países industrializados, se está recurriendo al uso de las llamadas *tecnologías o procesos avanzados de oxidación* (TAO's, PAO's). Mientras que en los países menos desarrollados su uso no está muy difundido.

La mayoría de los PAO's, pueden aplicarse a la remediación y descontaminación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos, pueden usarse solos o combinados entre ellos, o con métodos convencionales (Domènech et al., 2001).

En la Fig. 1.9 se puede apreciar un diagrama en el cual se observan los criterios para la selección de tecnologías para la oxidación de compuestos orgánicos, teniendo en cuenta el caudal a procesar y su contenido de materia orgánica expresada como carbono orgánico total (COT).

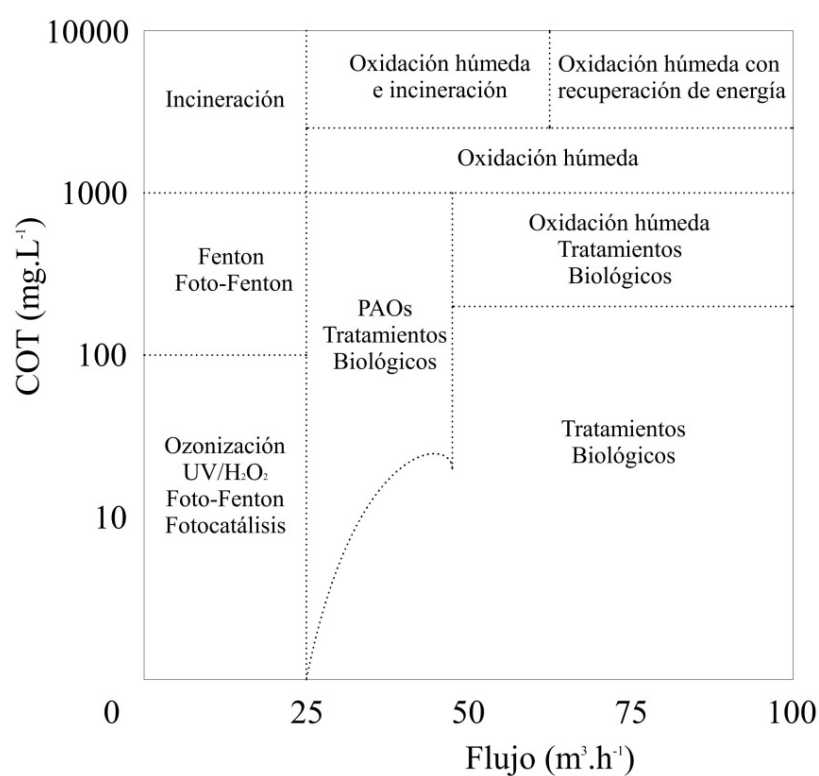


Fig. 1.9. Rango de aplicación de diferentes tecnologías de oxidación (adaptado de Bacardit, 2007)

Los PAO's han demostrado ser efectivos en el tratamiento tanto de agua como de suelo y aire contaminados. Estos procesos involucran la generación y el uso de especies oxidantes poderosas y poco selectivas, siendo el radical hidroxilo (HO·) el principal agente oxidante (Litter, 2005).

Después del flúor, el radical hidroxilo, es el oxidante más energético. Cabe mencionar además, que la mayoría de los contaminantes ambientales reacciona con el HO[·] entre 10⁶ y 10¹² veces más rápido que con un oxidante convencional como el O₃.

Los radicales HO[·] pueden generarse en forma química, electroquímica, con ultrasonido, en forma fotoquímica, es decir, a través de la intervención de energía radiante y con otros muchos procesos aún más complejos. En la siguiente tabla se expone la clasificación de los PAO's:

Tabla 1.2. Procesos avanzados de oxidación

Proceso no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O ₃ + OH ⁻)	Fotólisis directa (UV)
Ozonización + catálisis (O ₃ + H ₂ O ₂ , O ₃ + Fe ²⁺ /Fe ³⁺)	Fotólisis del agua en UV de vacío (VUV)
Procesos Fenton (H ₂ O ₂ +Fe ²⁺ /Fe ³⁺) y relac.	Foto-Fenton (UV+H ₂ O ₂ +Fe ²⁺ /Fe ³⁺) y relac.
Oxidación electroquímica	Foto-ozonización (UV + O ₃)
Ultrasonido - Descarga electrohidráulica	UV + H ₂ O ₂
Radiólisis γ	Fotocatálisis heterogénea (UV+ semiconductor)
Plasma no térmico	Fotosensibilización (UV/visible+colorante)
Oxidación en agua subcrítica y supercrítica	

Los PAO's presentan numerosas ventajas sobre los métodos convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas. Dentro de ellas, se pueden citar las siguientes:

- Logran la mineralización completa de la mayoría de los contaminantes orgánicos, o su transformación en compuestos inocuos.
- No generan residuos peligrosos que requieran tratamiento posterior, como la

ósmosis inversa o la adsorción con carbón activado.

- No producen subproductos tóxicos disueltos, como en el caso de la desinfección con cloro.

Debe señalarse que los PAO's, a pesar de mostrar altas eficiencias en la degradación de sustancias orgánicas, sólo resultan adecuados para tratar volúmenes pequeños o medios y muestras con bajas concentraciones de contaminantes. De lo contrario, los costos le quitarían aplicabilidad (Andreozzi et al., 1999).

Los procesos fotoquímicos, que emplean radiación UV (o visible, en el caso de la fotosensibilización) para generar las especies reactivas, presentan una velocidad de reacción apreciablemente mayor que la misma tecnología en ausencia de radiación. Esta característica permite ahorrar energía y reactivos, y construir sistemas de tratamiento más compactos.

1.7. El glifosato y su tratamiento mediante el método UV/H₂O₂

El glifosato, desde el punto de vista químico, es un ácido orgánico débil cuya fórmula química es C₃H₈NO₅P, su nombre químico de acuerdo a IUPAC es N-(fosfometil)glicina (Fig. 1.10).

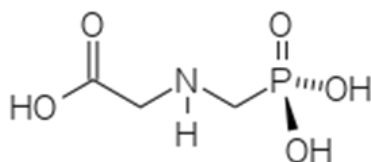


Fig. 1.10. Estructura del glifosato

En general, en las formulaciones comerciales, se encuentra como sal del ácido

desprotonado y un catión, siendo las más comunes la isopropilamínica, la amónica y la potásica. Además, en aquellas, intervienen otros compuestos como coadyuvantes (inertes, surfactantes) y la concentración del principio activo depende del formulado.

Muchos de los PAO's han sido estudiados para la degradación de pesticidas en general y del glifosato en particular. Huston y Pignatello (1999) aplicaron el proceso foto-Fenton para degradar una serie de pesticidas. Ellos encontraron que si bien el proceso era eficiente en cuanto al principio activo para algunos compuestos dentro del cual se encontraba el glifosato, el COT remanente era importante.

Por otra parte, Mangat Echavia et al. (2009), usaron UV con TiO_2 inmovilizado sobre sílice, encontrando que el glifosato sufre una fuerte adsorción sobre el sustrato que compite con el proceso fotocatalítico. Además, no han logrado una mineralización total en los tiempos empleados en los ensayos.

En las investigaciones que realizaron Munner et al. (2008), propusieron mecanismos de degradación de glifosato a diferentes pH en suspensiones de TiO_2 expuesto a radiación UV.

Shifu y Yunzhang (2007) analizaron los efectos de varios parámetros como pH, concentración de iones metálicos, aceptores de electrones, aniones, y tiempo de irradiación, con el fin de incrementar la velocidad de degradación de glifosato por fotocatalisis en suspensiones acuosas de TiO_2 , para encontrar las condiciones óptimas en el tratamiento de efluentes, los mecanismos de reacción dados y el rol de los aditivos.

Chen et al. (2007) utilizaron la técnica del ferrioxalato para estudiar la degradación de glifosato y proponer un mecanismo de reacción, el cual encontraron altamente dependiente del pH y la concentración de iones oxalatos. Los estudios determinaron una conversión eficiente del glifosato a pH entre 3,5 y 5.

En un trabajo de Balci et al. (2009) se muestra la eficacia del proceso tipo electro-Fenton para degradar soluciones acuosas de glifosato empleando Mn^{2+} como catalizador, en reemplazo del Fe. De este modo, se logran reducir los problemas que trae la formación de complejos insolubles estables con los iones metálicos y los herbicidas del tipo glifosato (grupos fosfonatos).

El PAO que emplea UV/H₂O₂ es una tecnología fotoquímica. Las características de absorción de radiación por parte del peróxido de hidrógeno demandan el uso de radiación en el rango de la UVC, es decir a bajas longitudes de onda; por ello el sistema, debe irradiarse con luz de estas características, para producir cambios en la molécula de H₂O₂. Esta tecnología, permite el tratamiento de una gran variedad de efluentes y, usualmente, las dimensiones del equipamiento que se requiere, resultan económicamente aceptables.

Una ventaja muy importante de este proceso, es la accesibilidad comercial del oxidante utilizado. Además es térmicamente estable y, siempre que se tomen las precauciones necesarias, puede almacenarse en el lugar de trabajo (Hügul et al., 2000).

Entre las aplicaciones más interesantes del método UV/H₂O₂ deben citarse los resultados correspondientes al proceso PEROX-PURE (Topudurti et al., 1994). El mismo muestra resultados muy promisorios para el tratamiento de aguas subterráneas, contaminadas con compuestos orgánicos volátiles.

Además, existen varios trabajos a escala laboratorio, en los cuales se aplica el proceso UV/H₂O₂ para degradar pesticidas de distinta naturaleza química (Benitez et al., 2006; Chen et al., 2007; Gogate y Pandit, 2004; Ikehata y Gama El-Din, 2006; López et al., 2002; Shifu y Yunzhang, 2007; Toor y Mohseni, 2007).

En trabajos recientes de Manassero (2008) y de Neder (2010), se han estudiado la aplicación de este proceso para el tratamiento de diluciones acuosas de glifosato en su

forma ácida y en formulaciones comerciales respectivamente. Estas autoras, estudiaron en ensayos experimentales, la influencia de distintas variables que afectan la eficacia del proceso (pH, concentración de reactivos, niveles de radiación). Además, en el caso del glifosato ácido se propone un mecanismo de degradación, en base a la evaluación del grado de avance de la mineralización de la reacción y la identificación de los principales intermediarios encontrados por Manassero et al. (2010).

Para poder aplicar esta tecnología a un reactor que opere en escala real, se debe proponer y verificar en laboratorio, un esquema cinético para las reacciones que suceden. Posteriormente se ha de desarrollar un modelo para reactores de mayores dimensiones, debiéndose verificar este experimentalmente.

1.8. Objetivos de la tesis y metodología de trabajo

En este trabajo, se pretende dar respuesta al problema de la contaminación generado por un manejo inadecuado de los envases de agroquímicos en general y del glifosato en particular. La contribución del mismo a la situación planteada se plasma en dos objetivos generales:

1. Analizar y adaptar estrategias concretas existentes para la gestión de envases vacíos de pesticidas.
2. Degradar el herbicida glifosato en efluentes acuosos provenientes del lavado de bidones vacíos utilizando un proceso avanzado de oxidación (UV/H₂O₂).

Estos objetivos generales se concretan en los siguientes específicos:

- 1.1. Describir las metodologías utilizadas a nivel internacional para la gestión de envases vacíos de agroquímicos.

- 1.2. Analizar proyectos concretos relacionados con la gestión de envases de agroquímicos existentes en Argentina y en sus provincias y/o regiones. En particular, el proyecto realizado para la región centro de la provincia de Santa Fe, ubicado en la ciudad de Rafaela.
- 2.1. Hallar los parámetros que gobiernan la velocidad de degradación por separado del glifosato en su forma ácida y de la isopropilamina (IPA). Luego, verificar experimentalmente esta cinética propuesta, en un reactor de laboratorio, de un formulado comercial del glifosato en su forma de sal isopropilamínica.
- 2.2. Proponer un modelo teórico de funcionamiento de un reactor escala banco, de geometría anular, para el cual se tienen en cuenta la cinética hallada en el punto anterior. Verificar el ajuste de este modelo a través de un conjunto de ensayos experimentales.
- 2.3. Optimizar las variables de funcionamiento del sistema (concentración de reactivos, pH, radiación, etc.), a fin de lograr máximas reducciones de glifosato y de toxicidades sobre organismos testigos.

Para los objetivos de ítem. 1 se realizaron consultas a organismos con competencia ambiental, búsquedas en bases de datos y se trabajó sobre el proyecto de gestión de envases de agroquímicos para la región centro de Santa Fe, que fue facilitado por los autores del mismo.

Respecto de los objetivos del ítem. 2 se siguió con el esquema de trabajo de la Fig. 1.11. La primera etapa consistió en proponer un esquema cinético para la degradación de glifosato mediante el proceso UV/H₂O₂ el cual se verificó experimentalmente.

Esto se llevó a cabo en un reactor en laboratorio con una configuración tal que permitió simplificaciones en la expresión del campo radiante y el balance de materia. Con los datos experimentales y mediante algoritmos de optimización, se calcularon los parámetros no conocidos —o no disponibles en la literatura— del modelo cinético.

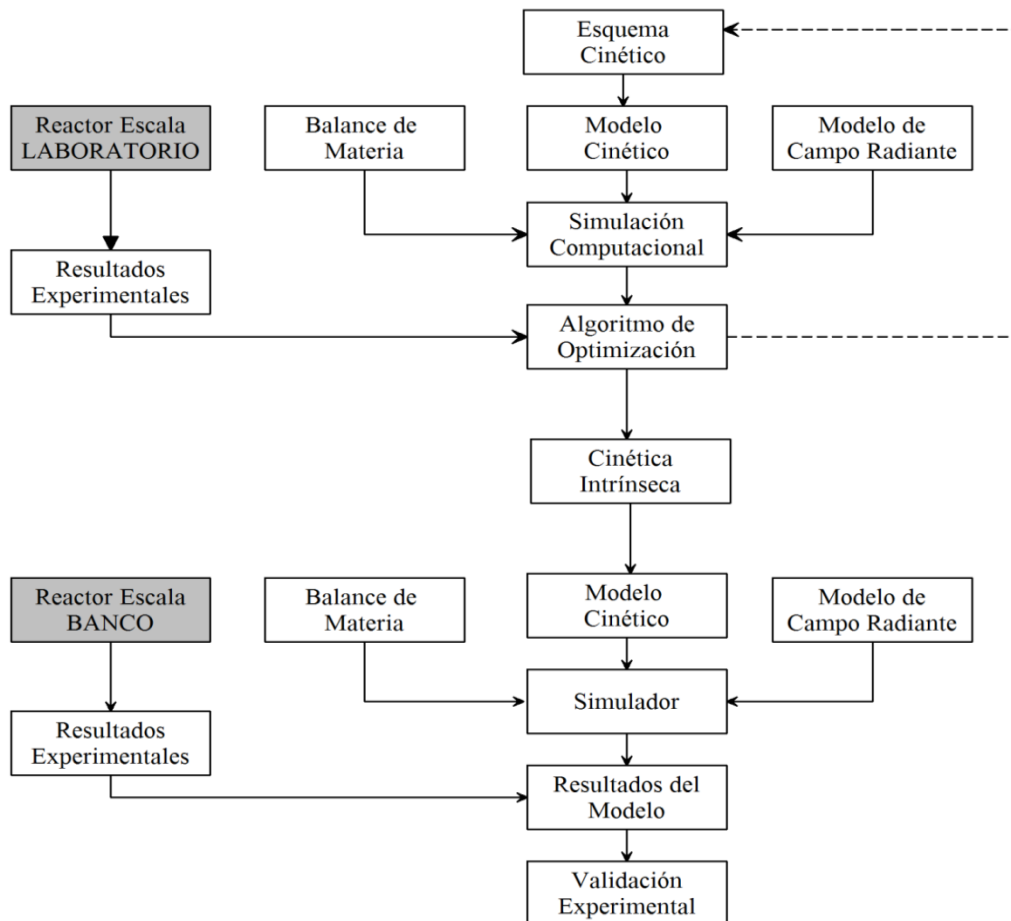


Fig. 1.11. Esquema de trabajo para la degradación del glifosato

La segunda etapa, consistió en proponer un modelo simple de funcionamiento de un reactor anular escala banco, planteando los balances correspondientes y utilizando una cinética proveniente de la etapa anterior que, por las características del estudio se puede considerar intrínseca, pero solo aplicable al rango de concentraciones utilizado. Se realizaron los ensayos experimentales los cuales se emplearon para validar los resultados del modelo propuesto.

El seguimiento del proceso se efectuó a través de la concentración de glifosato, del peróxido de hidrógeno y del carbono orgánico total. Además, se estudiaron los efectos tóxicos del efluente tratado, sobre organismos testigos: el anfibio nativo *Rhinella arenarum* y la bacteria estándar *Vibrio fisheri*.

Capítulo 2: Gestión de envases contaminados con herbicidas

En este capítulo se analiza el primer proyecto integral de gestión de envases de pesticidas “Gestión de envases de agroquímicos y sus contenidos residuales para el área de influencia del departamento Castellanos de la provincia de Santa Fe”. Este se propuso para la región centro de dicha provincia, tomando como cabecera la ciudad de Rafaela.

Para el análisis, se utilizó como referencia las recomendaciones que emanan de convenios suscriptos por Argentina y de las pautas brindadas por organismos internacionales con incumbencia en la materia. Entre ellos, la Organización Mundial para la Agricultura y los Alimentos (FAO) y la Organización Mundial de Salud (OMS).

En el marco del grupo interdisciplinar, constituido por numerosas instituciones, a cargo de la elaboración del proyecto referenciado, participaron integrantes del “Grupo de Ingeniería de los Fotorreactores” del “Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química” (INTEC- CONICET/UNL). Los aportes de este grupo se focalizan en los aspectos tecnológicos del proyecto -diagrama de flujo de la planta de tratamiento y diseño del fotorreactor- incorporándose así en este trabajo de tesis. Por otra parte, para el diseño del fotorreactor, se tuvieron en cuenta los resultados obtenidos en el presente trabajo.

2.1. Introducción

Los pesticidas son compuestos químicos, muchos de los cuales intrínsecamente peligrosos para los seres humanos y el medio ambiente. Juegan un rol muy importante en la agricultura y en la salud pública y, las variedades existentes, fueron incrementándose a través del tiempo. Los efectos adversos agravados por las condiciones de uso en muchos países han impulsado la generación de normas, tanto a nivel internacional como nacional. Aun así, subsisten inconvenientes en el control de su cumplimiento y en el monitoreo de sustancias tanto en el medio ambiente, fundamentalmente en aguas y suelos, como en los alimentos destinados al consumo humano.

La problemática ambiental ha sido reconocida a través de numerosos hitos, destacándose, el principio 1^º de la declaración de Estocolmo de 1972 que afirma “el hombre tiene derecho fundamental al disfrute de condiciones de vida adecuadas en un medio de calidad tal que le permita llevar una vida digna y gozar de bienestar”.

Las políticas ambientales a nivel internacional se desarrollan sobre la base de principios, entre los cuales merecen mencionarse, el principio de *cooperación* internacional para la protección del medio ambiente, el de *soberanía* de los estados para establecimiento de su política ambiental y de desarrollo, el de *previsión y prevención*, el de *prevención del daño ambiental*, el de *prevención del daño ambiental transfronterizo*, el de *evaluación de impacto ambiental*, el de *responsabilidad y reparación de daños ambientales*, el de *contaminador pagador*, el de *información y comunicación ambiental*, el de *educación ambiental*, el de *participación ciudadana*, el de *modificación de las pautas insostenibles de producción y consumo* y el de *establecimiento de una política demográfica* adecuada. Merece una mención especial el principio de *desarrollo sustentable* acuñado en el informe Bruntland (ONU, 1987) con el cual se pretende ligar al desarrollo económico con la

igualdad social y la preservación del entorno.

Estos principios impregnan los contenidos de las negociaciones y los documentos ambientales que, en el caso argentino, fueron contemplados formalmente en la Constitución Nacional en su art. 41 y en la ley general del ambiente 25.675 (Debia, 2008).

Además de los principios mencionados, las políticas ambientales respecto a la gestión de envases de agroquímicos, tienen sustento en determinadas premisas de carácter internacional que han emanado de diversos acuerdos ratificados por Argentina. Estos incluyen el *Convenio de Basilea* de 1989 (ratificado en Argentina por la Ley 23.922), sobre control de movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación; el *Convenio de Estocolmo* (ratificado en Argentina por la Ley 26.011), sobre contaminantes orgánicos persistentes; el *Convenio de Rotterdam* (ratificado en Argentina por la Ley 25.278), sobre el procedimiento de consentimiento fundamentado previo aplicable a ciertos plaguicidas y productos químicos peligrosos; la *Cumbre Mundial sobre el Desarrollo Sostenible de Johannesburgo* en 2002, en cuanto hace referencia a establecer líneas de base para la gestión de acciones y la reducción de riesgos por agroquímicos y el *Foro Intergubernamental de Seguridad Química*, que aconseja sobre la promoción de la investigación y la capacitación sobre seguridad química (Debia, 2010; UnIDA, 2007)

2.2. Marco Jurídico general

2.2.1. Convenio de Rotterdam

Fue adoptado el 10 de setiembre de 1998 y entró en vigencia el 24 de febrero de 2004. El objetivo del mismo es promover la responsabilidad compartida y el esfuerzo conjunto de las Partes en la esfera del comercio internacional de ciertos productos químicos peligrosos, a fin de proteger la salud humana y el medio ambiente frente a

posibles daños y, contribuyendo de ese modo, a su utilización ambientalmente racional. También prevé el intercambio de información acerca de sus características, estableciendo un proceso Nacional de adopción de decisiones sobre su importación y exportación y, difundiendo esto a sus Partes.

Este convenio es aplicable, a través de las Partes, a plaguicidas y productos químicos que hayan sido prohibidos o rigurosamente restringidos por motivos de seguridad para la salud pública o el medio ambiente.

2.2.2. Convenio de Estocolmo

Este convenio entró en vigencia en mayo de 2004. El objetivo del mismo es la protección de la salud humana y del medio ambiente frente a los contaminantes orgánicos persistentes (COPs). Entre los objetivos particulares más importantes se encuentran: eliminar la producción intencional y uso del COPs; minimizar la emisión accidental de COPs de los procesos de producción, tales como dioxinas y furanos; asegurar que los acopios y desechos de COPs sean gestionados correctamente e imponer ciertas restricciones al comercio.

2.2.3. Convenio de Basilea

Esta convención, que entró en vigencia en mayo del 1992, trata sobre el control de los movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y de su eliminación. La misma cubre sustancias peligrosas que tengan una o más características especificadas: explosivas; inflamables; infecciosas; tóxicas o ecotóxicas.

Corresponde señalar que este convenio, además, involucra a aquellos desechos que son considerados o definidos como “*peligrosos*” por la legislación nacional de un Estado Parte involucrado en este tipo de operaciones.

El convenio no prohíbe la realización de las operaciones, sino que compromete a los Estado Parte a adoptar “todas las medidas posibles para garantizar que los desechos peligrosos y otros desechos se manejen de manera que queden protegidos el medio ambiente y la salud humana”

2.3. Normativa internacional específica

2.3.1. Código de Conducta Internacional para la Distribución y Uso de Pesticidas

La Organización para la Alimentación y la Agricultura de Naciones Unidas produjo en el año 1985 un *código de conducta de aplicación* que, fue revisado por última vez, en el año 2013 (FAO, 2013). El objetivo del mismo es limitar los efectos peligrosos de los pesticidas.

Del análisis del documento se extraen las cuestiones esenciales y que pueden ser aplicadas al caso particular del diseño de estrategias para el manejo de los envases de pesticidas.

En el mismo, se establece la estrategia de *ciclo de vida* para la gestión de los pesticidas a fin de integrar todas las etapas que el producto debe atravesar desde su producción hasta su disposición final. Estas etapas incluyen: desarrollo, registro, producción, comercio, embalaje, etiquetado, distribución, almacenamiento, transporte, manejo, aplicación, uso, disposición y monitoreo de los pesticidas y sus residuos y de los desechos y envases vacíos.

Se entiende como *análisis de ciclo de vida* la definición brindada por la norma ISO 14040 (2006):

“El Análisis de Ciclo de Vida es una técnica para determinar los aspectos

ambientales e impactos potenciales asociados a un producto: compilando un inventario de las entradas y salidas relevantes del sistema, evaluando los impactos ambientales potenciales asociados a esas entradas y salidas, e interpretando los resultados de las fases de inventario e impacto en relación con los objetivos del estudio”.

En la Fig. 2.1 se esquematizan las actividades principales que componen el ciclo de vida para un pesticida.

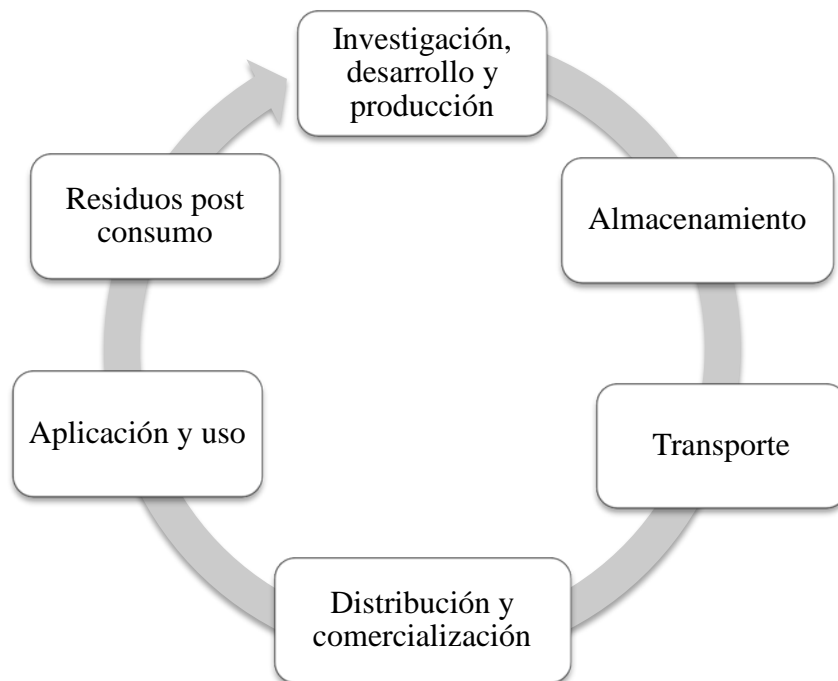


Fig. 2.1. Actividades principales que componen el ciclo de vida de un pesticida (adaptado del Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente –PNUMA, 2013)

Por otro lado, el documento sugiere asignar responsabilidades a los actores principales del ciclo del producto como ser industrias, comerciantes y Estados. A continuación, se describen las responsabilidades relacionadas con la *gestión de los envases* para lo cual se aconsejan prácticas que deben implementar los actores correspondientes:

- Prestar atención a la elección del envase de acuerdo a las características del

mercado conducentes a minimizar riesgos para los usuarios, el público y el medio ambiente.

- Brindar soporte a usuarios para que manejen adecuadamente los envases vacíos.
- Introducir el uso de envases “listos para usar”.
- Utilizar envases *retornables* o *rellenables* donde existan sistemas efectivos de recolección disponibles.
- Procurar envases que no sean atractivos para un subsecuente reúso y promover programas que desalienten el reúso en los lugares que no dispongan de sistemas de recolección.
- Usar envases que no sean atractivos o fácilmente abribles por niños.
- Envasar o reenvasar los productos en condiciones que se cumplan normas mínimas de seguridad.
- Establecer servicios de recolección y disposición segura de envases y de los remanentes de pesticidas.
- Proteger la biodiversidad y minimizar los efectos adversos de los pesticidas en el ambiente (agua, suelo, aire) y sobre los organismos para los cuales no está destinado su uso.
- Envasar, almacenar y disponer los pesticidas de acuerdo a principio relevantes de FAO, PNUMA y OMS.
- Inventariar pesticidas obsoletos almacenados y de sus envases vacíos en colaboración con organismos multilaterales. En este sentido, se debe establecer

un plan de acción, para la disposición final o remediación de sitios contaminados de forma ambientalmente correcta.

- Complementar el trabajo de organizaciones internacionales y de agricultores para implementar políticas y prácticas que eviten la acumulación de pesticidas obsoletos y envases vacíos.
- Legislar y establecer los mecanismos de control necesarios para la regulación de los pesticidas, su mercado y el uso a través del ciclo de vida.
- Tomar medidas regulatorias para prohibir el reenvasado o trasvasado de pesticidas en recipientes no adecuados.

2.3.2. Pautas para el manejo de envases vacíos de pesticidas

En mayo de 2008 la OMS y la FAO (FAO y OMS, 2008), publican las “Directrices sobre opciones de manejo de envases vacíos de plaguicidas”, en el marco del “código internacional de conducta para la distribución y uso de pesticidas” y de los convenios de Rotterdam, Estocolmo y Basilea.

En este documento se proponen alternativas para la implementación de un esquema de gestión de envases *no retornables* que cumplan con el requisito fundamental de evitar daños a la salud humana y al medio ambiente y en el marco del *ciclo de vida* del producto.

Las pautas de gestión incluyen el *diseño de los envases*, cuyas características, deben minimizar los riesgos de volcado durante su transporte y almacenamiento, los riesgos de exposición a las personas, los aplicadores y la contaminación ambiental luego de su uso. En este sentido, recomienda ciertas particularidades que deben cumplir los materiales de construcción y el formato de los envases, así como, las posibilidades de disponerlos.

Así mismo, se describen una serie de alternativas para los envases que no puedan encuadrarse como *no retornables*. Una de ellas, son los *envases retornables*, que permitan su relleno con el mismo producto por parte de los fabricantes y en condiciones normalizadas. La otra alternativa es el uso de *envases solubles en agua*; estos permitirían preparar las soluciones de trabajo incorporando el producto y su envase dentro de los tanques de las fumigadoras. De tal forma se evita el contacto directo del trabajador con el agroquímico y, a su vez, se suprime la disposición final del envase y sus remanentes.

En cuanto al manejo de los envases no retornables se presentan una serie de alternativas, que a su vez, son jerarquizadas como se indica en la Fig. 2.2

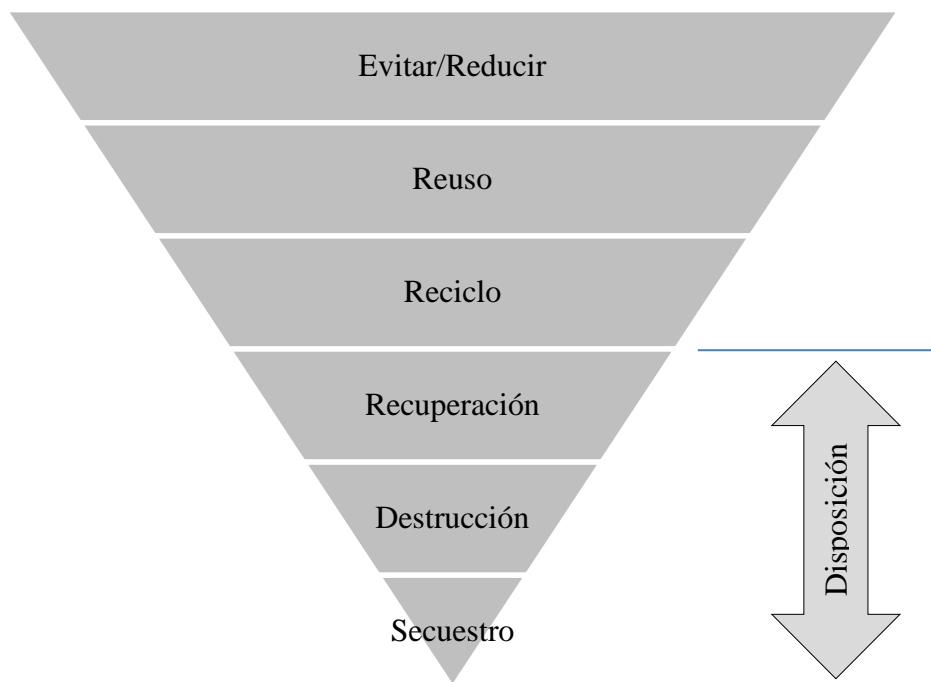


Fig. 2.2. Jerarquía de instrumentos de gestión para envases de agroquímicos vacíos.

En la parte superior de la pirámide invertida se encuentra la alternativa de primer orden *evitar* o *reducir* el uso del pesticida. Seguidamente, de acuerdo a este trabajo, se impone el *reuso* de los envases. El *reuso* implica el retorno de los recipientes al fabricante de producto a fin de ser acondicionados y empleados para el mismo propósito. Un escalón

más abajo, se encuentra el *reciclo*. Este, conlleva el procesamiento del material constitutivo de los recipientes; sea metal, plástico o papel; que pueda ser usado en la fabricación de objetos. Los métodos clasificados como de *disposición* suponen una desnaturalización del material, es decir el quemado del plástico y/o papel. En el proceso de *recuperación*, el calor generado por la combustión se destina a la producción de energía, por ejemplo, en hornos cementeros. Por otro lado, en los procesos de *destrucción* no se recupera la energía de la combustión, si bien esta, debe realizarse en condiciones controladas, para evitar la contaminación, en hornos de alta temperatura. En estos dos casos, especial consideración se ha de tener en cuenta si el material plástico tiene como constituyentes compuestos clorados. Por último, a través de la operación de *secuestro*, se pretende dar un destino final seguro en, por ejemplo, un relleno sanitario.

Respecto al *lavado* de los envases posteriormente a su uso en campo, se plantea como una acción prioritaria, no solamente desde el punto de vista de evitar la polución, sino también, del aprovechamiento de los remanentes de pesticidas cuyo valor económico puede ser significativo. Además plantea, que el transporte y/o disposición de los envases no lavados es más costoso en el caso que la normativa aplicable los clasifique como *residuos peligrosos* cuando el lavado no es correctamente realizado y verificado.

Las técnicas de lavado que se detallan en el documento son: el *triple lavado*, el *lavado a presión* y el *lavado a presión incorporado* a los equipos de aplicación.

Respecto del control de la aplicación de las técnicas de lavado se plantea comprometer a los organismos gubernamentales a realizar las inspecciones correspondientes. También aconseja a los gobiernos normar la prohibición de la práctica de enterramiento o quemado en campo.

La efectividad del sistema de gestión de envases puede favorecerse *involucrando a*

los actores del sistema, entre ellos, el gobierno, la industria, los importadores y distribuidores, los aplicadores, ONG's, recicladores y/o empresas de tratamiento de residuos.

En cuanto a la *naturaleza y escala* del sistema de gestión sugiere que debe ser evaluada convenientemente antes de su puesta en funcionamiento. En la misma, deberían incluir aspectos como el tipo de material usado, la cantidad de envases que se pretende tratar, la logística de la distribución y la estacionalidad del producto.

Desde el punto de vista *legal* el sistema podría basarse en un esquema voluntario en el cual las empresas que comercializan los productos impulsen la adhesión de los aplicadores. De todas maneras, puede darse el caso que no exista interés o voluntad de las partes con lo cual el sistema podría no ser exitoso. Un esquema sustentable en el tiempo se puede alcanzar en la medida que exista una regulación aplicable y un financiamiento adecuado.

El *financiamiento* del sistema puede estar soportado por los proveedores, impuestos específicos sobre el producto o bien impuestos generales. Además, el uso de *incentivos económicos*, aumentaría la cantidad de envases que retornan a las industrias productoras, las cuales deberán hacerse cargo de los mismos ya sea para su retorno al sistema o para su disposición. Los inconvenientes observados en este tipo de alternativa son la generación de un circuito informal que puede escapar al control, y/o el costo de gestión.

El funcionamiento del esquema debe ser acompañado de *infraestructura y logística* adecuadas. En cuanto a la logística, una de las alternativas es que sea asumida por el gobierno o bien por instituciones sin fines de lucro. Para cualquiera de ellas que se elija, se establecerán a priori responsabilidades que incluyen la logística de recolección de envases, la provisión de infraestructura necesaria, los procedimientos para el traslado y las

tecnologías para un tratamiento ambientalmente correcto.

Por último, el aspecto *comunicacional* y la *disponibilidad* de información pública han de tenerse en cuenta, esto incluye la información que acompaña el etiquetado de los productos, los programas de educación y las campañas publicitarias.

2.4. El proyecto de “Gestión de envases de agroquímicos y sus contenidos residuales para el área de influencia de departamento Castellano de la Provincia de Santa Fe”

El proyecto que aborda la problemática de los envases vacíos de pesticidas surge del Municipio de Rafaela en la provincia de Santa Fe. La redacción del mismo culmina en marzo de 2012, a partir de los aportes de numerosas instituciones, bajo la coordinación del Programa Rafaela + Sustentable dependiente de dicho Municipio.

El propósito de este proyecto es generar un sistema de gestión de envases y de sus contenidos residuales a escala piloto en una región acotada a unos cuantos departamentos de la provincia de Santa Fe y, utilizar la experiencia de esta iniciativa, para sumarla a un programa de características nacionales. Este programa de características nacionales es impulsado, además, por la Comisión Nacional de Investigaciones sobre Agroquímicos (CNIA).

Los fundamentos del proyecto se basan en la inexistencia en Argentina de un sistema de gestión que dé una respuesta completa a este problema y que, además, cumpla con las legislaciones vigentes. Las legislaciones, tanto en el orden Nacional como Provincial, clasifican a los envases residuales de pesticidas como *residuos peligrosos*.

En este trabajo se analiza en detalle el proyecto señalado teniendo en cuenta las

recomendaciones efectuadas por la FAO y la OMS en los documentos citados en los apartados 2.2.1 *Código de Conducta Internacional para la Distribución y Uso de Pesticidas* y 2.2.2 *Pautas para el manejo de envases vacíos de pesticidas*. Las recomendaciones fueron organizadas en la Tabla 2.1 a fin de facilitar el trabajo.

Tabla 2.1: Recomendaciones para un Sistema de Gestión de Envases de pesticidas.

N°	Apartado	Características
1	Envases	Diseño Rotulado
2	Esquema de gestión	Reducción de uso Retorno/rellenado Envases soluble en agua Reciclado Recuperación de recurso Destrucción Enterramiento
3	Lavado en campo	Triple lavado Lavado a presión Lavado a presión integrado Control de lavado
4	Clasificación de envases lavados	Residuo peligroso Residuo No peligroso
5	Disposición en el lugar de uso	No se realiza Quemado Enterrado
6	Involucramiento institucional	Gobierno (Nación., Provincia, Municipio) Industria Importadores Distribuidores Usuarios Recicladores Procesadores de residuos

6	Involucramiento institucional	Colegios profesionales Cooperativas Organismos educativos Organismos de Ciencia y Técnica ONG's (Organismos No Gubernamentales) Otros	
7	Naturaleza y escala de aplicación	Escala	Local Regional Nacional
		Naturaleza	Tipos de pesticidas Material de envases Tamaño de envases Cantidades
8	Estudios previos	Identificación de la cadena de distribución	
		Uso de envases	Volumen estacional Distribución geográfica
9	Etapas de proyecto	Estudio factibilidad Proyecto piloto en regiones Esquema nacional	
10	Sustento legal	Esquema voluntario Sistema regulado Otras normas aplicables	
11	Sustento económico	Impuestos	A proveedores A las ventas Generales
		Incentivos	Económicos Voluntarios Compulsivos
12	Administración	Gobierno Entidad sin fines de lucro	
		Responsabilidades establecidas	Logística de recolección Procesado del material Tecnología ambientalmente correcta
		Centros de recolección	

		<p>Mecanismo inverso</p> <p>Pretratamiento</p> <p>Reciclado</p> <p>Disposición final de materiales y efluentes</p>
13	<p>Información y comunicación</p>	<p>Diseño de etiquetas</p> <p>Programa de educación</p> <p>Campañas publicitarias</p>

2.5. Análisis de Proyecto

2.5.1. Diseño de envases

El proyecto define la gestión de envases como “las acciones involucradas” desde su generación, su manejo por el aplicador, almacenamiento transitorio, transporte y tratamiento hasta su disposición final o utilización como insumo de otro proceso”. Se entiende a partir de esta definición que el concepto de ciclo de vida, recomendado por el código de conducta de FAO (FAO, 2013), se aplica a partir del envase vacío ya utilizado.

En este sentido, es recomendable interactuar con la industria de los agroquímicos y fabricantes de envases a fin de contemplar en los diseños aspectos particulares como: la facilidad del enjuague, la minimización del contenido residual y de material utilizado para la construcción. Así mismo, esto no debería poner en riesgo la seguridad (física) de los envases.

Por otro lado, se debería contemplar la información provista a los aplicadores vía etiquetado de productos respecto al sistema de manejo de envases que se aplica en la región y las obligaciones que el mismo genera, como ser lavado post-uso o del transporte hacia los centros de acopio instalados.

Teniendo en cuenta que la comercialización de los productos tiene alcance nacional y, que en un principio, el sistema de gestión es de alcance regional, se debería aplicar un sistema diferencial de etiquetado por parte de los proveedores locales con la información pertinente.

2.5.2. Clasificación del esquema de Gestión

El sistema de manejo de envases está planteado como una experiencia piloto. Intrínsecamente incluye dos esquemas por separado, por un lado, el *reciclo* y por el otro, el *recupero* o la *destrucción* según corresponda.

Si bien no se presenta un relevamiento del tipo y material con los cuales se expenden los pesticidas en el área del proyecto, el manejo está dirigido a los envases que son *no retornables* fabricados de material plástico.

El esquema principal de manejo es el *reciclo* mediante el cual el material de los envases es sometido a un procesamiento para recuperar el plástico. Este plástico sería comercializado para su uso en aplicaciones autorizadas por el o los organismos competentes.

En una primera etapa solo serían aceptados los envases plásticos de *glifosato*. Aquellos envases cuyo contenido no pudiera ser identificado serían derivados al otro esquema de manejo que, alternativamente, como se dijo anteriormente, puede ser el *recupero* (por ej: aprovechamiento energético en hornos cementeros) o la *destrucción total* (incineración en planta de tratamiento de residuos peligrosos). De las alternativas de *recupero* o *destrucción* no se especifica cuál de ellas sería escogida.

2.5.3. Lavado de los envases

El proyecto recomienda que se establezca la obligatoriedad de implementar el lavado de los envases en campo siguiendo alguna de las alternativas expuestas.

Esta obligación generaría para los aplicadores y/o usuarios del producto el compromiso de su implementación. Además, se propone una articulación con las autoridades competentes para verificar la efectiva implementación que puede efectivizarse a través de regulaciones y su adecuada fiscalización. Por otro lado, también recomienda proponer a los fabricantes de maquinaria agrícola la incorporación en sus diseños de un sistema de lavado de envases.

Las recomendaciones de la implementación por parte de los usuarios del triple lavado estarían incluidas en las campañas de concientización y de educación a realizarse en el marco del proyecto.

Más allá de las recomendaciones realizadas, el proyecto considera inválido el procedimiento de triple lavado como garantía de limpieza. Esta consideración, se fundamenta en los resultados de un estudio previo que, como resultado de encuestas a productores, se concluyó que los mismos desconocían la práctica de triple lavado y, como consecuencia de ello, el procedimiento no sería efectivo para el fin planteado de disminuir los contenidos residuales (UnIDA, 2007). Como alternativa, el proyecto plantea un sistema de lavado y descontaminación de los efluentes a realizarse en la planta de procesamiento de envases.

En el lavado en planta se generarían efluentes contaminados, los mismos, serían tratados antes de su disposición final a través de un proceso avanzado de oxidación. La implementación de este proceso incluye un fotorreactor cuyo diseño estará basado en los aportes que se realizan en esta tesis.

2.5.4. Clasificación de envases

En Argentina los envases usados de agroquímicos son considerados como “residuos peligrosos”. Actualmente, solo en la provincia de Mendoza, los envases que contengan menos de 0,1 % del agroquímico original, se consideran como residuos “no peligrosos”. El proyecto considera de muy difícil aplicación un sistema de fiscalización de este tipo, por lo tanto los envases en su totalidad, más allá de que se haya practicado el lavado en campo, se tratarán como “residuos peligrosos”^{1, 2} siendo que hasta el presente, no existe normativa que los desclasifique como tal en caso de que les sea aplicado alguna técnica de lavado previo en campo.

Esta clasificación como residuo peligroso implica que el transporte deberá realizarse en cumplimiento de los Decretos provinciales 274/10 y 1844/02 referidos al transporte por carreteras de residuos peligrosos y a las inscripciones a las que se refiere el Decreto 552/97 reglamentario de la Ley provincial 11.273 sobre productos fitosanitarios.

2.5.5. Disposición de envases en el lugar de uso

La FAO/OMS, recomiendan la prohibición de las prácticas de quemado o enterrado de los envases. El proyecto no hace referencia puntualmente a este apartado. En este sentido, se debería proponer a las autoridades competentes que se reglamente la prohibición de esta práctica y se realicen los controles correspondientes para su cumplimiento.

¹ Ley nacional 24.051 y su Decreto reglamentario 831/93

² Decreto provincia de Santa Fe 1844/02

2.5.6. Involucramiento institucional

Desde el proyecto se ha logrado dar intervención a un número importante de instituciones que se especifican en la Tabla 2.2.

Si bien no están identificados dentro del listado el proyecto contempla como actores del mismo a empresas que elaboran los envases, aplicadores y sindicatos de trabajadores rurales, transportistas y operadores de residuos peligrosos.

Tabla 2.2. Instituciones involucradas en el proyecto

Sector	Entidad
Gobierno Nacional	<ul style="list-style-type: none"> · Secretaria de ambiente y desarrollo sustentable · Ministerio de Economía
Gobierno Provincial	<ul style="list-style-type: none"> · Subsecretaría de Gestión Ambiental
Gobierno Municipal	<ul style="list-style-type: none"> · Programa Rafaela + Sustentable · Secretaría de Desarrollo e innovación · Dirección de Medio Ambiente · Secretaría de Obras Públicas y Planeamiento · Fiscalía Municipal · Secretaría de Servicios Retributivos · Consejo Deliberante · Foro Regional de Medio Ambiente (Integrado por Municipios de Esperanza, Sunchales, Ceres, Gálvez, San Jorge y San Cristobal)
Industria	<ul style="list-style-type: none"> · Cámara de la Industria Argentina de Fertilizantes y Agroquímicos (CIAFA) · Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes (Casafe) · Centro Comercial e Industrial de Rafaela
Distribuidores	<ul style="list-style-type: none"> · CIAFA · Cámara Empresaria de Proveedores de Insumos Agropecuarios de la Provincia de Santa Fe
Usuarios	<ul style="list-style-type: none"> · Sociedades Rurales de Rafaela y la Región · Centro de Acopiadores de Santa Fe

Colegios Profesionales	<ul style="list-style-type: none"> · Colegio de Ingenieros Agrónomos de la Provincia de Santa Fe
Organismos de CyT	<ul style="list-style-type: none"> · Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) · Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) · Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) (UNL-Conicet)
ONG's	<ul style="list-style-type: none"> · Asociación Civil para el Desarrollo y la Innovación Competitiva Agencia Rafaela (ACDICAR) · Fundación Potenciar
Otros	<ul style="list-style-type: none"> · Empresa Deisa S.A.

2.5.7. Naturaleza y escala de aplicación del proyecto

La escala del proyecto es de alcance regional con asiento en la ciudad de Rafaela. Abarca cinco departamentos de la región centro de la provincia de Santa Fe, a saber, San Cristobal, Castellanos, Las Colonias, San Martín y San Jerónimo.

El esquema, básicamente, consiste en el traslado por parte de los usuarios de los envases vacíos a centros de acopio previamente establecidos y, derivándolos luego, a una planta de procesado a construir en la ciudad de Rafaela.

El cuanto a la naturaleza de los envases a procesar se discriminarían los envases plásticos según sean de glifosato o no. Los envases a reciclar son los “bidones plásticos de glifosato”; mientras que, los envases del resto de pesticidas seguirán la alternativa de “valorización energética” o “destrucción total”.

La cantidad de envases de glifosato fue estimada en número y en kilogramos en base a un informe estadístico del Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca de la Nación. Los cultivos considerados para esta estimación, incluyen a los cuatro principales: trigo, maíz, girasol y soja; a la vez, su siembra, está discriminada por los departamentos que constituyen el área de influencia.

Si bien se menciona al polipropileno (PP) como material a reciclar, en el cuerpo del proyecto no se indica la existencia de otras modalidades u otros tipos de recipientes utilizados para la distribución de los productos.

2.5.8. Identificación de la cadena de distribución

Los actores en la cadena logística del proyecto están identificados en forma general. En este sentido, no han sido identificados los integrantes de cada nivel de esta cadena, por ejemplo fabricantes, distribuidores, importadores, puntos de venta.

2.5.9. Relevamiento del uso y manejo de envases

En el proyecto se realizan estimaciones preliminares de uso de envases en el área de influencia aunque no provee detalles de la distribución estacional.

Según lo analizado dentro de los antecedentes del proyecto, Argentina, no cuenta en la actualidad con un sistema de gestión de envases de agroquímicos. Las experiencias son locales como son los casos de la provincia de Mendoza y el Programa Agrolimpio, impulsado por Casafe. Estas, se consideran experiencia no sistemáticas y que no están incluidas dentro del marco legal vigente.

2.5.10. Etapas del proyecto

Como se mencionó anteriormente, el proyecto, está en una etapa de estudio de factibilidad aunque desde un principio se plantea el alcance regional del mismo, como escala previa, a la formulación de un proyecto nacional.

En este apartado, se analiza si en la formulación del proyecto se han tenido en cuenta las etapas que corresponden al planteo de un estudio de factibilidad. Para ello, se utilizó una adaptación del trabajo realizado por Hoagland y Williamson (2000), en el cual se proponen

los aspectos esenciales que corresponde tener en cuenta en un estudio de factibilidad. Estos aspectos se sintetizan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Análisis de factibilidad

N°	Aspectos		Evaluación	
1	Fuente de materia prima	Se obtiene actualmente en la región	SE	
		Se proyecta obtenerla en la región	/	
		Parte se obtendrá en la región	/	
		No se obtendrá en la región	/	
2	Producción y distribución	Costos de transporte	De materias primas	NE
			De productos terminados	NE
		Costos de almacenamiento		NE
		Otros costos de abastecimiento/distribución		NE
3	Requisito de las instalaciones	Localización, zonificación, otras restricciones, espacio para expansión, impuestos		SE
		Acceso para el transporte		SE
		Acceso a disposición de efluentes y residuos		SE
		Acceso a servicios públicos, restricciones, condiciones especiales, descuentos.		SE
4	Edificios y equipos	Existencia de edificios y equipamiento para alquilar o ser alquilado.		SE
		Se requiere alquilar instalaciones o se ofrecerá para alquilar		NE
5	Capital	Requerimientos de capital para instalaciones de comercialización		NC
		Adquisición del sitio		SE
		Instalaciones y equipos		SE
		Capital operativo		NE
		Financiación para inversión de capital y recuperación de la misma		EE

6	Mano de obra	Disponibilidad de mano de obra local capacitada		NE
		Nivel salarial que se puede ofrecer		NE
		Efecto de los salarios y regulación laboral		NE
		Sindicatos involucrados		NE
7	Personal para la gestión y supervisión	Disponibilidad local de personal para la gestión y necesidad de capacitación		NE
		Disponibilidad local de personal para la supervisión y necesidad de capacitación		NE
8	Organización	Estructura legal de la compañía-cooperativa, empresa ordinaria, sociedad, etc.		EE
9	Venta del producto	Identificación de áreas de competencia para el producto	Volumen	SE
			Calidad y consideraciones especiales	SE
			Estacionalidad de la producción de los competidores en la región	NE
			Organización y servicio de ventas	NE
10	Tipo de producto propuesto	Consumo final		NC
		Posterior procesado		SE
		Por menor, por volumen, venta institucional, etc.		NE
11	Plan de ventas	Agente, personal propio, intermediario, contrato		NE
12	Transporte del producto	Distancia a los mercados primarios		NE
		Modo de transporte		NE
		Tarifas		NE
		Requerimientos especiales de manejo	Humedad/temperatura	NE
			Plazo de entrega	NE

Referencias: en la columna titulada “Evaluación” se utilizó la siguiente nomenclatura:

NE: aspecto no evaluado en el proyecto

SE: aspecto evaluado en el proyecto

EE: aspecto en proceso de evaluación

NC: aspecto que no corresponde ser evaluado

2.5.11. Sustento legal

El esquema planteado se sustenta en los alcances del decreto provincial 1844/02 sobre generación, manipulación, almacenamiento transitorio, tratamiento y disposición final de residuos peligrosos. En esta norma se establece que los usuarios de pesticidas son considerados generadores de residuos peligrosos siendo que desechan envases vacíos que contienen restos de pesticidas. La condición de usuarios puede ser la de aplicador, productor, empresa, etc. Aquellos que sean clasificados como generadores de residuos peligrosos tienen la obligación de registrarse como tales ante la autoridad de aplicación de esta norma.

Además de la transferencia de responsabilidades, respecto a la generación de residuos peligrosos, el proyecto contempla la implementación de un esquema de trazabilidad de los envases. Este, sería implementado en una instancia posterior y requeriría el desarrollo de un sistema informático que contemple el seguimiento del envase a lo largo de la cadena de distribución del producto y hasta que los mismos sean devueltos a los centros de acopio.

Si bien se plantea, el cumplimiento de la normativa general ambiental de la provincia (Ley 11.717) y de los decretos que de ella se derivan no están especificadas, por ejemplo, las normativas que establecen la obligación de ejecutar la evaluación de impacto ambiental (Decreto 101/03) y la que corresponde al vertido de los efluentes de la planta (Res. Dipos 1089/82).

2.5.12. Sustento económico

Respecto al sustento económico, se prevé que el sistema se autofinancie a partir de la venta del material obtenido marcando taxativamente que el costo del manejo “no debe ser trasladado al costo del producto”.

2.5.13. Administración

Para la administración del sistema se propone crear un organismo público-privado. Las responsabilidades que este organismo debería asumir serían, fundamentalmente, la logística de la recolección, el procesado del material y la aplicación de tecnologías correctas desde el punto de vista ambiental.

2.5.14. Logística

La logística del sistema partiría de la voluntad de los usuarios de trasladar los envases usados a los *centros de recolección*. Estos centros, deberían ser habilitados y gestionados por los municipios que forman parte de la región que abarca el proyecto. La administración de sistema garantizaría el traslado de los envases, en las condiciones requeridas por la normativa, hacia la *planta de reciclado*

También se prevé interesar a las empresas productoras de pesticidas a que implementen mecanismos inversos. Estos mecanismos consistirían en que las mismas empresas se encarguen de garantizar cualquiera de las opciones de tratamiento existentes, que incluyen, el pretratamiento de los envases y el reciclado, como así también, los efluentes generados en el proceso.

2.5.15. Información y comunicación

El proyecto contempla la implementación de campañas de difusión y de capacitación. Estas, promoverían que se implemente el triple lavado en campo, el uso responsable de pesticidas, las buenas prácticas de manejo y la responsabilidad de los usuarios en la gestión de envases.

2.6. Diagrama de flujo de la planta de reciclado de envases

Una parte importante del sistema de gestión de envases es su tratamiento en la *planta de reciclado*. Desde el punto de vista normativo, esta planta, debería regirse por el decreto citado 1844/02.

En la Fig. 2.3, se presenta un esquema de ingresos y egresos de los componentes fundamentales de la planta.

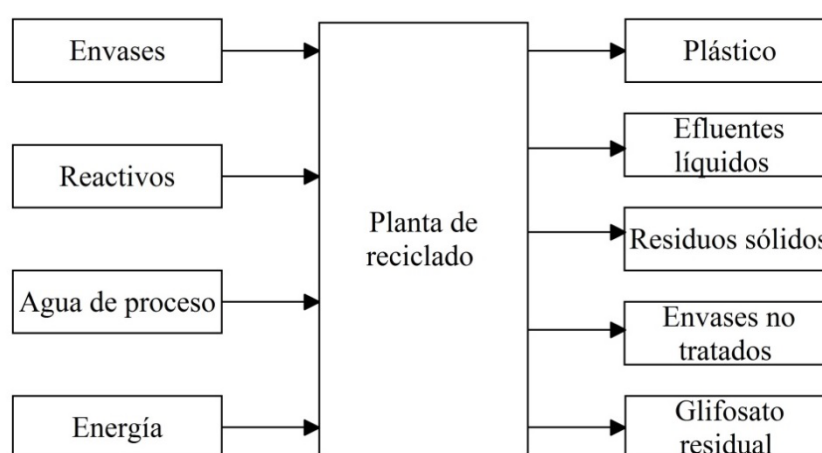


Fig. 2.3. Ingresos y egresos de la planta de reciclado

Según la logística planteada ingresan a la planta los envases provenientes de los centros de acopio; estos se clasifican, en una primera instancia, según contengan o no remanentes de líquidos no identificables o que no se correspondan con envases de glifosato. Los que puedan identificarse como envases lavados o que contengan remanentes de glifosato seguirían el proceso de reciclado en la planta. El resto de los envases se enviarían a los *operadores de residuos peligrosos* autorizados ya sea para la recuperación de su contenido energético o su destrucción total.

Los reactivos indicados en el esquema corresponden a los necesarios para el tratamiento de los efluentes.

El agua se utiliza a lo largo del proceso en operaciones como molienda, lavado o separación de plásticos. Mientras que la energía correspondería a la operación de los equipos, fundamentalmente, proveniente de la red eléctrica.

En cuanto a los egresos, el plástico es el producto fundamental que debería cumplir con determinados estándares que la autoridad correspondiente fije para su comercialización.

Los residuos sólidos como tierra, restos de etiquetas y otros tipos de plásticos, se considerarían como *peligrosos* sin contuvieran restos de glifosato. En tal caso serían derivados al operador de residuos peligrosos.

En cuanto a los residuos que se clasifiquen como *no peligrosos* podrían ser dispuestos convenientemente en rellenos sanitarios.

Los envases que se rechazarían, como se mencionó anteriormente, seguirán el esquema de gestión, de aprovechamiento energético o destrucción total.

El glifosato residual considerado este como una solución acuosa que lo contiene en alta concentración, como se verá luego, se enviaría a plantas de incineración y, de ser aprobado por la autoridad competente, volver a ser utilizado como herbicida.

En la Fig. 2.4, se presenta un diagrama de flujo de la planta de reciclado. El esquema planteado en esta tesis fue propuesto al grupo de trabajo de Rafaela. El objetivo general del esquema es integrar la gestión del agua a una planta convencional de reciclado de envases de plástico, en este caso, propuesta por la empresa Deisa. De esta manera, evitar, por un lado, la contaminación de recursos naturales vía efluentes líquidos o residuos sólidos y además, minimizar el uso de agua y de energía.

La minimización del uso del agua debería hacerse, fundamentalmente, debido a que

en esta zona de la provincia es un recurso limitado. Esto es así, pues las fuentes naturales subterráneas, a través de las cuales se realiza la provisión poseen alta salinidad. Entonces, un tratamiento previo, es fundamental; sea este realizado por osmosis inversa o utilizando resinas de intercambio iónico.

El volumen de glifosato que ingresa a la planta como residuo en los bidones dependería del grado y forma del lavado realizado en campo. Por lo tanto, las estimaciones en cuanto a las dimensiones del sistema de tratamiento de agua, deberán realizarse previendo que los envases contendrían el máximo de cualquier formulado que pudiera retenerse en ellos luego de escurridos. Estas cantidades remanentes, que fueron calculadas en el trabajo de Neder del 2010, se indicaron en la Tabla 1.1.

En cuanto a los objetivos particulares que se tuvieron en cuenta para el diseño del esquema de reciclaje del agua de proceso se presentan los siguientes:

- Minimizar el uso de agua de lavado en tanto garantice que el residuo máximo permitido de glifosato en el plástico reciclado cumpliera con los requisitos que fije la normativa de acuerdo al uso que le sería dado.
- Minimizar el volumen de los efluentes líquidos volcados.
- Minimizar el uso de energía utilizado para degradar el glifosato.
- Disminuir la inversión de capital, los costos de mantenimiento y de operación.
- Maximizar la recuperación de glifosato para su reuso.

En cuanto a la utilización de agua de proceso se plantea un circuito en “contracorriente” respecto del plástico. Se indican en el diagrama de la Fig. 2.4, en colores azul o verde, según sean las corrientes de agua o del plástico respectivamente.

El agua de alimentación del proceso proveniente del tratamiento inicial que podría ser, como se dijo, de ósmosis inversa o desionización, se utilizaría para el enjuague final del plástico procesado. Su caudal, dependería de los residuos máximos permitidos en el producto.

El agua que sale de la *enjuagadora* sería derivada a los procesos de lavado previo del plástico, y luego a la *decantadora* y al *molino* sucesivamente.

A continuación se describe el proceso con más detalles tomando como base siempre el diagrama de la Fig. 2.4. Se indican entre paréntesis las corrientes líquidas referenciadas.

Las corrientes (4) y (26) serían los efluentes del sistema. La (26) es una corriente diluida que, para disponerse, debería cumplir con los estándares ambientales impuestos por la normativa aplicable. En este sentido, y para disminuir la concentración de glifosato, el agua de lavado debería recircularse a través de un sistema de descontaminación, cuya parte esencial, estaría formada por un reactor fotoquímico.

Por otro lado, la corriente (4) debería ser alta en concentración de glifosato, mayor del 15 %, de esta forma se minimizaría el costo de transporte y/o tratamiento. Esta concentración estaría regulada por el ingreso de la corriente (10) proveniente de los equipos de lavado y enjuague.

El plástico pretriturado (5) pasaría a un *molino* que trabajaría en húmedo y luego a un *separador*; ambos equipos estarían alimentados por agua, que intervendría en el lavado de otros equipos de la planta, (10), y que se acumularía en el *tanque de proceso 1*. El *separador* consistiría en un tanque de determinado formato que permitiría separar, por diferencia de densidad, distintos tipos de plástico.

El plástico separado en el punto anterior, (7), ingresaría a un *tornillo transportador*

provisto de un *aspersor* que, a su vez, estaría alimentado por una corriente de agua tratada, (9), que provendría del *tanque de tratamiento* a fin de realizar un prelavado del plástico utilizando pequeñas cantidades de agua.

La corriente sólida (8), se introduciría en una *lavadora*. Para esta operación se utilizaría agua proveniente del *tanque de tratamiento* y, que a su vez, se recircularía a través del *fotorreactor*, el cual permitiría mantener los valores requeridos de concentración de glifosato en el efluente (26).

El plástico lavado, (21), pasaría a la *enjuagadora*, en donde se pondría en contacto con agua limpia (28). El agua que se retiraría de aquí (27) se acumularía en el *tanque de tratamiento*, para su posterior uso o disposición final.

Las corrientes complementarias indicadas en color rojo, corresponden a los reactivos necesarios para la descontaminación (peróxido de hidrógeno e hidróxido de sodio). Las otras, en color celeste, representan el circuito de limpieza del fotorreactor tipo CIP (cleaning in place).

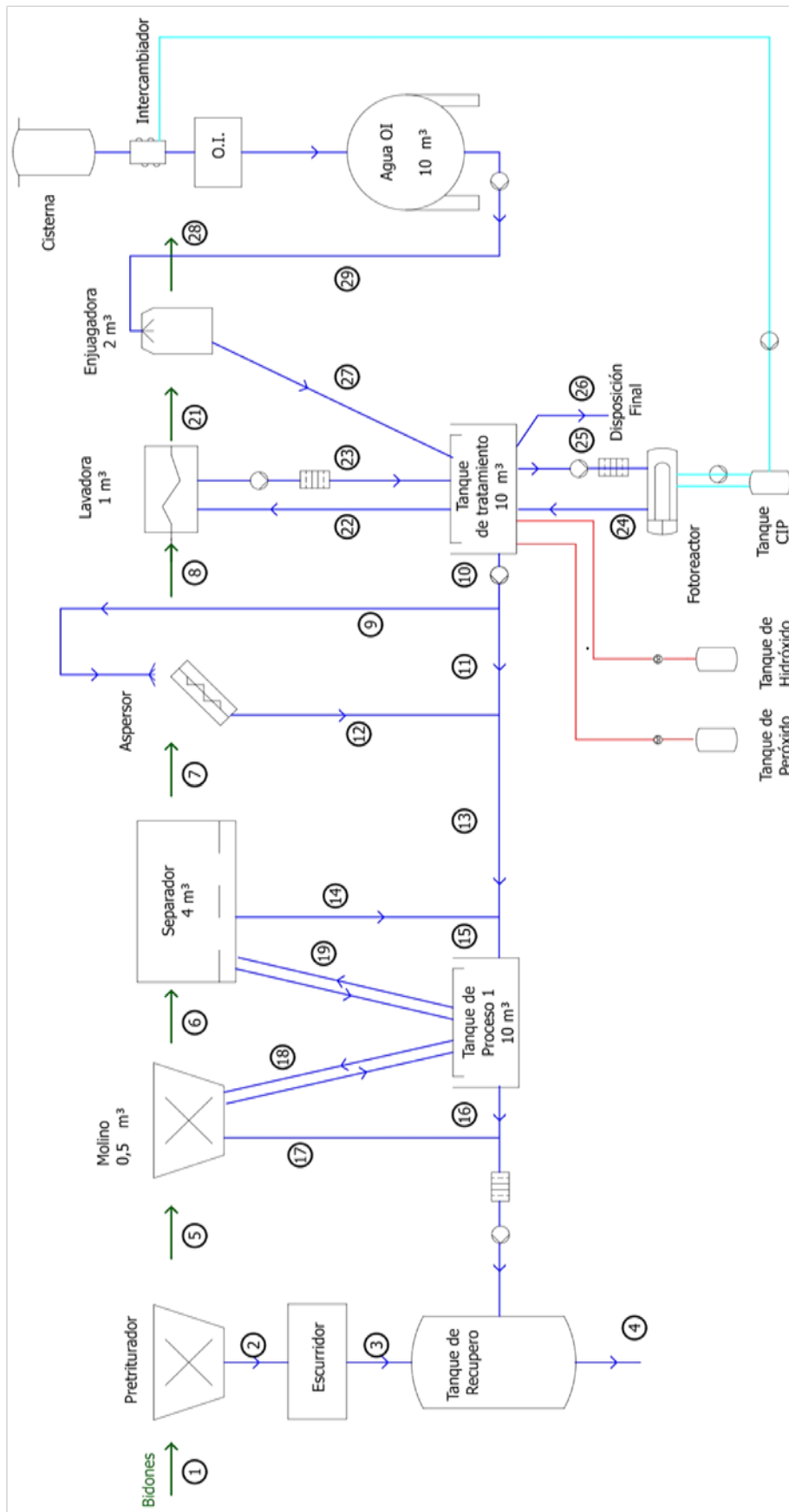


Fig. 2.4 Diagrama de flujo de la planta de reciclado de bidones

2.7. Recomendaciones/Conclusiones

A continuación se consignan las recomendaciones que surgen del análisis del proyecto en relación a los documentos propuestos como guía:

1. Comprometer a las industrias de los pesticidas como así también a las que elaboran envases a que optimicen el diseño de los mismos en función de las características que deben tener según lo expresado anteriormente.
2. Realizar un estudio de mercado que brinde información acerca de las características de los envases utilizados para expender pesticidas (materiales, volúmenes, formatos, etc.).
3. Propender a que las autoridades estatales normen el manejo de envases, fundamentalmente, en lo que hace al lavado en campo; asumiendo el control efectivo, a través de los organismos oficiales competentes.
4. Involucrar a los actores mencionados en el proyecto y que aún no se han integrado. Además, invitar a participar a otros sectores vinculados a la educación y a la comunicación —escuelas, cooperadoras escolares, medios de comunicación.
5. Identificar, en forma particular, a los integrantes de la cadena de distribución de pesticidas y verificar si existe comercialización de productos sin registrar.
6. Investigar la distribución estacional del uso de pesticidas específicamente la del glifosato.
7. Abordar los aspectos indicados, que no han sido tenidos en cuenta en el estudio de factibilidad.

8. Analizar la posibilidad de que parte del costo del sistema de reciclado sea asumido por la industria de los pesticidas. En este sentido, se puede lograr un uso más racional, cuando el costo del producto incorpora (internaliza) los costos ambientales de la actividad.
9. Establecer los requerimientos que se derivan de la legislación provincial en cuanto a la evaluación de impacto ambiental y los requisitos para la disposición de los efluentes.
10. Establecer las condiciones que debe cumplir el plástico reciclado para su comercialización, aun cuando esta, dependa del empleo que se le fuera a dar.
11. Más allá de las recomendaciones efectuadas en estos apartados el proyecto, en general, es congruente con las recomendaciones realizadas por los organismos internacionales competentes FAO y OMS.

Capítulo 3: Cinética de la degradación del glifosato en agua

Para el diseño de un reactor fotoquímico es necesario encontrar una o más expresiones matemáticas que representen la evolución de las concentraciones de las especies reaccionantes dentro del mismo. En este sentido y, en primer lugar, se debe proponer un mecanismo de reacción que explique el camino que conduce desde los reactivos iniciales hacia los productos finales, a través de un esquema detallado de reacciones, que pueden incluir intermediarios de reacción más o menos estables. Luego se seleccionan, de acuerdo al valor de las constantes cinéticas conocidas, las reacciones que puedan representar adecuadamente este proceso de oxidación en la forma más simple posible y que formarán parte del modelo cinético propuesto.

Las expresiones de las velocidades de reacción para los compuestos de interés podrán desarrollarse en base a este modelo cinético. Para poder utilizar estas velocidades en los balances de materia correspondientes, será necesario conocer el valor de las constantes cinéticas de las especies intervinientes. Algunos de ellos se encuentran en la bibliografía y los restantes serán los que se estimarán en este trabajo.

El compuesto cuya cinética de degradación se pretende encontrar, el glifosato, se comercializa formulado en forma de sal, de la cual constituye su parte aniónica. La parte catiónica puede ser potasio, amonio o IPA, como ejemplos de las que se han podido encontrar en el mercado argentino. Por ser la sal de la IPA la más utilizada, se optó por ella para ensayar su degradación. En el PAO empleado, ambas partes del formulado –el glifosato y la IPA– son susceptibles de ser oxidadas por el radical hidroxilo (HO^\cdot), debiéndose las incluir entonces en el modelo cinético para estimar luego su constante.

Las estimaciones de las constantes cinéticas del glifosato y de la isopropilamina se realizan por separado, a través de conjuntos de ensayos experimentales, para los cuales se

emplean los compuestos puros.

Luego, en un tercer conjunto de experiencias, se degrada un formulado comercial de glifosato que contiene su sal isopropilamínica (Eskoba[®] Mipa). A través de estas se verifica el ajuste de la cinética propuesta con las constantes cinéticas calculadas en las experiencias anteriores.

Esta cinética así hallada, proveerá de los parámetros fundamentales para realizar el cambio de escala de un fotorreactor independientemente de la forma, el tamaño y la configuración que se utilice, en la medida que se trabaje en el rango de concentraciones estudiado.

3.1. La degradación del glifosato

La oxidación del glifosato ácido, como ingrediente activo, tratado con el proceso UV/H₂O₂ fue estudiada por Manassero et al. (2010). En este trabajo se analizan los efectos de las variables más significativas en la degradación de glifosato y se propone un mecanismo de reacción de acuerdo con los intermediarios que pudieron ser identificados.

En otros trabajos, en los cuales se degradó glifosato con técnicas de oxidación diferentes a la de UV/H₂O₂ (Barrett y McBride, 2005; Chen et al., 2007; Echavia et al., 2009; Muneer y Boxall, 2008) se encontraron como productos finales de la reacción nitratos y fosfatos y, además, glicina, sarcosina y AMPA (ácido amino metil fosfónico), como intermediarios estables. Empleando el método UV/H₂O₂, (Manassero et al., 2010) se lograron cuantificar nitratos, fosfatos y, en baja concentración, puede ser cuantificada la glicina; pero no se pudo confirmar la presencia ni de sarcosina ni del AMPA. El mecanismo propuesto se expone en la Fig. 3.1.

Desde el punto de vista ambiental es de interés notar que los compuestos identificados carecen de toxicidad, lo cual no implica que otros no identificados y presentes en bajas concentraciones puedan ser tóxicos. Por ende, es de importancia incluir a posteriori, estudios de toxicidad sobre los efluentes tratados.

3.2. Esquema cinético

La derivación del modelo cinético para la degradación del glifosato ácido mediante H₂O₂/UV se basa en el esquema de reacción resumido propuesto en la Tabla 3.1.

El proceso de oxidación se inicia mediante la absorción de radiación por parte del H₂O₂ generando radicales hidroxilos (OH^{\cdot}) según la reacción (1).

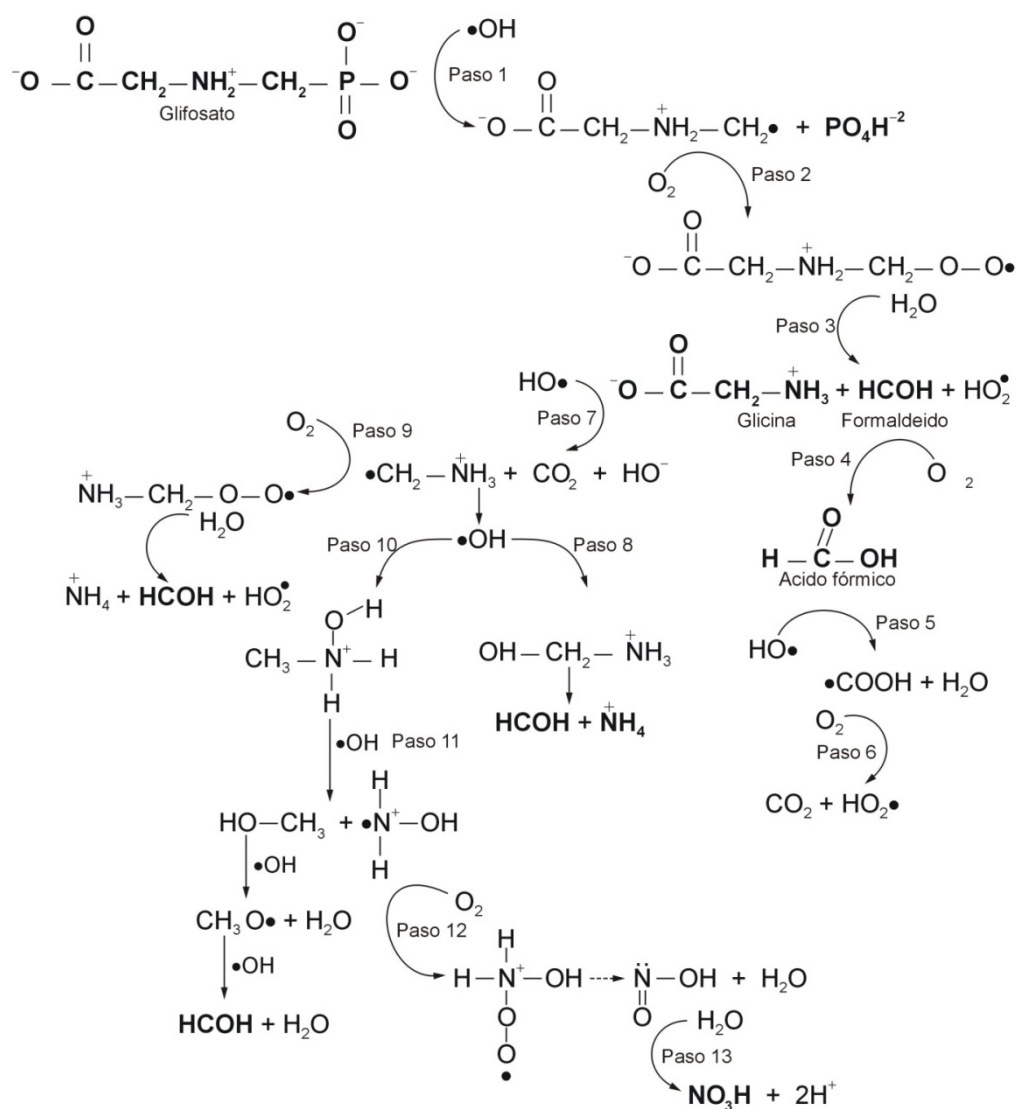


Fig. 3.1. Esquema de la degradación del glifosato

A continuación, como consecuencia de la fotólisis del H_2O_2 , se suceden reacciones en cadena las cuales, al pH de trabajo (5,2), están representadas por las expresiones (2) a (7). Estas, forman parte de las etapas de propagación y terminación del proceso y sus constantes cinéticas están bien documentadas (Buxton et al., 1988; Liao y Gurol, 1995).

La reacción (3) posee una constante cinética varios órdenes de magnitud inferior respecto de la (2), siendo entonces ésta la que domina como etapa de propagación. Mientras que otros autores, en trabajos sobre la degradación de diversos contaminantes con el proceso $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, pudieron probar la preponderancia de (5) sobre (4) y (6), en la etapa

de terminación (Lescano et al., 2012; Liao y Gurol, 1995; Mariani et al, 2013; Zalazar et al., 2007). Por lo tanto, las reacciones (3), (4) y (6), son despreciadas ya que sus contribuciones no son significativas para el esquema de reacción general. Estas suposiciones permiten derivar expresiones cinéticas simples.

Tabla 3.1. Esquema cinético para la degradación de glifosato y la IPA

N°	Paso	Reacción	Constante ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
1	Iniciación	$H_2O_2 + h\nu \xrightarrow{\Phi_P} 2 OH^\cdot$	
2	Propagación	$H_2O_2 + OH^\cdot \xrightarrow{k_2} O_2^{\cdot-} + H^+ + H_2O$	$4,5 \cdot 10^{10}$
3		$H_2O_2 + O_2^{\cdot-} \xrightarrow{k_3} OH^\cdot + OH^- + O_2$	130
4	Terminación	$2 OH^\cdot \xrightarrow{k_4} H_2O_2$	$5,5 \cdot 10^{12}$
5		$OH^\cdot + O_2^{\cdot-} \xrightarrow{k_5} OH^- + O_2$	$1,1 \cdot 10^{13}$
6		$O_2^{\cdot-} + HO_2^\cdot \xrightarrow{k_6} HO_2^- + O_2$	$6,6 \cdot 10^{12}$
7		$HO_2^\cdot \xrightleftharpoons{K} O_2^{\cdot-} + H^+$	$K=1,58 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
8	Descomposición	$HO_2CCH_2NHCH_2PO_3H^- + OH^\cdot \xrightarrow{k_8} \text{Productos}$	k_8
9		$C_3H_{10}N^+ + OH^\cdot \xrightarrow{k_9} \text{Productos}$	k_9

En la reacción (7) se indica el equilibrio del radical hidroperoxilo HO_2^\cdot , con su base conjugada –el anión radical superóxido $O_2^{\cdot-}$ – siendo este último la especie predominante al pH de reacción (Liao y Gurol, 1995; Stefan et al., 1996). Así entonces, éste podrá ser tenido en cuenta en la cinética, como la única especie interviniente.

En la Fig. 3.2. se expone la estructura iónica del glifosato como una función del pH (Muneer y Boxall, 2008). Al pH de trabajo, el glifosato tiene un grupo hidroxilo ionizado y

el grupo amino protonado (fosfato de -1, -1 carboxilato, amino 1). Por lo tanto, en el esquema de reacción, es la principal especie considerada. En la reacción (8), esta especie reacciona con el radical hidroxilo teniendo en cuenta que la vía a través de este radical es la dominante para su oxidación.

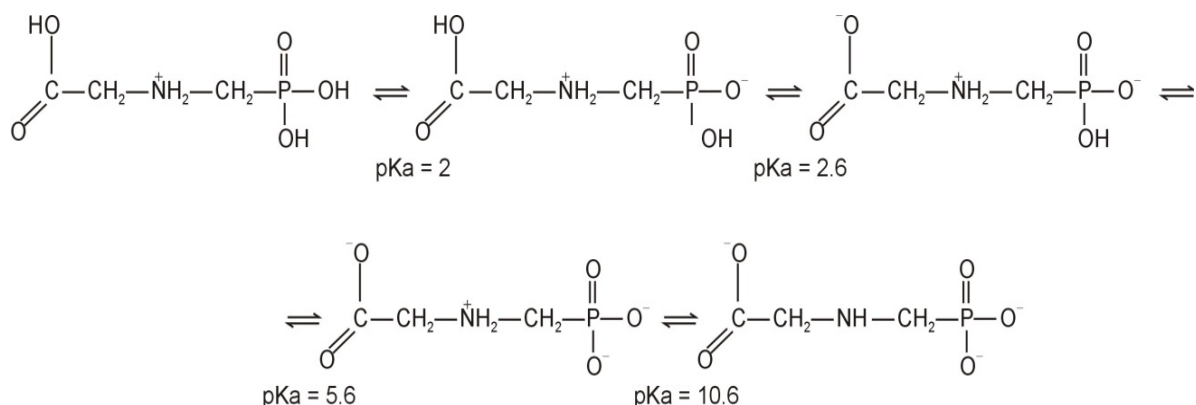


Fig. 3.2. Estructuras del glifosato en función del pH

De la misma forma, la IPA está presente como isopropilamonio ($\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}^+$) y como se indica en la reacción (9), su oxidación está dominada por la interacción con los OH^\cdot

Se asume también, que la fotólisis del glifosato es despreciable cuando se usa UV a 254 nm y además, que el H_2O_2 no lo oxida en ausencia de radiación UV (Manassero et al., 2010). Estas mismas suposiciones fueron verificadas en esta tesis para la IPA a través de ensayos experimentales.

Las etapas de reacción que involucran la oxidación de los intermediarios de reacción con el radical OH^\cdot no serán tenidas en cuenta. Esta aproximación es aplicable cuando la absorción de radiación UV por parte de los contaminantes es baja (Crittenden et al., 1999; Glaze et al., 1995 y Liao y Gurol, 1995).

En las ecuaciones que se presentan a continuación Φ_P es el rendimiento cuántico primario y e_P^a la velocidad volumétrica local de la absorción de fotones (LVRPA), también

llamada absorción espectral local de la densidad de flujo de fotones. El rendimiento cuántico y las constantes cinéticas (k_8 y k_9) son los parámetros a determinar mediante los ensayos experimentales. El efecto de la intensidad de radiación se calcula resolviendo el balance de radiación en el reactor experimental. La irradiación se supone monocromática (254 nm) y, en consecuencia, se omite el subíndice λ .

Se debe tener en cuenta que cuando se realizan los ensayos solo para el glifosato ácido, el modelo de cinética correspondiente se puede obtener eliminando el paso (9) (reacción de la IPA con radicales hidroxilo).

A continuación, se derivan las expresiones de las velocidades de reacción para las especies estables intervinientes. Se utiliza la ley de acción de masas y la aproximación de microestado estacionario (MEE). Dicha aproximación consiste en considerar nula la velocidad de reacción neta de las especies inestables involucradas (Turchi y Ollis, 1990).

En adelante la nomenclatura utilizada para los compuestos será G (glifosato), P (peróxido de hidrógeno) e IPA (isopropilamina).

3.2.1. Expresión de las velocidades de reacción para el glifosato

Las siguientes expresiones representan la evolución de las especies en la degradación del G mediante UV/H₂O₂

$$R_G = -k_8 C_{OH} \cdot C_G \quad (3.1)$$

$$R_P = -\Phi_P e_P^a - k_2 C_{OH} \cdot C_P \quad (3.2)$$

$$R_{O_2^-} = k_2 C_{OH} \cdot C_P - k_5 C_{OH} \cdot C_{O_2^-} \quad (3.3)$$

$$R_{OH} = 2\Phi_P e_P^a - k_2 C_{OH} \cdot C_P - k_5 C_{OH} \cdot C_{O_2^-} - k_8 C_{OH} \cdot C_G \quad (3.4)$$

Aplicando la hipótesis MEE para las ecuaciones (3.3) y (3.4) $R_{O_2^-}$ y $R_{OH\cdot}$ se igualan a cero, entonces:

$$C_{O_2^-} = \frac{k_2 C_P}{k_5} \quad (3.5)$$

$$C_{OH\cdot} = \frac{2\Phi_P e_P^a}{2k_2 C_P + k_8 C_G} \quad (3.6)$$

Operando las velocidades de reacción para el G y para el P resulta:

$$R_G = -k_8 C_G \frac{2\Phi_P e_P^a}{2k_2 C_P + k_8 C_G} \quad (3.7)$$

$$R_P = -\Phi_P e_P^a - \frac{2\Phi_P e_P^a}{2 + \frac{k_8 C_G}{k_2 C_P}} \quad (3.8)$$

3.2.2. Expresión de las velocidades de reacción para la isopropilamina

En el caso de proceso de oxidación de la IPA se utilizan los mismos criterios que para el G, entonces resulta:

$$R_{IPA} = -k_9 C_{OH\cdot} C_{IPA} \quad (3.9)$$

$$R_P = -\Phi_P e_P^a - k_2 C_{OH\cdot} C_P \quad (3.10)$$

$$R_{O_2^-} = k_2 C_{OH\cdot} C_P - k_5 C_{OH\cdot} C_{O_2^-} \quad (3.11)$$

$$R_{OH\cdot} = 2\Phi_P e_P^a - k_2 C_{OH\cdot} C_P - k_5 C_{OH\cdot} C_{O_2^-} - k_9 C_{OH\cdot} C_{IPA} \quad (3.12)$$

Operando con la hipótesis de MEE:

$$C_{O_2^-} = \frac{k_2 C_P}{k_5} \quad (3.13)$$

$$C_{OH\cdot} = \frac{2\Phi_P e_P^a}{2k_2 C_P + k_9 C_{IPA}} \quad (3.14)$$

Obteniéndose como expresiones finales:

$$R_{IPA} = -k_9 C_{IPA} \frac{2\Phi_P e_P^a}{2k_2 C_P + k_9 C_{IPA}} \quad (3.15)$$

$$R_P = -\Phi_P e_P^a - \frac{2\Phi_P e_P^a}{2 + \frac{k_9 C_{IPA}}{k_2 C_P}} \quad (3.16)$$

3.2.3. Expresión de las velocidades de reacción para la sal isopropilamínica del glifosato

En el caso de que el proceso se lleve adelante para el G formulado, como la sal Isopropilamínica, se deberán tener en cuenta las evoluciones simultáneas del G y de la IPA que se desarrollaron en los puntos previos. En este caso, la evolución de los radicales OH \cdot , deberá tener en cuenta las velocidades de reacción de ambos compuestos a degradar a través de las correspondientes expresiones (3.1) y (3.9):

$$R_P = -\Phi_P e_P^a - k_2 C_{OH\cdot} C_P \quad (3.17)$$

$$R_{O_2^-} = k_2 C_{OH\cdot} C_P - k_5 C_{OH\cdot} C_{O_2^-} \quad (3.18)$$

$$R_{OH\cdot} = 2\Phi_P e_P^a - k_2 C_{OH\cdot} C_P - k_5 C_{OH\cdot} C_{O_2^-} - k_8 C_{OH\cdot} C_G - k_9 C_{OH\cdot} C_{IPA} \quad (3.19)$$

Operando con la hipótesis de MEE:

$$C_{O_2^-} = \frac{k_2 C_P}{k_5} \quad (3.20)$$

$$C_{OH\cdot} = \frac{2\Phi_P e_P^a}{2k_2 C_P + k_8 C_G + k_9 C_{IPA}} \quad (3.21)$$

Las ecuaciones finales resultan:

$$R_G = -k_8 C_G \frac{2\Phi_P e_P^a}{2k_2 C_P + k_8 C_G + k_9 C_{IPA}} \quad (3.22)$$

$$R_{IPA} = -k_9 C_{IPA} \frac{2\Phi_P e_P^a}{2k_2 C_P + k_8 C_G + k_9 C_{IPA}} \quad (3.23)$$

$$R_P = -\Phi_P e_P^a - \frac{2\Phi_P e_P^a}{2 + \frac{k_8 C_G}{k_2 C_P} + \frac{k_9 C_{IPA}}{k_2 C_P}} \quad (3.24)$$

3.3. Balance de materia en el reactor de laboratorio

Se plantea el balance de materia (BM) de las especies estables más importantes (G, P e IPA), para un reactor diferencial de mezcla perfecta operando en reciclo cuyo esquema se presenta en la Fig. 3.3.

Para el circuito esquematizado se realizan las siguientes suposiciones:

1. El sistema funciona en condiciones de mezcla perfecta.
2. La relación entre el volumen del reactor propiamente dicho (V_R) y el volumen total del sistema (V_T) es $\ll 1$ (reactor diferencial).
3. El caudal de recirculación es suficientemente alto para despreciar la conversión por paso.

4. La radiación es monocromática.

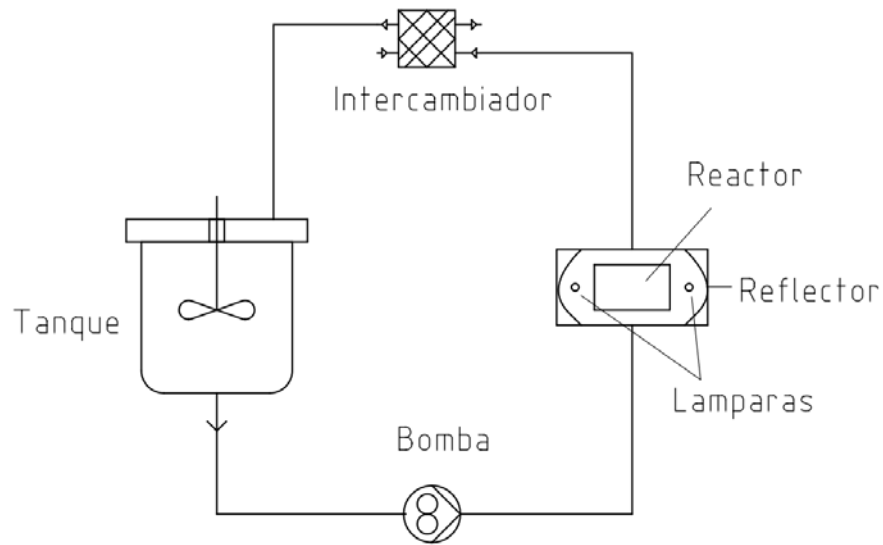


Fig. 3.3. Esquema del sistema de reacción de laboratorio

De esta forma el balance de materia para las especies consideradas resulta (Martín et al., 2000):

$$\left. \frac{dC_i(t)}{dt} \right|_{Tanque} = \frac{V_R}{V_T} \langle R_i(x, t) \rangle_{V_R} ; \quad i = G, P, IPA \quad (3.25)$$

Esta expresión indica que la evolución temporal de las concentraciones en el tanque depende de las velocidades de reacción de las especies y de su velocidad de reacción promedio R_i en el volumen del reactor V_R .

3.4. Campo Radiante

La principal diferencia metodológica para el cálculo de reactores convencionales respecto de los fotoquímicos, es la evaluación de la velocidad de reacción de inicio activada por radiación, representada por la expresión (1) en la Tabla 3.1.

La energía radiante se absorbe en el medio provocando reacciones fotoquímicas. Las velocidades a la cual se producen estas reacciones son función de la distribución de radiación en este medio reactivo. Esta distribución es evaluada a través de modelos para el campo radiante que luego de su adopción deben resolverse.

La radiación puede considerarse como un conjunto de fotones que se propagan en forma de rayos. Estos rayos, se caracterizan por su energía y su dirección. La *intensidad específica espectral de radiación* es una cantidad fundamental utilizada para describir la energía transmitida por un rayo en una dada dirección, por unidad de tiempo y área. Se define como la cantidad de energía radiante que atraviesa un área local infinitesimal dA , por unidad de tiempo t ; por unidad de área proyectada $dA \cdot \cos \theta$ y por unidad de ángulo sólido $d\Omega$ como lo indica la Fig. 3.4 (Özişik, 1973; Siegel y Howell, 2002).

Si el área; ángulo sólido; tiempo e intervalo de longitud de onda tienden a cero; la intensidad específica espectral I_λ resulta (Cassano et al, 2001):

$$I_\lambda = \lim_{dA, d\Omega, d\lambda, dt \rightarrow 0} \left[\frac{dE_\lambda}{dA \cos \theta d\Omega d\lambda dt} \right] \quad (3.26)$$

La energía radiante, en el caso más general, llega a cada punto del reactor desde todas las posibles direcciones. Para que una reacción fotoquímica se produzca, esta radiación, debe ser absorbida en un determinado volumen del reactor.

La radiación incidente en cada punto del reactor, proveniente de todas las direcciones posibles, se denomina *radiación espectral incidente*; expresándose para una determinada longitud de onda, a través de la siguiente integral (Cassano y Alfano, 2005; Labas et al, 2002):

$$G_{\lambda}(\mathbf{x}, t) = \int_{\Omega} I_{\Omega, \lambda}(\mathbf{x}, \Omega, t) d\Omega \quad (3.27)$$

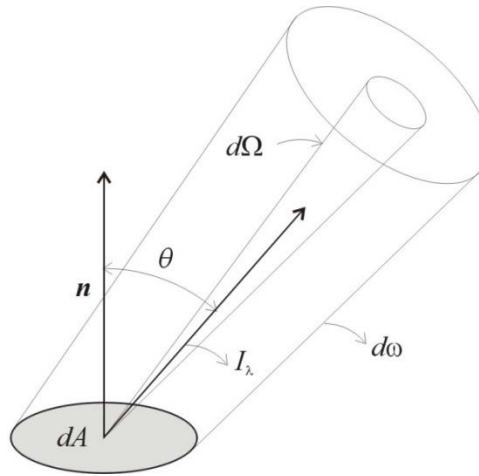


Fig. 3.4. Geometría para la definición de la intensidad en un medio

Por otra parte, la radiación incidente de longitud de onda λ , se absorbe en cada volumen elemental del reactor de acuerdo a la siguiente expresión:

$$e_{\lambda, i}^a(\mathbf{x}, t) = \kappa_{\lambda, i}(\mathbf{x}, t) \cdot G_{\lambda}(\mathbf{x}, t) \quad (3.28)$$

La $e_{\lambda, i}^a$ se denomina *velocidad volumétrica local de absorción de energía* (LVRPA); representa la cantidad de fotones, de determinada longitud de onda, que son absorbidos por la especie i , por unidad de tiempo y de volumen. En este caso particular, en el cual se trabaja con energía radiante monocromática de 254 nm de longitud de onda, solo P absorbe la misma.

Por otro lado κ_i , es el *coeficiente de absorción* que, para soluciones homogéneas y diluidas, está relacionado linealmente con la concentración del compuesto i y su absortividad molar neperiana $\alpha_{i, \lambda}$, según la ecuación de Beer. Aplicándola a este caso resulta:

$$\kappa_P = \alpha_P C_P \quad (3.29)$$

Para evaluar la LVRPA es necesario conocer la intensidad específica espectral.

Bajo ciertas restricciones geométricas, el campo radiante producido por una lámpara tubular y un reflector parabólico, como el de las dos fuentes utilizadas en el reactor experimental de la Fig. 3.3, puede ser considerado unidimensional (Alfano et al, 1985a y 1986b), representándose en la Fig. 3.5.

Con estas consideraciones y a partir de la radiación incidente en cualquier punto del reactor resulta (Martín et al., 2001):

$$G(x, t) = G_W \{ \exp[\kappa_P(t)x] + \exp[\kappa_P(t)(L_R - x)] \} \quad (3.30)$$

En la cual G_W representa la radiación incidente en la pared del reactor proveniente de las dos fuentes de radiación.

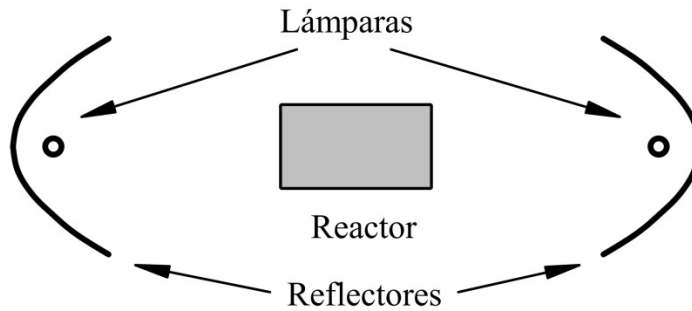


Fig. 3.5. Esquema del reactor y de las fuentes de radiación

Combinando las ecuaciones (3.28), (3.29) y (3.30), la LVRPA en un punto del reactor puede escribirse como:

$$e^P(x, t) = \alpha_P \cdot C_P(t) \cdot G_W \cdot \{ \exp[\alpha_P C_P(t)x] + \exp[\alpha_P C_P(t)(L_R - x)] \} \quad (3.31)$$

3.5. Expresiones finales

Combinando las expresiones cinéticas para cada compuesto y los balances respectivos de materia, resultan, para la degradación del G:

$$\frac{d\langle C_G(t) \rangle_{tk}}{dt} = \frac{V_R}{V_T} \left\langle -k_8 C_G \frac{2\Phi_P e_P^a}{2k_2 C_P + k_8 C_G} \right\rangle_{LR} \quad (3.32)$$

$$\frac{d\langle C_P(t) \rangle_{tk}}{dt} = \frac{V_R}{V_T} \left\langle -\Phi_P e_P^a - \frac{2\Phi_P e_P^a}{2 + \frac{k_8 C_G}{k_2 C_P}} \right\rangle_{LR} \quad (3.33)$$

De la misma forma para la IPA:

$$\frac{d\langle C_{IPA}(t) \rangle_{tk}}{dt} = \frac{V_R}{V_T} \left\langle -k_9 C_{IPA} \frac{2\Phi_P e_P^a}{2k_2 C_P + k_9 C_{IPA}} \right\rangle_{LR} \quad (3.34)$$

$$\frac{d\langle C_P(t) \rangle_{tk}}{dt} = \frac{V_R}{V_T} \left\langle -\Phi_P e_P^a - \frac{2\Phi_P e_P^a}{2 + \frac{k_9 C_{IPA}}{k_2 C_P}} \right\rangle_{LR} \quad (3.35)$$

Las ecs. (3.31), (3.32) y (3.33), se resuelven en conjunto para estimar la constante cinética k_8 del G. De la misma manera se resuelven las ecs. (3.31) (3.34) y (3.35) para evaluar la constante cinética k_9 de la IPA.

Las ecs. (3.36) a (3.38) expresan las evoluciones de las especies cuando el glifosato y la IPA se tratan en forma conjunta, es decir, cuando se ensaya el formulado.

Las constantes k_8 y k_9 , que han sido estimadas previamente, se utilizan para

predecir la evolución de las especies principales en la degradación de la sal isopropilamínica del G:

$$\frac{d\langle C_G(t) \rangle_{tk}}{dt} = \frac{V_R}{V_T} \left\langle -k_8 C_G \frac{2\Phi_P e_P^a}{2k_2 C_P + k_8 C_G + k_9 C_{IPA}} \right\rangle_{L_R} \quad (3.36)$$

$$\frac{d\langle C_P(t) \rangle_{tk}}{dt} = \frac{V_R}{V_T} \left\langle -\Phi_P e_P^a - \frac{2\Phi_P e_P^a}{2 + \frac{k_8 C_G}{k_2 C_P} + \frac{k_9 C_{IPA}}{k_2 C_P}} \right\rangle_{L_R} \quad (3.37)$$

$$\frac{d\langle C_{IPA}(t) \rangle_{tk}}{dt} = \frac{V_R}{V_T} \left\langle -k_9 C_{IPA} \frac{2\Phi_P e_P^a}{2k_2 C_P + k_8 C_G + k_9 C_{IPA}} \right\rangle_{L_R} \quad (3.38)$$

3.6. Determinaciones experimentales

Luego de haber obtenido las ecuaciones que representan las evoluciones temporales de las especies dentro del reactor de laboratorio, se realizan los ensayos experimentales a fin de estimar los parámetros cinéticos.

3.6.1. Sistema y condiciones experimentales

Las experiencias se llevaron adelante en un reactor de laboratorio esquematizado en Fig. 3.3 y en la Fig. 3.6

Los ensayos correspondientes al G como ácido están detallados en Manassero (2008), y los del formulado comercial en Neder (2010). Las condiciones en las que fueron realizadas aquellas experiencias fueron iguales a las utilizadas para los ensayos de la IPA, excepto las que se aclaran y se detallan en la Tabla 3.2. En esta tabla la concentración de la sal de glifosato esta expresada en base al ácido (G_a) en $\text{mg}_{\text{e.a.}} \cdot \text{L}^{-1}$ (e.a.: equivalente ácido)

El reactor forma parte de un sistema en reciclo que incluye un refrigerante

conectado a un baño termostático, un tanque de vidrio con mezclado mecánico (con orificios para muestreo, registro de temperatura, pH y oxígeno disuelto) y una bomba peristáltica. En todas las conexiones se usa Tygon®. Todo el sistema se encuentra protegido de fuentes externas de luz.

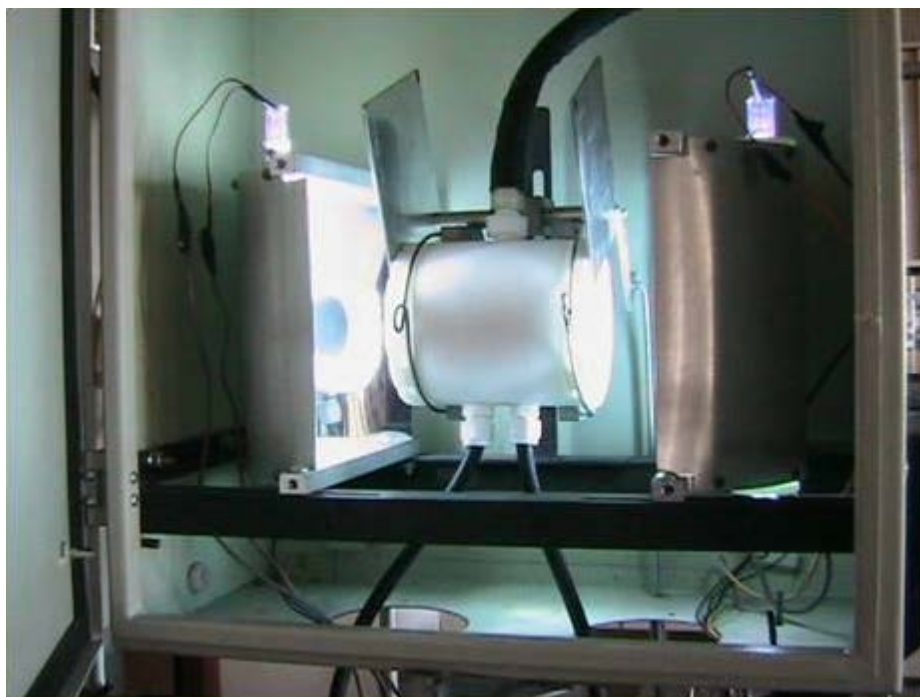


Fig. 3.6. Reactor de laboratorio iluminado

Tabla 3.2. Parámetros del sistema y condiciones operativas

Reactor	Tipo	Cilíndrico horizontal de Teflón® con ventanas de cuarzo (calidad Suprasil®) en los extremos.
	Longitud (mm)	52
	Diámetro interno (mm)	52
	Diámetro externo (mm)	99
	Volumen (cm ³)	110
Lámparas	Marca	Heraeus

	Tipo	Germicida tubular
	Longitud de onda (nm)	254
	Potencia (W)	40
	Cantidad	2 (una por extremo)
Reflector	Tipo	Parabólico
	Material	Aluminio con tratamiento Alzac [®]
Sistema	Volumen total (cm ³)	750* ³ y 2000* ⁴
	Temperatura (°C)	25
	pH inicial	5,3 (natural)
	Tiempos de reacción (h)	5-12
Rango de Concentraciones iniciales	G (mol e.a. cm ⁻³ · 10 ⁷)	1-10
	P (mol. cm ⁻³ · 10 ⁷)	0-120
	IPA (mol. cm ⁻³ · 10 ⁷)	3-10

3.6.2. Condiciones experimentales óptimas para los ensayos de degradación de la isopropilamina

Para los ensayos realizados con la IPA, se tuvo en cuenta que el P, cuando actúa como oxidante en este proceso, presenta un óptimo de concentración para el cual su velocidad de reacción es máxima (Glaze et al., 1995; Stefan et al., 1996; Song et al. 2008). En el trabajo de Neder (2010) se evaluó la influencia de la concentración inicial de P en la conversión total del G a un determinado tiempo de tratamiento. Como se puede observar en la Fig. 3.7, el rango de concentraciones iniciales de P, entre 20 y 60 x 10⁻⁷ mol cm⁻³ (70 y 200 mg.L⁻¹ aproximadamente), es el que produce las conversiones más altas (mayores al 60 % respecto del Ga, siendo Ga la concentración de G expresada en su forma ácida). Estas

*³ Para los ensayos de la IPA

*⁴ Ídem. para el glifosato ácido y el formulado

concentraciones representan relaciones molares r , respecto de la concentración inicial del G, de entre 6 y 18. Teniendo en cuenta esto y que además, la sal isopropilamínica del G, está formada por cantidades equimoleculares del ácido y de la base; las relaciones molares que se usan para los ensayos de degradación de la IPA serán 6, 12 y 18.

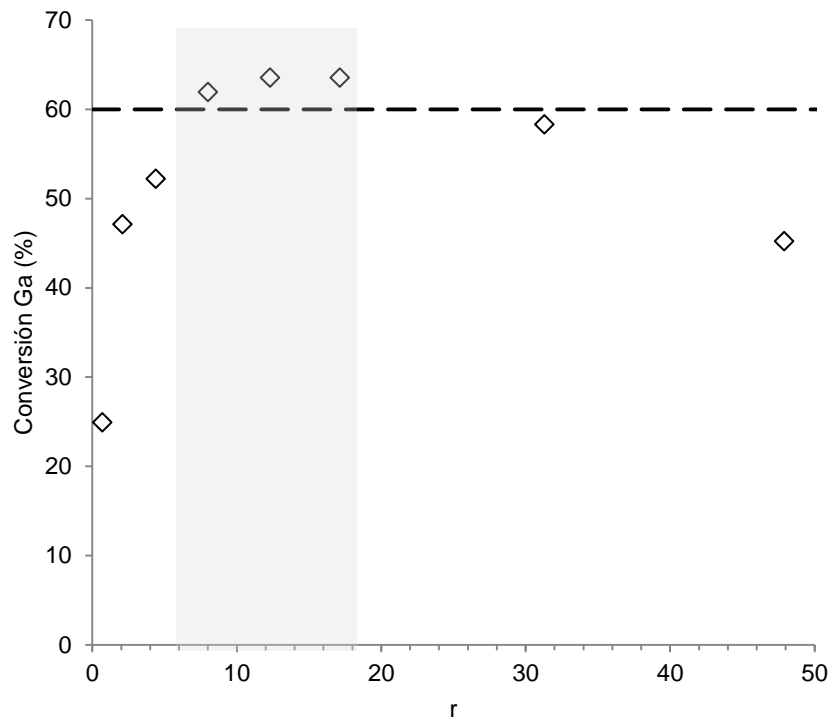


Fig. 3.7: Conversión de G en función de la relación molar inicial P_0/G_{a0} . Concentración inicial de G = $2,9 \cdot 10^{-7}$ mol cm^{-3} (50 $\text{mg}_{\text{e.a.}} \text{L}^{-1}$); pH = 5.2; UV lamp: 40 W; tiempo de reacción= 5 h

3.6.3. Procedimiento experimental

Para realizar los ensayos, en primer lugar, se estabilizó el sistema térmicamente con las lámparas encendidas durante 30 minutos, mientras que un sistema de obturadores impide el ingreso de radiación al reactor. Luego se colocan las soluciones de IPA y H_2O_2 , en las concentraciones correspondientes, y se enciende la bomba para recircular el fluido. Una vez que la temperatura de las lámparas, las concentraciones y la temperatura del sistema alcanzan el estado estacionario, se quitan los obturadores de las ventanas del

reactor, iniciándose así la reacción e indicándose este tiempo como $t = 0$. Durante el tiempo de desarrollo del ensayo (360 min) se tomaron muestras en el tanque, a intervalos regulares de 60 min. Durante el ensayo se monitorearon la temperatura y el pH.

3.6.4. Técnicas analíticas

. Determinación de glifosato

Para el análisis de concentración de G se utilizó un cromatógrafo HPLC de intercambio iónico, compuesto por las siguientes partes:

- Bomba Jasco Modelo Bip-1 HPLC PUMP (Japan).
- Precolumna Dionex Ion Pac AG4A-GC (4x50 mm).
- Columna analítica Dionex Ion Pac AS4A-SC (4x250 mm).
- Supresora Alltech DS-PLUS Autosupresor.
- Detector de conductividad marca Waters 432 (EEUU)
- Sistema de adquisición de datos HP Chemstation.
- Fase móvil : NaOH (4 mM) y Na₂CO₃ (9 mM)
- Caudal de 1,5 ml min⁻¹
- Inyección a través de un loop de 20 µl.

. Determinación de la isopropilamina

La IPA se determinó por cromatografía iónica (cromatografía de aniones) utilizando la misma bomba y detector que para el G pero con las siguientes

modificaciones:

- Columna Waters IC-Pak[®] Cation 4,6 x 50 mm.
- Fase móvil: solución acuosa 0,1 mM de EDTA y 3 mM de NO_3H .

• Cuantificación del H_2O_2

La concentración de P fue medida por espectrometría UV/visible de acuerdo a la técnica descrita por Allen et al. (1952).

Los reactivos para la determinación se preparan mezclando volúmenes iguales de:

- Solución conteniendo 2 g de NaOH; 66 g de KI; 0,2 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ en 1 L de H_2O destilada (solución A)
- Solución conteniendo 20 g de ftalato ácido de potasio en 1 L de H_2O destilada (solución B).

La solución alcalina de ioduro es estable, pero el ioduro es lentamente oxidado por oxígeno disuelto al pH del reactivo mezclado, en la cual el P reacciona rápidamente con ioduro en la presencia del catalizador molibdato.

La solución conteniendo I_2 es de color amarillo claro, lo cual hace posible su determinación colorimétrica.

Se colocan entre 1 y 15 ml de muestra (dependiendo de la concentración estimada de H_2O_2) en un matraz aforado color caramelo de 50 ml. Se adicionan luego 25 ml de la solución A+B, y se lleva a 50 ml. Las muestras se analizaron empleando un espectrofotómetro de doble haz UV-visible Cary 100 Bio (EEUU); se leen las absorbancias a $\lambda = 350 \text{ nm}$; utilizando celdas de cuarzo de paso 1 cm.

· Determinación de Carbono Orgánico Total

El carbono orgánico total (COT) se determinó en un analizador específico de COT (Shimadzu TOC-5000 A, Japan). Mediante este equipo se realizan mediciones de carbono total (C_T) y carbono inorgánico (C_I). El COT se obtiene por diferencia entre el C_T y el C_I de las muestras.

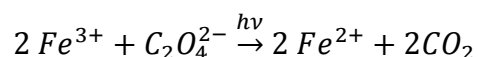
· Medición de la velocidad espectral de fluencia de fotones en las paredes del reactor.

Actinometría.

Para realizar las mediciones de la velocidad espectral de fluencia de fotones en las paredes del reactor (G_w) se utilizó una técnica actinométrica.

Los actinómetros químicos son sustancias que reaccionan inducidas por radiación, cuyo rendimiento cuántico se conoce con exactitud y el mismo es relativamente insensible a los cambios de temperatura, concentración de reactivo y longitud de onda de la radiación (Kuhn et al., 2004). A través de la medición de la velocidad de reacción del actinómetro, es posible calcular el flujo de fotones que llega al interior del reactor. Dentro de los actinómetros más empleados, se encuentran el ferrioxalato de potasio, el oxalato de uranilo y la sal de Reinecke.

Para este reactor se utilizó la técnica ferrioxalato de potasio $K_3Fe(C_2O_4)_3$, basada en Murov et al., (1993). La reacción fotoquímica neta es la siguiente:



La cantidad de ion ferroso producida se determina a través de la medición espectrofotométrica del complejo que forma con la 1,10-fenantrolina, a una longitud de onda de 510 nm.

Para bajas conversiones de reactivo (Fe^{+3}), la pendiente de la recta que resulta de graficar los datos experimentales de la concentración de ferroso ($\text{C}_{\text{Fe}^{+2}}$) versus el tiempo de reacción (t), es el dato que se necesita para el cálculo de la G_w . Este cálculo fue realizado aplicando la expresión correspondiente para radiación monocromática considerada unidimensional en sistemas homogéneos publicada por Zalazar et al. (2005).

3.7. Resultados

3.7.1. Estimación de los parámetros cinéticos para el glifosato

Las ensayos experimentales realizados para el G ácido fueron discutidos cualitativamente en Manassero et al. (2010), y estos serán empleados para validar el modelo cinético propuesto. En la siguiente Tabla 3.3 se exponen las concentraciones iniciales de G y P de los ensayos usados en ese trabajo y, con ellos, se determinaran los parámetros del modelo cinético

Tabla 3.3. Valores de concentración iniciales de glifosato y de H_2O_2

Ensayo	G_a x 10 ⁷ (mol cm ⁻³)	P x 10 ⁷ (mol cm ⁻³)
1	2,84	1,56
2	3,43	0,31
3	2,92	0,25
4	2,62	0,55
5	2,72	0,87
6	2,75	0,36
7	2,87	0,50

8	1,61	0,11
9	5,40	0,84

Las ecuaciones de balance (3.32) y (3.33) para el G y el P respectivamente y la (3.31) para el campo radiante, constituyen un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias que fueron resueltas por el método de Runge-Kutta. La solución del modelo matemático, que constituyen los resultados de la predicción a partir de la simulación computacional, se compara con los valores experimentales hallados.

Los valores de constantes conocidos k_2 (Buxton et. al, 1988), la absorptividad neperiana del P (α_p), los datos experimentales y las expresiones cinéticas, se incorporaron a un programa de regresión multiparamétrica no lineal que emplea el algoritmo de optimización de Levenberg-Marquart (Levenberg, 1944; Marquart, 1963). En la Tabla 3.4 se presentan los valores de los parámetros utilizados para dicho cálculo. Trabajando en forma iterativa y, minimizando la suma de los cuadrados de las diferencias de las concentraciones entre los valores calculados y los experimentales, se obtienen los valores de los parámetros que se indican en la Tabla 3.5.

Tabla 3.4. Parámetros utilizados

Parámetro	Valor
G_w (Einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	$2,33 \cdot 10^8$
α_p ($\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	$3,89 \cdot 10^4$
k_2 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$2,7 \cdot 10^{10}$

Tabla 3.5. Valores de los parámetros estimados

Parámetro	Valor Estimado
Φ (cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	0,41 ± 0,01
k_8 (cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	3,36 ± 0,12. 10 ¹⁰

En las siguientes gráficas, se muestra la bondad del modelo cinético propuesto, al optimizar los parámetros del mismo para ajustarlos a los datos experimentales hallados. En la abscisa se ubican los valores experimentales (G_e , P_e) de los ensayos de la Tabla 3.3, mientras que en la ordenada los estimados según las simulaciones computacionales del modelo (G_t , P_t).

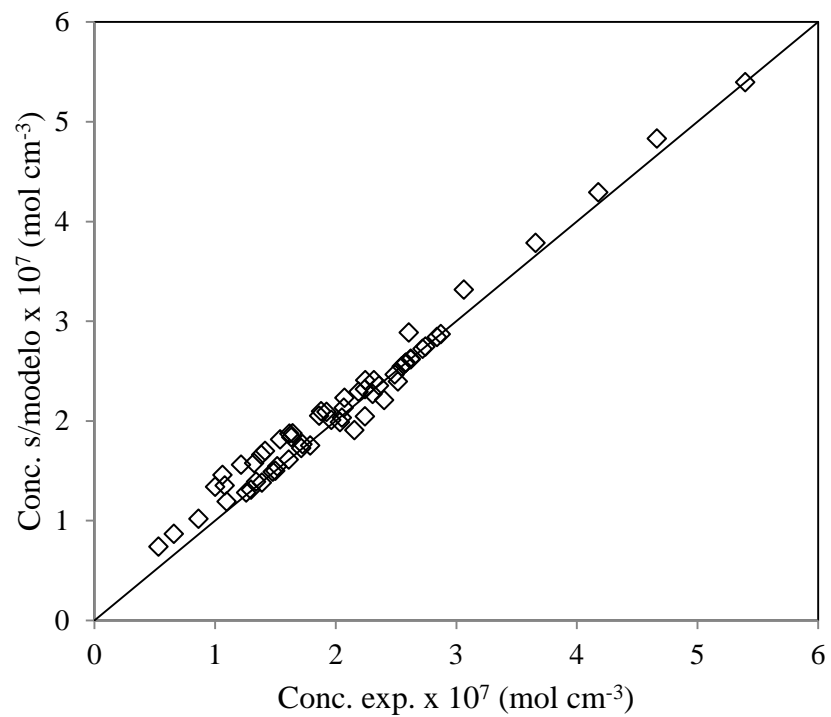


Fig. 3.8 Ajuste del modelo cinético propuesto para el glifosato

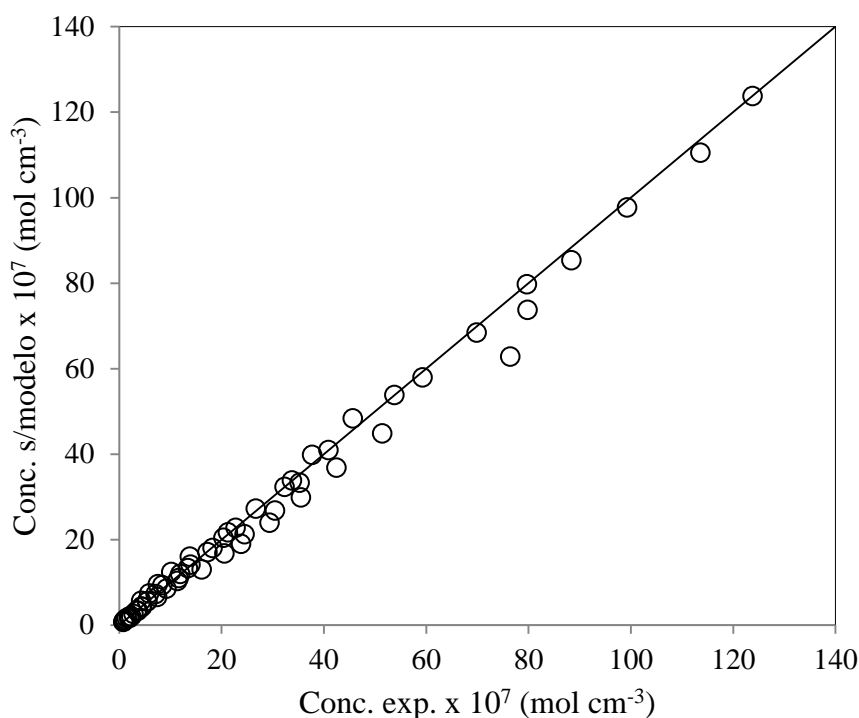


Fig. 3.9 Ajuste del modelo cinético propuesto para el H₂O₂

Para ambos compuestos se calcularon los errores cuadráticos medios (RMSE, por sus siglas en inglés) de las simulaciones en base a las concentraciones de G_a y de P experimentales y numéricas, teniendo en cuenta todas las corridas realizadas; según la ecuación general:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left(\frac{C_{ie} - C_{it}}{C_{ie}} \right)^2} \quad (3.39)$$

En la cual N es el número total de valores analizados; C_{ie} y C_{it} las concentraciones de los compuestos —en forma general— experimentales y teóricas respectivamente. El RMSE porcentual de las simulaciones resultó ser del 13 % y del 11 % para el G y el P respectivamente.

Como se puede observar en las gráficas, y considerando los valores de los RMSE hallados, se concluye que el modelo propuesto logró ajustar los valores experimentales en forma correcta, en el rango de concentraciones estudiado.

3.7.2. Estimación de los parámetros cinéticos para la isopropilamina

Las condiciones experimentales correspondientes a los ensayos con la IPA, fueron similares a las empleadas para el G, descritas en el punto 3.7.1. Como se indicó en párrafos anteriores, el rango de concentraciones de IPA utilizado para el estudio, fue aquel correspondiente al óptimo de conversión del G, es decir, $6 \leq r \leq 18$. Las condiciones iniciales de los ensayos empleados para la estimación del parámetro se establecen en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Valores de concentración iniciales de la IPA y el H₂O₂

Ensayo	IPA x 10 ⁷ (mol cm ⁻³)	P x 10 ⁷ (mol cm ⁻³)
1	8,53	144,74
2	9,16	96,03
3	9,58	46,28

Para la estimación de la constante cinética k_9 , se resolvieron las ecs. (3.34), (3.35) y (3.31), siguiendo el procedimiento de cálculo señalado en el apartado anterior para el G.

Los parámetros del sistema fueron los indicados en la Tabla 3.4. Mientras que, en la Tabla 3.7, se indica el valor obtenido de la constante cinética k_9 .

Tabla 3.7. Valores de los parámetros estimados

Parámetro	Valor Estimado
Φ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$0,42 \pm 0,01$
k_9 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$8,99 \pm 0,14 \cdot 10^{10}$

En las Fig. 3.10 y Fig. 3.11 se comparan los valores experimentales y de la predicción teórica, obtenidos para la IPA (IPA_e e IPA_t) y el P en los ensayos de la Tabla 3.6.

Se calcularon las RMSE para la IPA y el P según la ec.(3.39), siendo éstas de 23 % y de 19 % respectivamente.

Considerando las Fig. 3.10 y Fig. 3.11, y los valores calculados de las RMSE, se puede concluir que el modelo cinético planteado logra ajustar el comportamiento experimental, y de la misma manera que el obtenido para el G, se utilizará como modelo teórico predictivo.

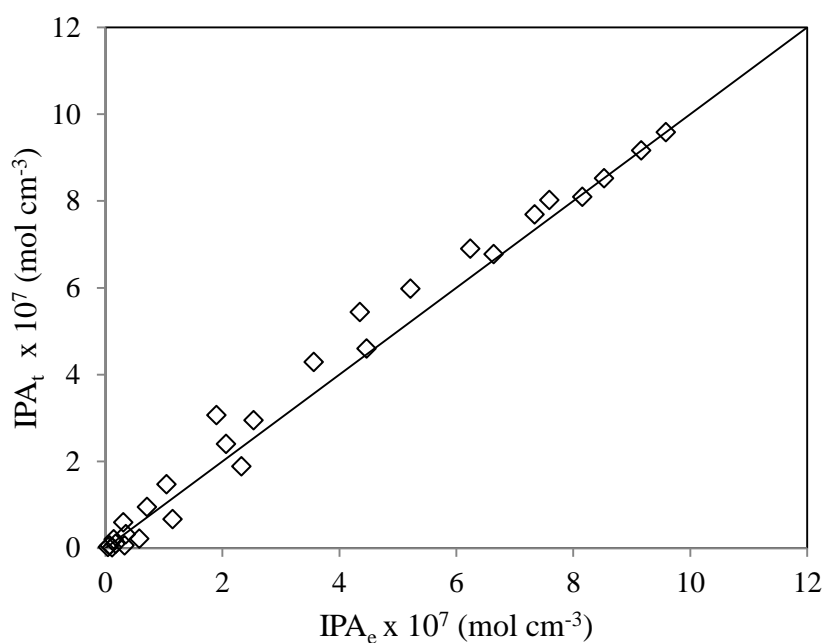


Fig. 3.10 Ajuste del modelo para la IPA

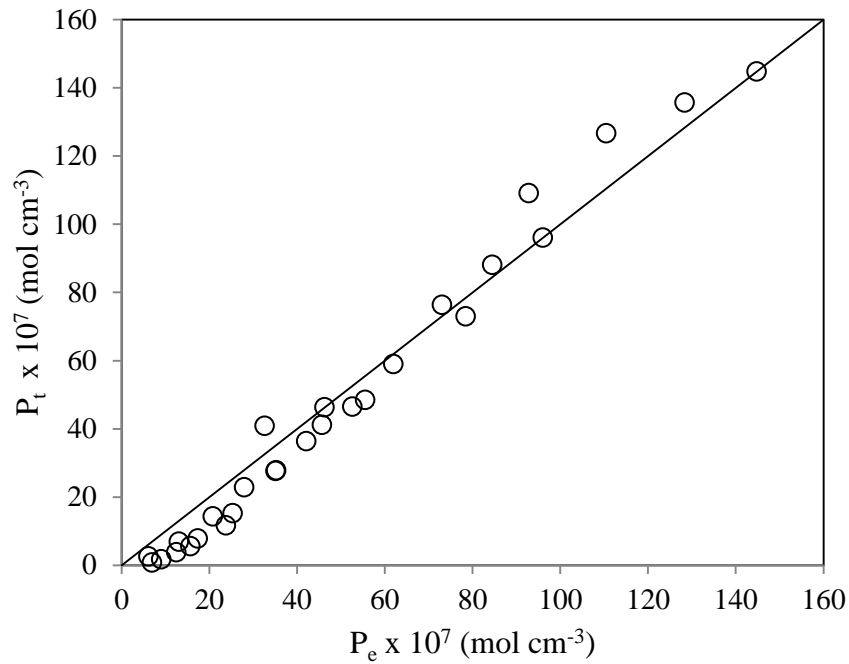


Fig. 3.11: Ajuste del modelo para el H_2O_2

3.7.3. Modelo cinético aplicado a un formulado comercial que contiene la sal isopropilamínica del glifosato

El modelo cinético propuesto para el formulado, representado por las ecs. (3.31) y (3.36) a (3.38), con las constantes k_8 y k_9 estimadas para el G y la IPA respectivamente, se empleará para simular el funcionamiento del fotorreactor escala laboratorio.

En los ensayos de degradación del formulado comercial de G realizados en el trabajo de Neder (2010), se usaron soluciones provenientes del lavado de bidones del producto comercial marca Eskoba[®] Mipa, cuyo principio activo es la sal isopropilamínica del G.

Los formulados comerciales, además del principio activo, contienen sustancias denominadas coadyuvantes que podrían reaccionar con los HO^\cdot ; sin embargo la proporción de los mismos encontrada en relación al principio activo fue baja. Esto se verificó comparando los valores hallados de COT en las soluciones y los valores teóricos de COT

justificados por el principio activo, siendo esta diferencia de solo el 6,3 % (Tabla 3.8). Por lo tanto, en el planteo del modelo cinético, los aditivos no fueron tenidos en cuenta. En la Tabla 3.8 se exponen las concentraciones iniciales de G y de H₂O₂, de las soluciones tratadas en cada ensayo. Además, las correspondientes al COT determinado experimentalmente (COT_e) y del COT calculado en forma teórica (COT_t), a partir de la concentración molar de la sal de G.

Los parámetros cinéticos estimados Φ , k_8 y k_9 y el de bibliografía k_2 fueron utilizados en un modelo computacional del reactor de laboratorio, realizado a partir de las expresiones cinéticas indicadas y utilizando el programa computacional comercial Matlab[®]. Los valores de Φ fueron estimados en los ensayos de G y de IPA, resultando similares, por lo tanto se utilizó un promedio de ambos.

Tabla 3.8. Ensayos con el formulado de glifosato

Ensayo	G x 10 ⁷ (mol ea.cm ⁻³)	P x 10 ⁷ (mol cm ⁻³)	COT_e x 10 ⁷ (mol cm ⁻³)	COT_t x 10 ⁷ (mol cm ⁻³)
1	2,95	65,78	18,99	17,69
2	3,01	54,41	19,49	18,08
3	3,05	26,31	18,77	18,27
4	2,98	13,83	19,10	17,85
5	3,06	34,38	18,73	18,38
6	3,02	85,50	19,36	18,13
7	2,98	116,63	-	17,88
8	3,00	6,78	-	17,97
9	2,90	45,07	-	17,37
11	3,39	41,43	17,68	20,33
12	0,70	1,31	5,49	4,22

13	3,61	26,70	20,28	21,67
15	4,22	45,54	30,24	25,33
16	7,90	66,74	-	47,40

A partir de esta simulación se obtuvieron las predicciones de la concentración para el G, la IPA y el P. A continuación se presentan gráficos comparativos entre los valores obtenidos en las formas teórica y experimental.

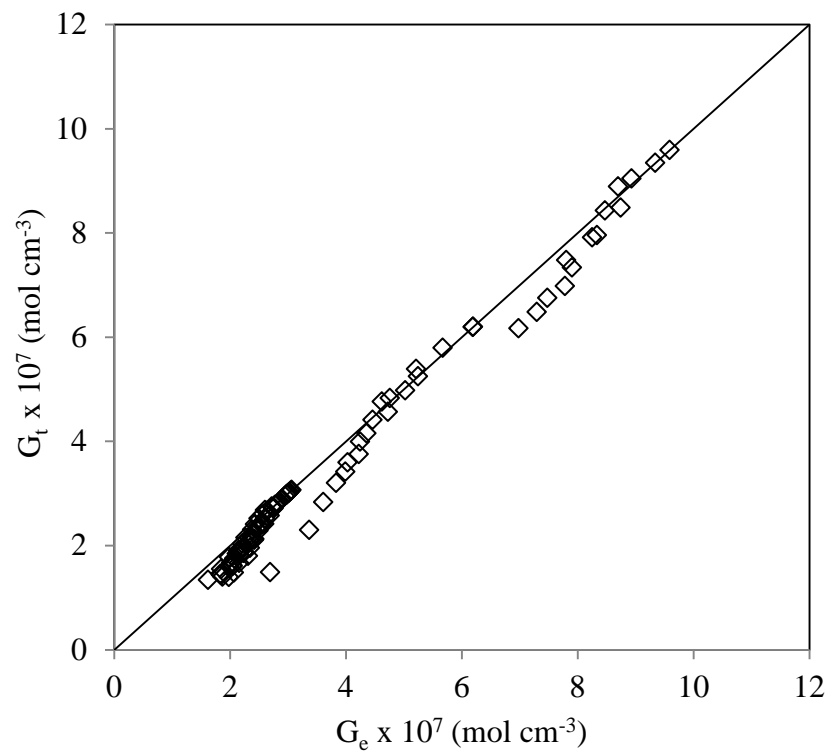


Fig. 3.12. Ajuste del modelo para el glifosato

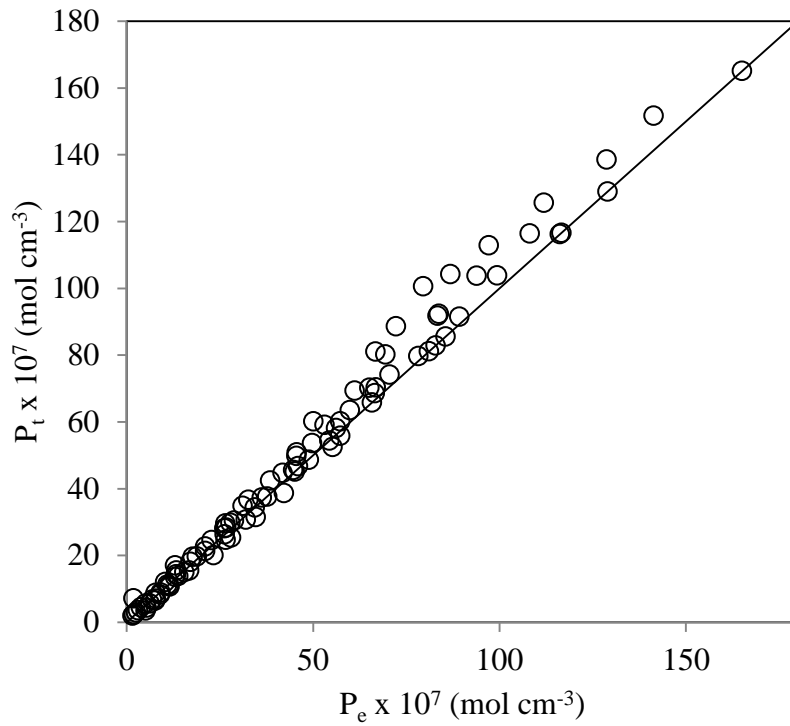


Fig. 3.13. Ajuste del modelo para el H_2O_2

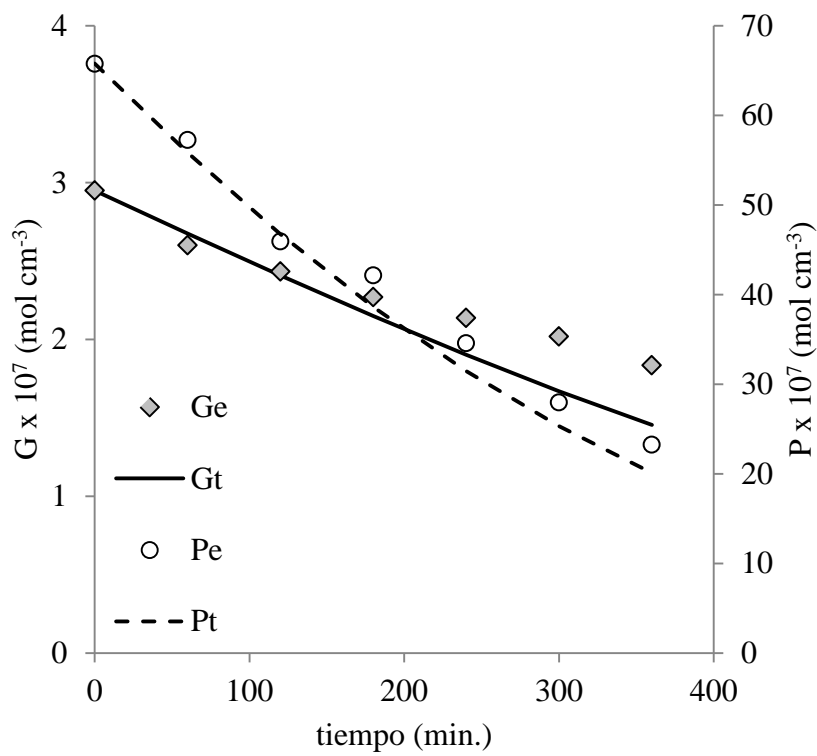


Fig. 3.14. Ensayo 1. Evolución de G y P

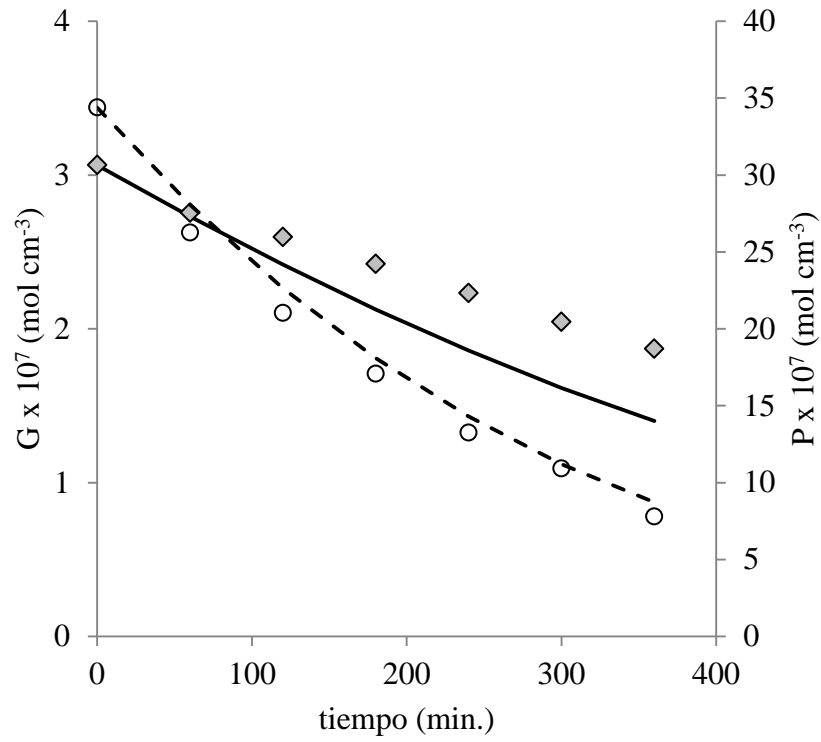


Fig. 3.15. Ensayo 5. Evolución de G y P

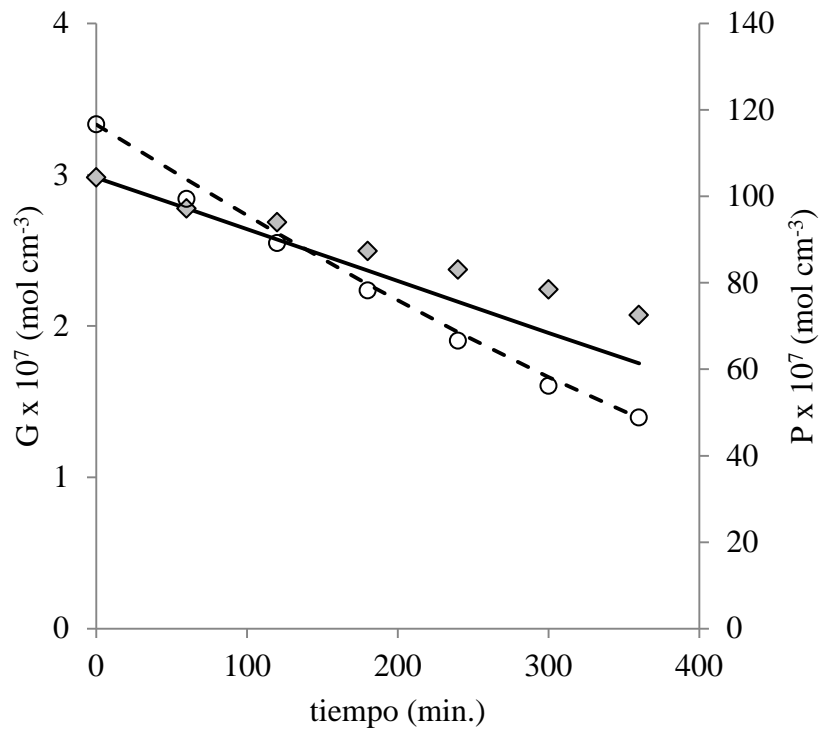


Fig. 3.16. Ensayo 7. Evolución de G y P

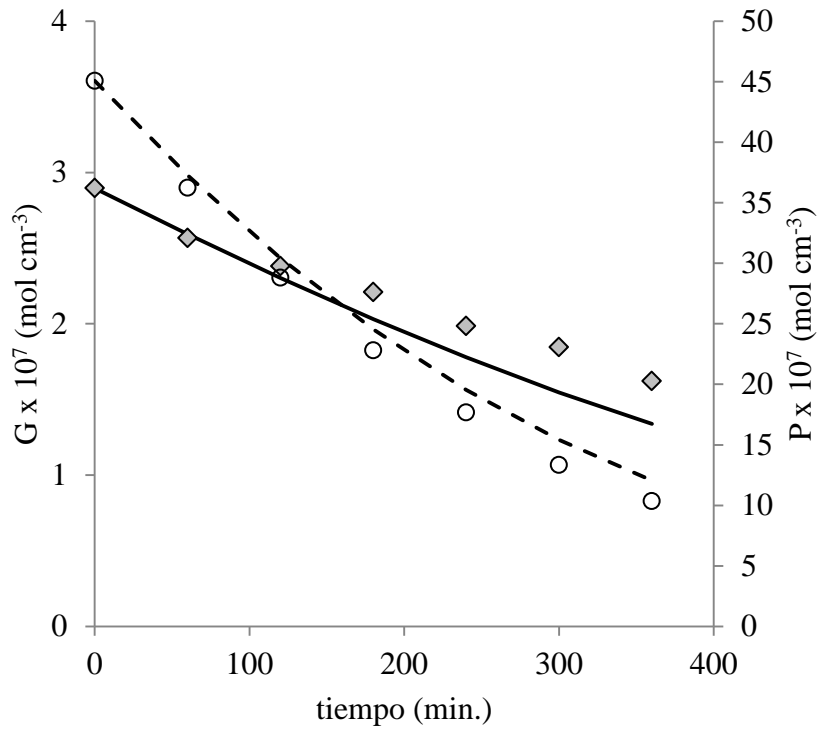


Fig. 3.17. Ensayo 9. Evolución de G y P

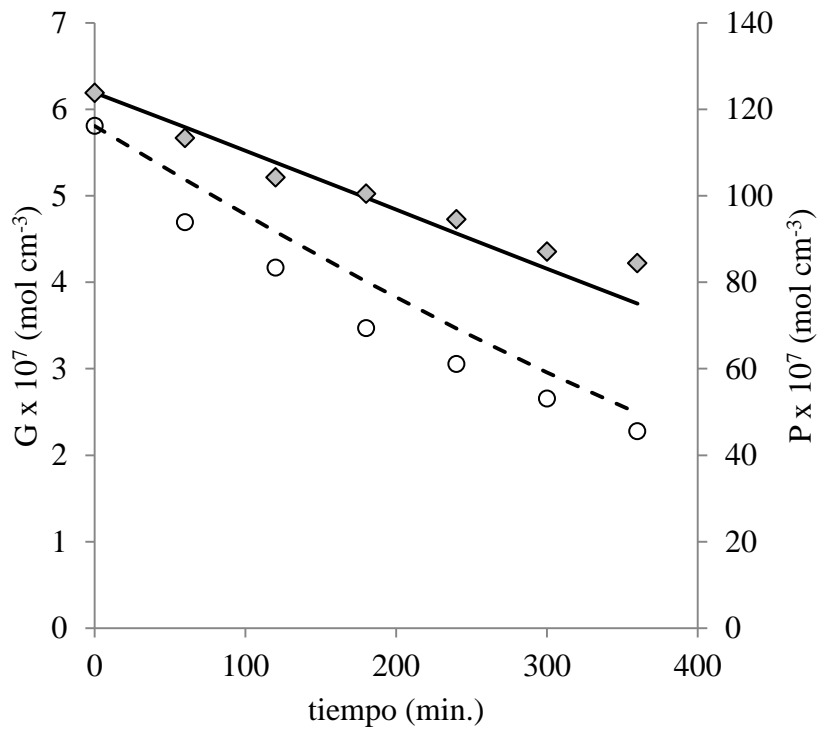


Fig. 3.18. Ensayo 12. Evolución de G y P

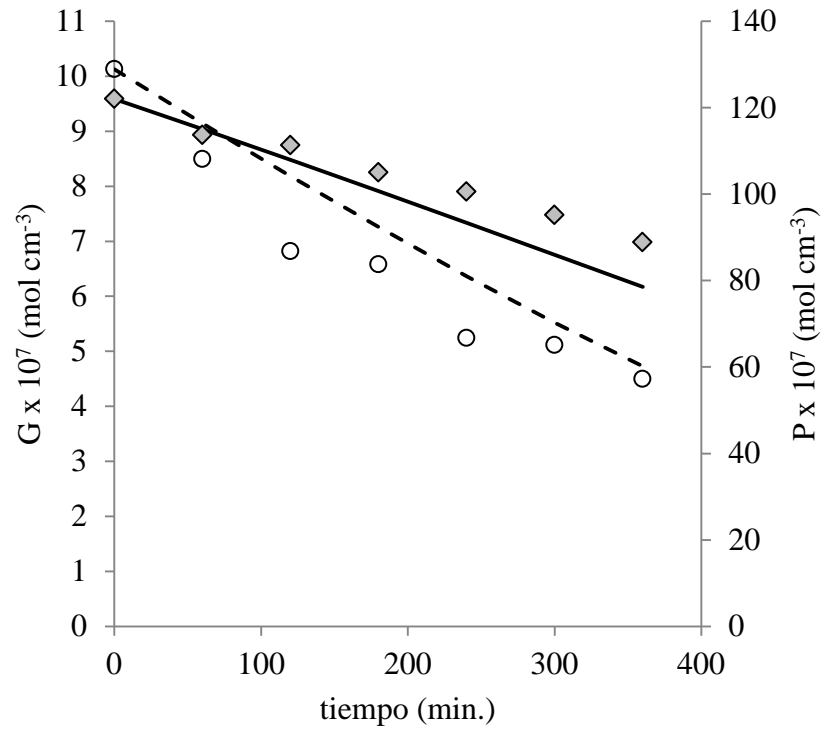


Fig. 3.19. Ensayo 13. Evolución de G y P

3.8. Discusión de resultados

Se evaluaron las RMSE para el formulado y el H₂O₂ según la ec.(3.39), siendo éstas de 12 % y de 31 % respectivamente. Es decir la hipótesis utilizada respecto de ellos se cumple mejor para el caso del glifosato.

Considerando las Fig. 3.10 y Fig. 3.11, y los valores calculados de las RMSE, se puede concluir que el modelo cinético planteado logra ajustar el comportamiento experimental en forma adecuada, fundamentalmente lo referido a las evoluciones correspondiente a la degradación de la sal.

Las desviaciones del modelo respecto de los valores experimentales, fundamentalmente las correspondientes al P (31 %), pueden ser debidas a la presencia de coadyuvantes, propios del formulado, que, aunque están presentes en baja proporción, son

susceptibles de ser oxidados en el proceso. Además, pueden ocurrir reacciones de competencias entre los intermediarios de reacción del G y de la IPA que, no habiéndose tenido en cuenta en los modelos cinéticos, no ocurren de igual forma cuando ambos compuestos son degradados en forma independiente.

Mas allá de estas consideraciones, el modelo predictivo propuesto podrá usarse como base para el diseño de reactores de escalas o geometrías diferentes dentro del rango de concentraciones y pH explorados.

Capítulo 4: Reactor escala banco. Evaluación de efectos tóxicos

En este capítulo se utilizará la cinética de degradación del formulado comercial del glifosato estudiada anteriormente, para aplicarla a un reactor anular escala banco.

Además de la cinética, para realizar el cambio de escala del fotorreactor, se formula un modelo de funcionamiento, que incluye el desarrollo del campo radiante y de los balances de materia. Estos luego, se resuelven en forma conjunta. Así, se obtienen como resultado, las evoluciones de concentración de los reactivos para un grupo de condiciones iniciales previamente escogidas. Estos valores obtenidos en forma teórica se comparan con los que resultaron de los ensayos experimentales.

Además del modelo desarrollado, se evaluaron las toxicidades de los efluentes tratados en diversas condiciones. Para ello, se emplearon, como modelos biológicos, distintos organismos de relevancia regional. Los resultados obtenidos a partir de la evaluación de la toxicidad se usan para establecer las condiciones óptimas del tratamiento de descontaminación de aguas.

4.1. Fotorreactor escala banco

El sistema empleado, consta de un fotorreactor anular funcionando en reciclo total, un tanque de recirculación, una bomba centrífuga, un intercambiador de calor y un baño termostático. Un esquema del mismo se puede observar en la Fig. 4.1.

El reactor anular está formado por dos tubos concéntricos, ajustados en sus extremos por cabezales de teflón. El tubo interno, fue construido de cuarzo transparente a la radiación UV; mientras que, para el tubo externo, se utilizó vidrio borosilicato templado Pirex[®].

Dentro del tubo interno, se colocó la fuente de radiación UV, constituida por una lámpara de descarga de vapor de mercurio de baja presión, del tipo germicida, que emite radiación esencialmente monocromática, a 254 nm de longitud de onda. Los detalles constructivos y operativos se detallan luego, en la Tabla 4.1, cuando se describen las condiciones experimentales.

4.2. Balance de Materia

A diferencia del reactor utilizado en el laboratorio, para el cual se adoptó la hipótesis de mezcla perfecta, en un reactor anular pueden presentarse gradientes axiales y radiales de concentración. Estos dependerán del régimen de flujo con el cual se trabaje. En una primera aproximación, se tendrá en cuenta solo el gradiente axial de concentraciones. Para ello, se considera al reactor anular, como un sistema de n reactores bach, perfectamente agitados, operando en serie y de volúmenes idénticos V_n , para n suficientemente grande.

Cada reactor elemental, está representado por el esquema de la Fig. 4.2 y, en la Fig.

4.3, se representa la configuración del reactor, repartido en los n volúmenes.

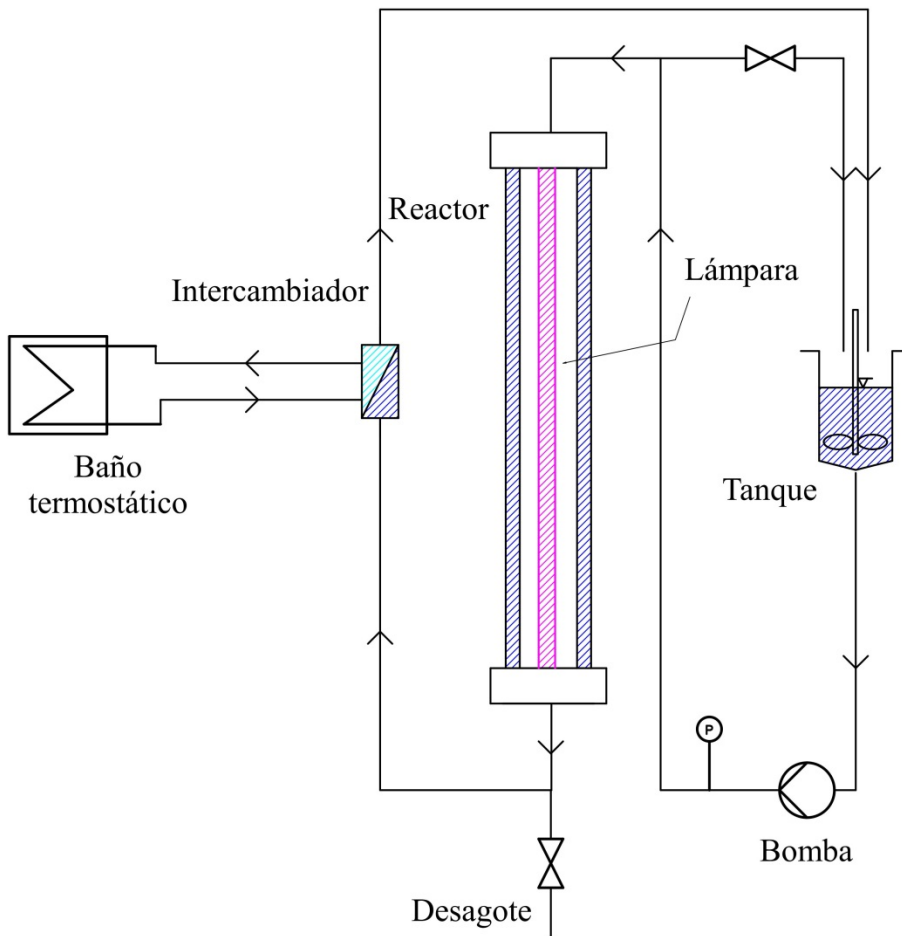


Fig. 4.1. Esquema del reactor escala banco

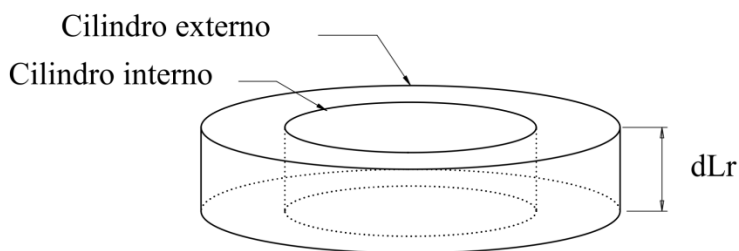


Fig. 4.2. Esquema del reactor elemental anular

Los compuestos dentro del reactor están representados por el subíndice i y cada uno de los n reactores por j ($1 < j < n$). El fluido permanece en cada segmento de reactor j durante el tiempo de retención t_r . Luego del tiempo t_r , el reactor j cede su contenido, de

volumen V_n y de concentración $C_{i,j}$ al reactor $j+1$, recibiendo a su vez un volumen equivalente del reactor $j-1$ de concentración $C_{i,j-1}$. Esto se repite para cada reactor elemental j , excepto cuando $j=1$, que recibe un volumen V_n del tanque V_c , de composición $V_{i,c}$. Cuando $j=n$, cede un V_n al mismo tanque, considerando que el sistema funciona en reciclo total, como se indica en la Fig. 4.1.

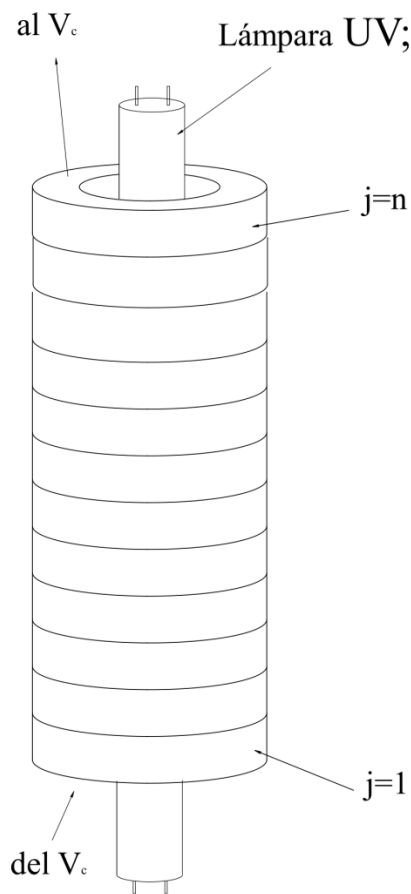


Fig. 4.3 Representación del reactor anular

Planteando el balance de materia para cada reactor elemental j , y cada componente i , durante el tiempo t_r , la variación de la concentración de ellos está dada por la velocidad de reacción R_i :

$$\int_{V_n} \frac{dC_{i,j}(t)}{dt} dV = \int_{V_n} R_{i,j} dV \quad (4.1)$$

Aplicando para los n reactores la hipótesis de mezcla perfecta y, reemplazando en el segundo término dV por su equivalente en coordenadas cilíndricas; $dV = r d\theta dZ dr$, la expresión (4.1) toma la siguiente forma:

$$\frac{dC_{i,j}(t)}{dt} V_n = \iiint R_{i,j} r d\theta dr dz \quad (4.2)$$

Los reactores elementales están definidos por sus radios externo e interno r_{ext} y r_{int} respectivamente. El volumen se expresa entonces como $V_n = \pi (r_{ext}^2 - r_{int}^2) dL_r$.

Para tiempos de reacción $\Delta t \equiv t_r$ lo suficientemente pequeños y, recordando que la hipótesis de mezcla perfecta y radiación unidimensional (que luego se verá), supone R constante en θ y Z siendo $\theta = 2\pi$ y $Z = dL_r$, la evolución de concentración de cada reactivo i en cada reactor elemental j , a un determinado tiempo de reacción t , se plantea de la siguiente forma:

$$\left. \frac{\Delta C_i}{\Delta t} \right|_{t,j} = \frac{2}{(r_{ext}^2 - r_{int}^2)} \int_{r_{int}}^{r_{ext}} R_{i,j} r dr \quad (4.3)$$

El resto del sistema (tanque, intercambiador, conexiones y accesorios, bomba, etc.), cuando se desprecia el volumen de las conexiones, puede ser equiparado al volumen del tanque V_c .

El cambio de concentraciones en este volumen, se produce por el ingreso de un volumen V_n desde el reactor $j=n$ de concentración $C_{i,j=n}$, y el egreso, a su vez, de un volumen idéntico hacia el reactor $j=1$ de concentración para cada compuesto $C_{i,c}$. En este

V_c se ha considerado mezcla perfecta.

Para un determinado tiempo t de operación, el BM se expresa como:

$$V_c C_{i,c}|_{t+t_r} = V_n (C_{i,j=n} - C_{i,c}) + V_c C_{i,c}|_t \quad (4.4)$$

4.3. Transferencia de energía radiante. Campo radiante

El medio reactivo, que circula por el espacio anular, recibe la radiación de la lámpara que atraviesa el tubo interno de cuarzo. Esta radiación incidente es la que promueve la reacción de iniciación $H_2O_2 + h\nu \xrightarrow{\Phi_P} OH$ que se indicó en la Tabla 3.1 del capítulo anterior.

La velocidad de reacción, para reacciones fotoquímicas, está relacionada con la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA) indicada como $e_{\lambda,i}^a$, para cada componente i que absorbe radiación a una longitud de onda λ , a partir de un campo radiante incidente $G_\lambda(x, t)$, mediante la expresión:

$$e_{\lambda,i}^a(x, t) = \kappa_{\lambda,i}(x, t) G_\lambda(x, t) \quad (4.5)$$

La radiación incidente fue planteada en términos generales como: $G_\lambda(x, t) = \int_{\lambda,\Omega} I_{\Omega,\lambda}(x, t) d\Omega$ para una longitud de onda λ en un punto x y un tiempo t determinados, a partir de la intensidad de radiación $I_{\Omega,\lambda}$, también caracterizada por su longitud de onda y la dirección Ω en la que se propaga.

Para resolver la expresión de la radiación incidente $G_\lambda(x, t)$ se debe conocer la distribución del campo radiante dentro del espacio de reacción. Este, no es uniforme debido a varios factores como la atenuación, producto de la absorción de las especies i

presentes en el medio y las características geométricas del sistema reactor-lámpara.

Para resolver la distribución del *campo radiante*, en la literatura, se encuentran varios modelos propuestos que, como se muestran en la Fig. 4.4, pueden ser inicialmente clasificados como modelos de *incidencia* y de *emisión*.

Los modelos de *incidencia* generan una expresión matemática a partir de considerar una determinada distribución de la energía radiante alrededor del reactor. Estos, a su vez, pueden ser clasificados de acuerdo al tipo de distribución espacial en *bidimensionales* o *tridimensionales*.

Por otro lado, los de *emisión*, proponen un modelo para la fuente a partir del cual, luego, se deriva un algoritmo para su resolución. Estos modelos, por otro lado, se clasifican como de *fente lineal* o de *fente extendida* (Alfano et al., 1986a).

En los modelos de *fente lineal* se considera a la radiación como si fuese emitida desde el eje longitudinal de una lámpara. En tanto, los de *fente extendida*, toman en cuenta aquella, como proveniente de la totalidad del volumen de la lámpara o, en su defecto, de su superficie externa, según sea el caso.

Los modelos *lineales*, se prefieren en el análisis de las reacciones activadas por radiación, pues posibilita expresar la LVRPA en forma muy simple, pudiendo alcanzarse soluciones analíticas (Alfano et al., 1986a). Dentro de estos modelos se pueden citar el de *fente lineal con emisión planos paralelos* (LSPP) (Harris y Dranoff, 1965), *fente lineal con emisión esférica* (LSSE) (Jacob y Dranoff, 1966) y el de *fente lineal con emisión difusa* (LSDE) (Akehata y Shirai, 1972).

Dada las ventajas señaladas, en cuanto a la simplicidad de su aplicación, en este trabajo se desarrollaran las expresiones correspondientes al modelo del tipo LSPP.

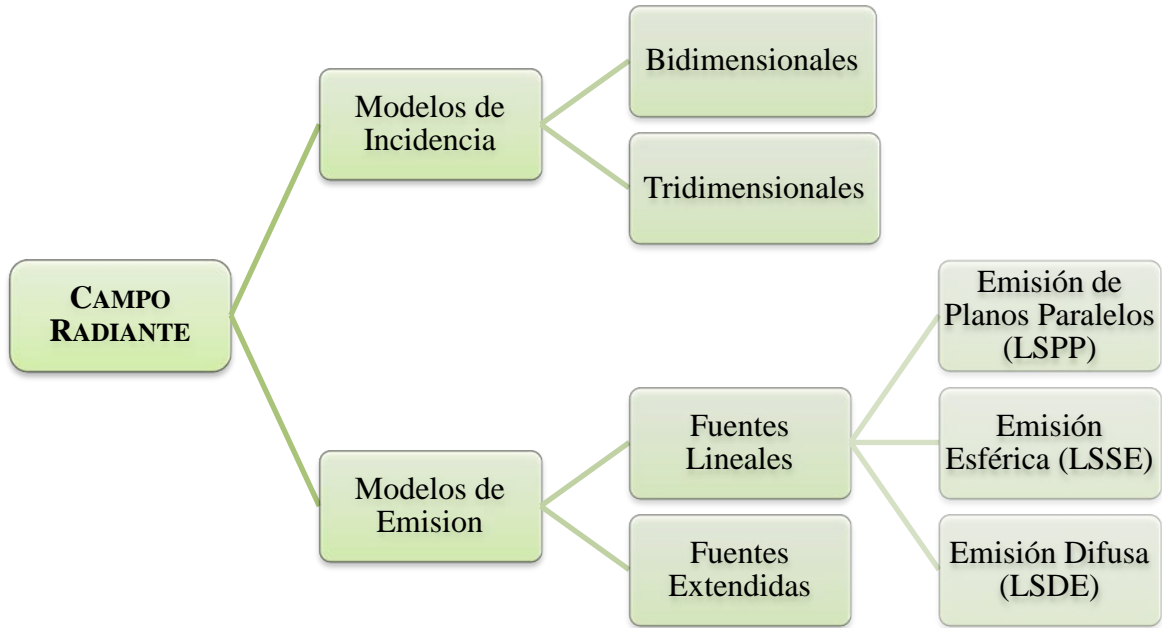


Fig. 4.4. Clasificación de los modelos propuestos para la resolución del campo radiante, con foco en las fuentes lineales de los modelos de emisión.

Cuando se utiliza radiación monocromática y, para un sistema donde solo el H_2O_2 absorbe energía radiante, la expresión de la radiación espectral incidente resulta:

$$G(r, t) = S_L \frac{1}{r} e^{-\kappa_P(r-r_{int})} \quad (4.6)$$

En esta expresión, S_L , representa la emisión de la fuente por unidad de longitud; r_{int} el radio interno del reactor anular y κ_P el coeficiente de absorción para el P.

En este caso la emisión de la lámpara se evalúa experimentalmente a través de una técnica actinométrica. De ella, se puede derivar el valor de la radiación incidente G_w que atraviesa la pared interior del reactor proveniente de la lámpara. Entonces, la expresión (4.6), se puede reescribir de la siguiente manera:

$$G(r, t) = G_w \cdot \frac{r_{int}}{r} \cdot e^{-\kappa_P(r-r_{int})} \quad (4.7)$$

Aplicando la ley de *Lambert-Beer*, como expresión de la dependencia lineal de la radiación en relación a la concentración de los compuestos absorbentes y, para concentraciones diluidas, el coeficiente de extinción se puede plantear como:

$$\kappa_P(r, t) = \alpha_P C_P(r, t) \quad (4.8)$$

Considerando la hipótesis de mezcla perfecta en los reactores elementales, resulta que $C_P \neq f(r)$. Entonces, combinando las expresiones (4.5), (4.7), (4.8), la LVRPA, expresada en coordenadas cilíndricas, resulta:

$$e_P^a(r, t) = \alpha_P C_P(t) \cdot G_w \cdot \frac{r_{int}}{r} \cdot e^{-\alpha_P C_P(t)(r-r_{int})} \quad (4.9)$$

4.4. Expresiones finales del modelo

En el capítulo anterior se desarrollaron las expresiones matemáticas de las velocidades de reacción del G, la IPA y el H₂O₂, y se estimaron los valores de las constantes correspondientes, que a continuación se transcriben:

$$R_G = -k_8 C_G \frac{2\Phi_P e_P^a}{2k_2 C_P + k_8 C_G + k_9 C_{IPA}} \quad (4.10)$$

$$R_{IPA} = -k_9 C_{IPA} \frac{2\Phi_P e_P^a}{2k_2 C_P + k_8 C_G + k_9 C_{IPA}} \quad (4.11)$$

$$R_P = -\Phi_P e_P^a - \frac{2\Phi_P e_P^a}{2 + \frac{k_8 C_G}{k_2 C_P} + \frac{k_9 C_{IPA}}{k_2 C_P}} \quad (4.12)$$

El tiempo de residencia en cada reactor elemental de volumen V_n , para un caudal de recirculación Q , se expresa como $t_r = \frac{V_n}{Q}$.

Introduciendo en los BM de la ecuación (4.3), la expresión (4.9) de la LVRPA e integrando, se puede establecer la dependencia de la concentración de los reactivos para cada t , en cada segmento j del reactor, de la siguiente forma general:

$$C_i|_{j,t+t_r} = C_i|_{j-1,t} + \frac{2 r_{int} G_w k_i(t)}{(r_{ext}^2 - r_{int}^2)} \frac{V_n}{Q} (1 - e^{-\alpha_P C_P(t,j-1)(r_{ext}-r_{int})}) \quad (4.13)$$

$k_i(t)$, es un auxiliar de cálculo para cada componente i cuyos valores son:

$$k_G(t) = -k_8 C_G(t) \frac{2\Phi_P}{2k_2 C_P(t) + k_8 C_G(t) + k_9 C_{IPA}(t)} \quad (4.14)$$

$$k_{IPA}(t) = -k_9 C_{IPA}(t) \frac{2\Phi_P}{2k_2 C_P(t) + k_8 C_G(t) + k_9 C_{IPA}(t)} \quad (4.15)$$

$$k_P(t) = -\Phi_P \left(1 + \frac{2}{2 + \frac{k_8 C_G(t)}{k_2 C_P(t)} + \frac{k_9 C_{IPA}(t)}{k_2 C_P(t)}} \right) \quad (4.16)$$

Con los parámetros del sistema y las concentraciones iniciales de cada compuesto, se resuelve la expresión (4.13) junto a la expresión del BM (4.4), para el resto del sistema V_c . Las concentraciones de los reactivos que se monitorean en los ensayos, se refieren a las del volumen V_c . Las concentraciones iniciales y la duración total de los ensayos (t_f), para las cuales se aplicó el modelo, se corresponden con el mismo esquema de ensayos experimentales que se detalla más adelante.

En la Fig. 4.5 se esquematiza el diagrama de flujo utilizado para resolver las ecuaciones de balance de materia. El diagrama de flujo se programó y resolvió mediante en el programa comercial Matlab[®].

El modelo predice la evolución de la concentración de los componentes en el volumen V_c , durante los ensayos, siendo estos luego, comparados con los obtenidos en

forma experimental.

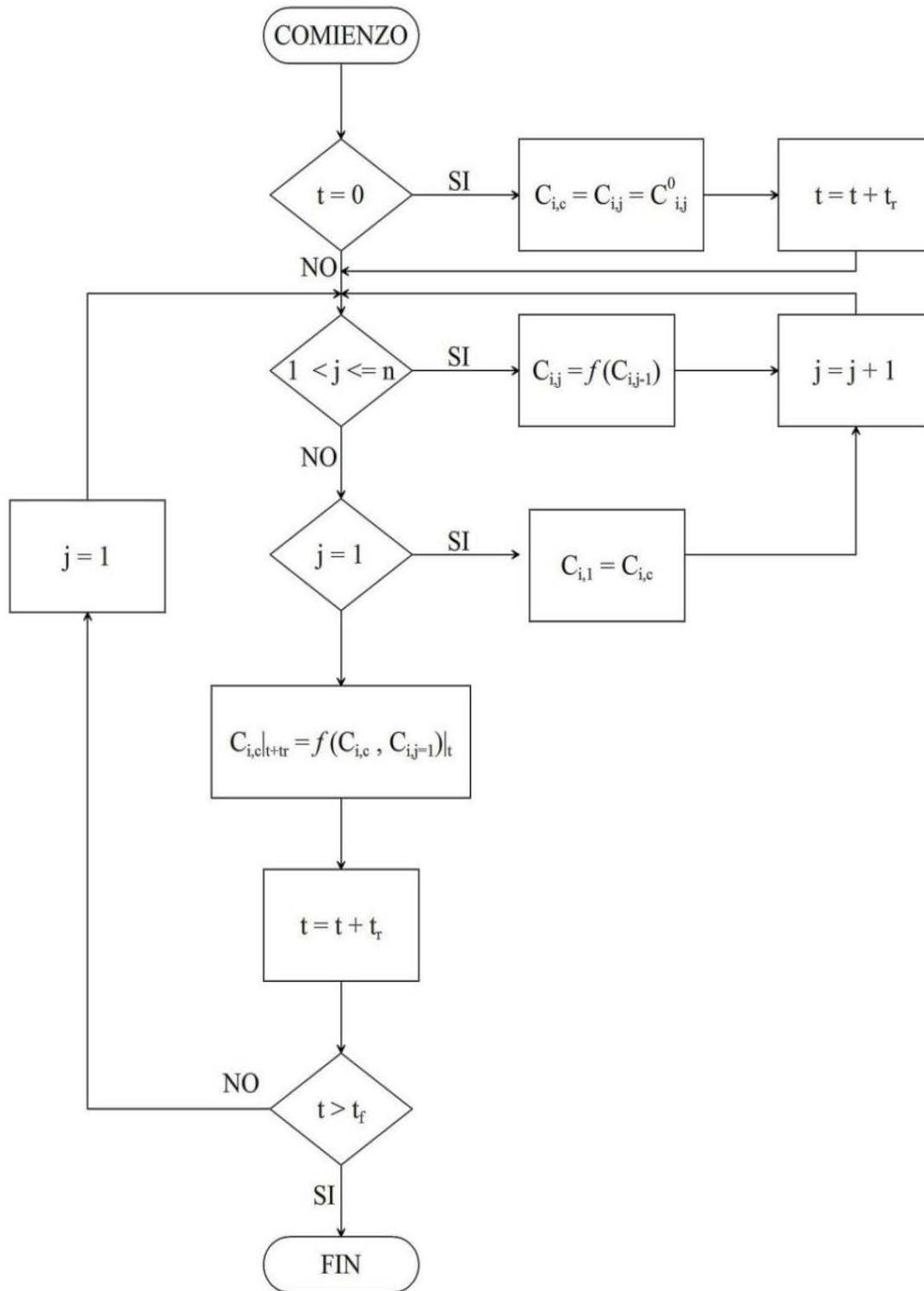


Fig. 4.5. Diagrama de flujo de resolución de balances de materia y energía para cada compuesto i.

4.5. Evaluación del proceso mediante indicadores de toxicidad

Los procesos avanzados de oxidación, tal como se ha señalado, permiten degradar una gran variedad de compuestos orgánicos y transformarlos en CO₂ y H₂O. Sin embargo, en la mayoría de los casos, no resulta necesario, ni económico, lograr la mineralización completa del contaminante pues, niveles de tratamiento menos intensos, permiten en algunos casos, alcanzar niveles de toxicidad suficientemente bajos en los efluentes, como para poder disponerlos finalmente en el sumidero correspondiente.

Por otro lado, puede darse el caso que, la disminución de la toxicidad posteriormente a la aplicación de un PAO's, permita continuar el tratamiento con un proceso biológico, generalmente más sencillo y económico.

Por ello, determinar la toxicidad de las muestras de agua sometidas a intensidades de tratamiento diferentes, constituye una manera de disminuir los costos operativos de los PAO's (Fernández-Alba et al., 2002).

Las pruebas de toxicidad, se basan en la medición de la respuesta de organismos expuestos a contaminantes en relación a una experiencia de control. Estas proporcionan una medida directa de los efectos adversos de un compuesto o mezcla de compuestos sobre organismos vivos, los cuales, no pueden evaluarse mediante análisis químicos y físicos.

Las pruebas de toxicidad son útiles para una variedad de propósitos, dentro de los cuales, se encuentra, la determinación de la efectividad de los métodos de tratamiento de efluentes.

Los organismos que se emplean en estos ensayos pueden pertenecer a los siguientes grupos: microorganismos, plantas, vertebrados e invertebrados. Los métodos que utilizan microorganismos para evaluar la toxicidad, tienen la ventaja de ser directos, rápidos,

sensibles, de bajo costo y pueden utilizarse para un gran número de muestras.

El más común de estos test, está basado en la inhibición de *bacterias luminiscentes*, sobre todo la *Vibrio fischeri* (*Photobacterium phosphoreum*). Estos test están disponibles en el mercado bajo diferentes nombres comerciales (MICROTOX[®], BIOTOX[®], LUMISTOX[®], TOXALERT[®]). A su vez, estos ensayos, se encuentran estandarizados según diferentes normas, entre ellas la alemana DIN, la norteamericana ASTM y la internacional ISO (ISO 11348, 1998).

La producción de luz, de estas bacterias luminiscentes, es directamente proporcional al estado metabólico de la célula. Así, distintas sustancias, pueden inhibir esta actividad metabólica, conduciendo a una pérdida de la bioluminiscencia. El porcentaje de inhibición (% inh) se determina comparando la respuesta, para una solución de control y el medio a evaluar (Johnson, 2005).

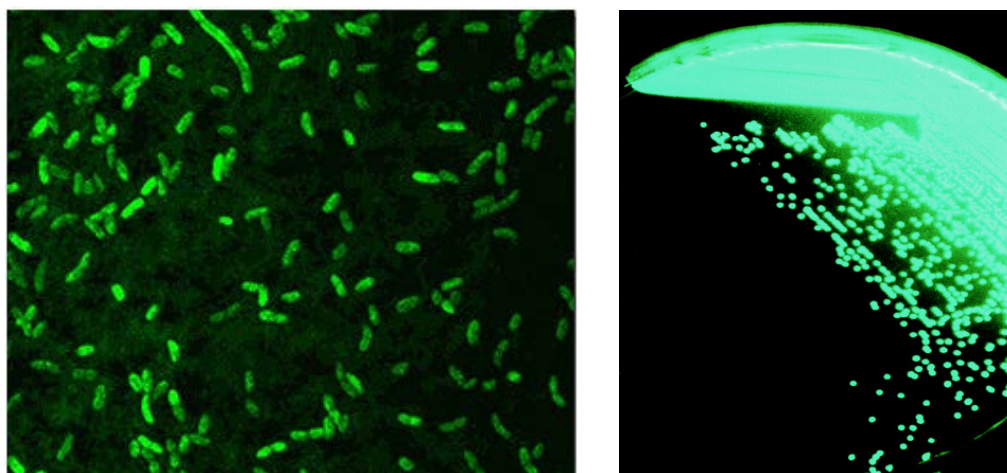


Fig. 4.6. Cultivos de la bacteria *Vibrio fischeri*

En el caso de los *vertebrados* se han utilizado diversos organismos que han permitido evaluar sobre ellos, efectos tóxicos de numerosos compuestos con implicancia ambiental, ya que estos, han demostrado ser sensibles a concentraciones en el agua que,

están por debajo de las que se esperan encontrar en el medio ambiente (Govindarajulu, 2008; Schriks et. al, 2010).

Los *anfibios*, son particularmente sensibles a los efectos de los formulados del glifosato (Lajmanovich et. al, 2003a), tanto en los efectos letales (ej.: % mortalidad) como los subletales (efectos genómicos, reducción del crecimiento y velocidad de desarrollo, distorsiones del comportamiento). En tanto, el nivel de concentración mortal del glifosato, para el 50 % de los individuos de una población, LC_{50} , sobre diversas especies de anfibios, ha sido reportado entre 1 y 10 $mg_{e.a}L^{-1}$, pudiendo ser menor en algunos casos (Govindarajulu, 2008; Relyea, 2005).

También para el G, se han reportado efectos subletales como malformaciones craneofaciales, deformaciones en la boca, anomalías en los ojos y patas curvadas, en especies de sudamericana *Scinax nasicus* (Lajmanovich, 2003b).

Para los renacuajos de otra de las especies estudiadas, la *Rhinella arenarum*, se han reportado, respecto de distintas formulaciones de G, un amplio rango de efectos tóxicos, como ser la inhibición de la colinesterasa, causante de significativas reducciones de la acetilcolinesterasa (AChE) y la butirilcolinesterasa (BChE) (Lajmanovich, 2011).

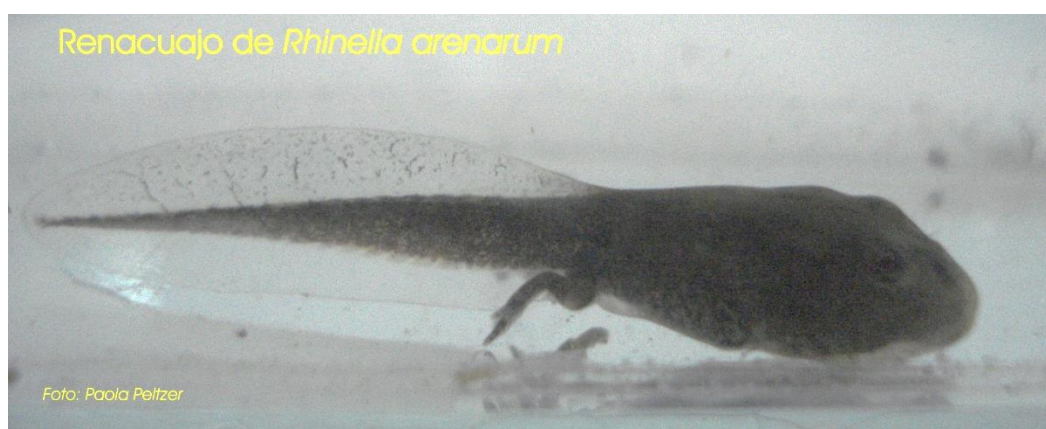


Fig. 4.7. Renacuajo de *Rhinella arenarum* (gentileza grupo ecotoxicología de la FBCB).

Los efluentes contaminados con formulados de G, al ser tratados con algún PAO's, generan intermediarios de reacción durante el proceso que, a su vez, siguen degradándose hasta su mineralización completa. Es decir, que a lo largo de proceso de tratamiento, en el efluente, se presentan concentraciones variables, en este caso particular, de G, IPA y de sus intermediarios de reacción.

Por otro lado, además de los intermediarios de reacción de los compuestos principales, están presentes otros componentes del formulado, aunque en baja concentración relativa y de composición no declarada. Estos coadyuvantes, son susceptibles de ser degradados y de aportar intermediarios de reacción al medio.

Los ensayos de toxicidad de los efluentes, sometidos a intensidades de tratamiento distintas, aportan información sintética más allá de la composición del medio.

Otro aspecto a tener en cuenta, cuando el tratamiento usado es el de UV/H₂O₂, es la concentración residual de peróxido de hidrógeno. Si bien estos residuos pueden ser convenientemente eliminados, en los ensayos sobre vertebrados, su influencia será tenida en cuenta.

4.6. Procedimiento experimental de los ensayos de degradación

En la Fig. 4.1 se observa un esquema del sistema y en las Fig. 4.8 y Fig. 4.9 imágenes del reactor y del sistema de reacción respectivamente.

En la Tabla 4.1 se detallan las características de las partes constitutivas del sistema y las condiciones operativas generales en las cuales se realizaron los ensayos.

Las muestra se tomaron a intervalos regulares en el tanque. Durante los ensayos fueron monitoreados pH y temperatura mediante un peachímetro/termómetro digital. El

caudal se mantuvo constante, ajustando la velocidad de rotación de la bomba con un variador de frecuencia. Se monitoreo la presión con un manómetro colocado a la entrada del reactor. La correlación entre caudal, presión en cabeza y frecuencia de alimentación eléctrica de la bomba fue hallada previamente al desarrollo de los ensayos.

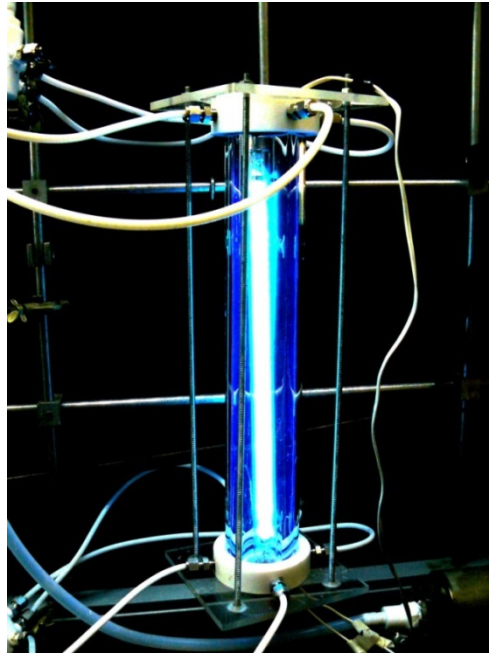


Fig. 4.8. Reactor anular

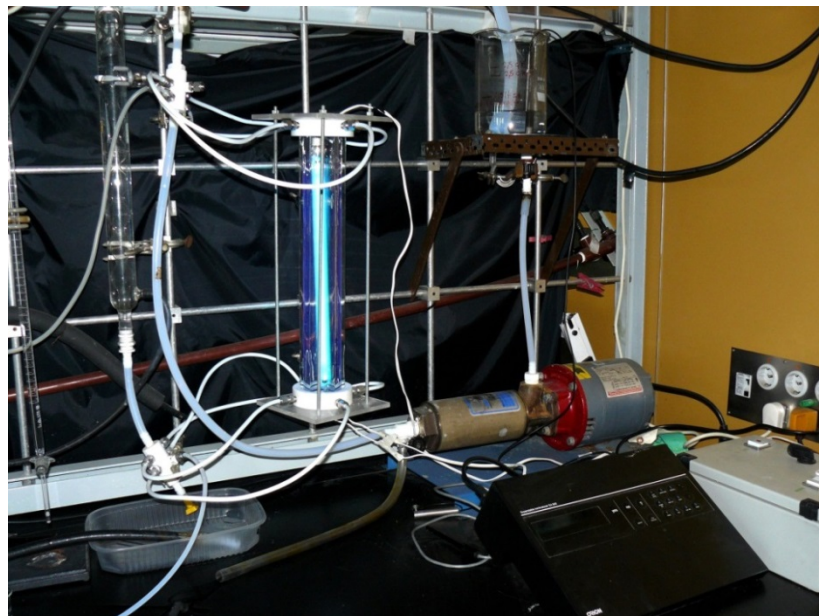


Fig. 4.9. Sistema de reacción

Tabla 4.1. Parámetros del sistema y condiciones operativas

Reactor	Tipo/ Longitud (mm)	Anular vertical/410
	Diámetro interno/externo cilindro exterior (mm)	70/75
	Diámetro interno/externo cilindro interior (mm)	43/47
	Volumen (cm ³)	867
Lámpara	Marca	Philips
	Tipo	Germicida tubular
	Longitud de onda (nm)	254
	Potencia total/ UVC (W)	15/4,6
Bomba	Tipo: centrífuga de 8 etapas. Marca: Tonkaflo SS508X. Cuerpo de Acero inoxidable, impeler de bronce teflonado	
Baño termostático	Thermo Scientific, Nestlab RTE 17	
Sistema	Volumen total (cm ³)	2500
	Temperatura (°C)	25
	pH inicial	5,3 (natural)
	Caudal (l min ⁻¹)	8,0
	Presión (Bar)	1,0
Rango de concentraciones de trabajo	G (mol _{e.a.} cm ⁻³ · 10 ⁷)	3-10
	H ₂ O ₂ (mol cm ⁻³ · 10 ⁷)	35-240

Las concentraciones de G y de P fueron monitoreadas en el tanque del sistema. Los ensayos fueron realizados partiendo de distintas concentraciones iniciales de G y de P, manteniendo el resto de las condiciones según las informadas en la Tabla 4.1.

Las condiciones iniciales de los ensayos se indican en la Tabla 4.2 y, además, se grafican en la Fig. 4.10. Los pares de valores de concentraciones iniciales G/H₂O₂ se escogieron de tal forma que, durante las experiencias, las relaciones molares G/P pudieran

abarcar los rangos completos de concentraciones para los cuales habían sido estudiadas las constantes cinéticas de ambos compuestos.

La planificación de los ensayos de degradación tuvo en cuenta, además, que sobre un porcentaje de estos se efectuarían ensayos de toxicidad. Las condiciones de los ensayos de degradación, sobre los cuales se realizaron evaluación de toxicidad, fueron establecidas de acuerdo a un criterio de máxima eficiencia en la degradación, respecto de la relación molar G/P inicial que, como se señaló en el capítulo anterior, se corresponde a un rango de r comprendido entre 8 y 14.

La intensidad de tratamiento máxima de 6 h, fue escogida en base a estimaciones previas de conversión de G mayor del 80 %, luego, se agregaron dos puntos intermedios de 2 y 4 h respectivamente.

El esquema de los ensayos de degradación con posterior determinación de toxicidades se presenta en la Tabla 4.3.

Tabla 4.2. Esquema preliminar de los ensayos realizados

Ensayo	G (mM)	P (mM)	r	G (ppm)	P (ppm)
1	3,0	35,4	12	50,0	120,4
2	10,0	160,0	16	169,0	544,0
3	6,0	162,0	27	101,4	550,8
4	3,0	35,4	12	50,0	120,4
5	3,0	35,4	12	50,0	120,4
6	3,0	35,4	12	50,0	120,4
7	3,0	35,4	12	50,0	120,4

8	3,0	35,4	12	50,0	120,4
9	10,0	80,0	8	169,0	272,0
10	2,0	160,0	80	33,8	544,0
11	4,0	160,0	40	67,6	544,0
12	10,0	40,0	4	169,0	136,0
13	8,0	160,0	20	135,2	544,0
14	6,0	162,0	27	101,4	550,8
15	3,0	35,4	12	49,9	545,7

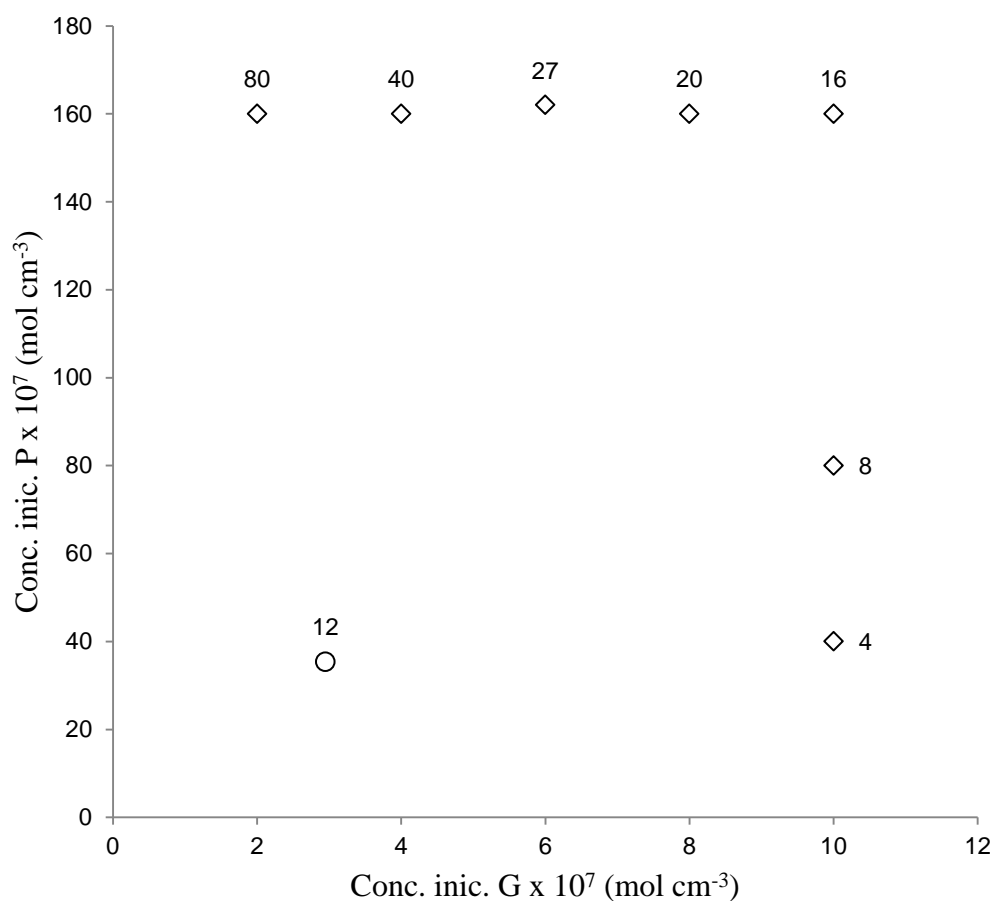


Fig. 4.10. Esquema preliminar de concentraciones iniciales de G y P para estudios de degradación (◇) y de toxicidad (○). Se indica para cada par de valores la relación molar correspondiente.

4.7. Ensayos de toxicidad

Los ensayos de toxicidad de los efluentes tratados se realizaron sobre la bacteria *Vibrio fisheri* y sobre renacuajos del anfibio *Rhinella arenarum*.

El P residual se eliminó de las muestras tratadas empleando catalasa bovina marca Fluka, proveniente de hígado bovino (concentración >2000 unidades mg^{-1} , siendo que 1 unidad descompone 1 mmol H_2O_2 por minuto a pH 7.0 y 25°C).

Además se realizaron ensayos de toxicidad en anfibios de muestras a las cuales no se les removió el peróxido de hidrógeno residual.

En la Tabla 4.3 se indican los ensayos efectuados, según la intensidad de tratamiento y la presencia o no de P residual.

Tabla 4.3. Esquema preliminar de ensayos de toxicidad con *V. fisheri* y *R. arenarum*

Ensayo	Referencia	Intensidad (min)
M ₀	Muestra sin tratar	0
M ₁	Ensayo N° 6	120
M ₂	Ensayo N° 7	240
M ₃	Ensayo N° 8	360
M _{1E}	Ensayo N° 6 s/ H_2O_2	120
M _{2E}	Ensayo N° 7 s/ H_2O_2	240
M _{3E}	Ensayo N° 8 s/ H_2O_2	360
CN	Control Negativo. Agua destilada	0
CP	Control Positivo. Agua destilada + 120 mg L^{-1} H_2O_2	0

Para los ensayos de inhibición de la bacteria *Vibrio fisheri*, se siguió el método ASTM D 5660-96 (ASTM, 2004), empleando un equipo Microtox[®] modelo 500 (Strategic Diagnostic Inc.), con plazos cortos de exposición (15 min.).

Los ensayos para la evaluación de la toxicidad sobre vertebrados, fueron realizados por el grupo de trabajo que dirige el Dr. Rafael Lajmanovich, en el Laboratorio de Ecotoxicología, de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas de la UNL, las condiciones experimentales se encuentran detalladas en el trabajo de Jungues et al. (2013)

Los renacuajos de la especie regional *Rhinella arenarum* fueron recogidos, para este estudio, en lagunas temporales del valle aluvial del río Paraná (31°11'31''S; 60°9'29''W, Argentina). En las áreas escogidas no se realizan prácticas agrícolas, por lo cual, se presume, que no hay contaminación con agroquímicos.

Como control positivo se usó una solución de H₂O₂ (120 mg L⁻¹) y como negativo agua destilada (AD). Las muestras y los controles fueron ensayados por duplicado.

Los renacuajos sobrevivientes, después de 48 h de exposición a las muestras del ensayo anterior, fueron eutanizados de acuerdo a los criterios de la American Society of Ichthyologists and Herpetologists (ASIH) (ASIH, 2004).

En el ensayo de sobrevivencia de la *R. arenarum*, el porcentaje de mortalidad, se expresa como promedio \pm error estándar de la medida registrada (SEM). La diferencia en la proporción de mortalidad fue estimada usando el modelo de bondad de ajuste Chi-cuadrado, con la corrección de Yates (Zar, 1996).

La actividad enzimática se expresa como promedio \pm SEM. La influencia de los tratamientos sobre la actividad de la enzima B-esterasa fue analizada estadísticamente, usando el test no paramétrico Kruskal-Wallis ANOVA. Se aplicó el test de Dunnett de

comparaciones múltiples post-hoc para la comparación entre pares de muestras para todos los ensayos de degradación. La significancia estadística fue mantenida en $\alpha = 0,05$. Los análisis fueron efectuados con el programa GraphPad InStats[®].

4.8. Resultados obtenidos en la degradación del glifosato

4.8.1. Evolución del glifosato y del peróxido de hidrógeno

En la siguiente tabla, se indican los valores de los parámetros, que se utilizaron para realizar los cálculos de evolución de las concentraciones de G y P.

Tabla 4.4. Valores de los parámetros utilizados para la resolución de los balances de materia y energía

Parámetro	Valor
Absortividad molar neperiana α_P ($\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	$3,89 \cdot 10^4$
Φ	0,415
k_2 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$2,7 \cdot 10^{10}$
k_8 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$3,4 \cdot 10^{10}$
k_9 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$8,99 \cdot 10^{10}$
G_w (Einstein. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	$2,26 \cdot 10^8$
n (número de reactores diferenciales)	100

4.8.2. Ajuste del modelo propuesto

En las Fig. 4.11 y Fig. 4.12 se presentan los datos de concentración determinados experimentalmente para el G y el P respectivamente, en relación a los valores

determinados con el modelo teórico propuesto.

En las Fig. 4.13 a Fig. 4.18 se presentan las evoluciones de las concentraciones experimentales y estimadas con el modelo teórico para el G y el P.

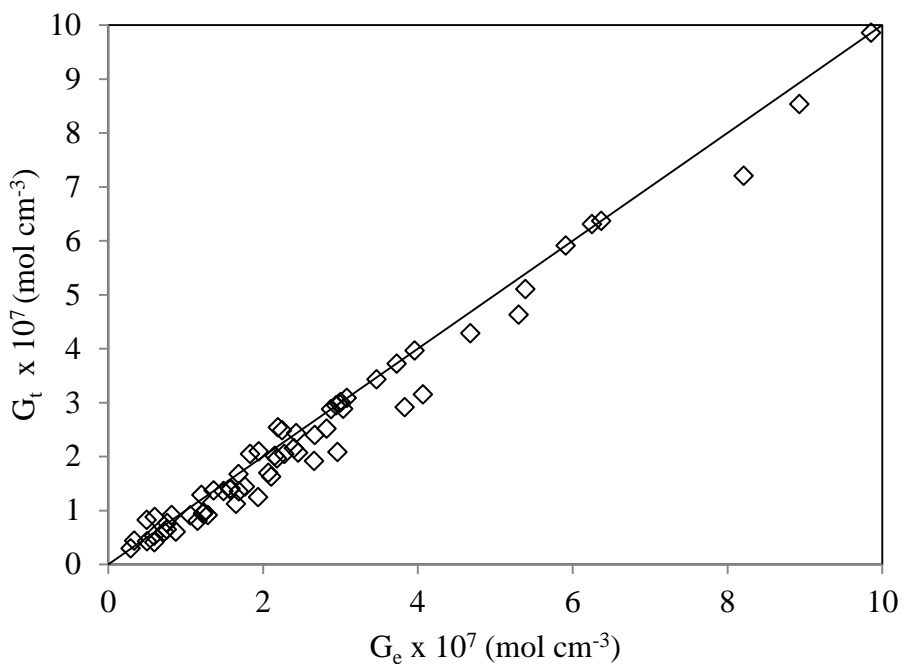


Fig. 4.11. G. Concentración Experimental vs. Predicción del modelo

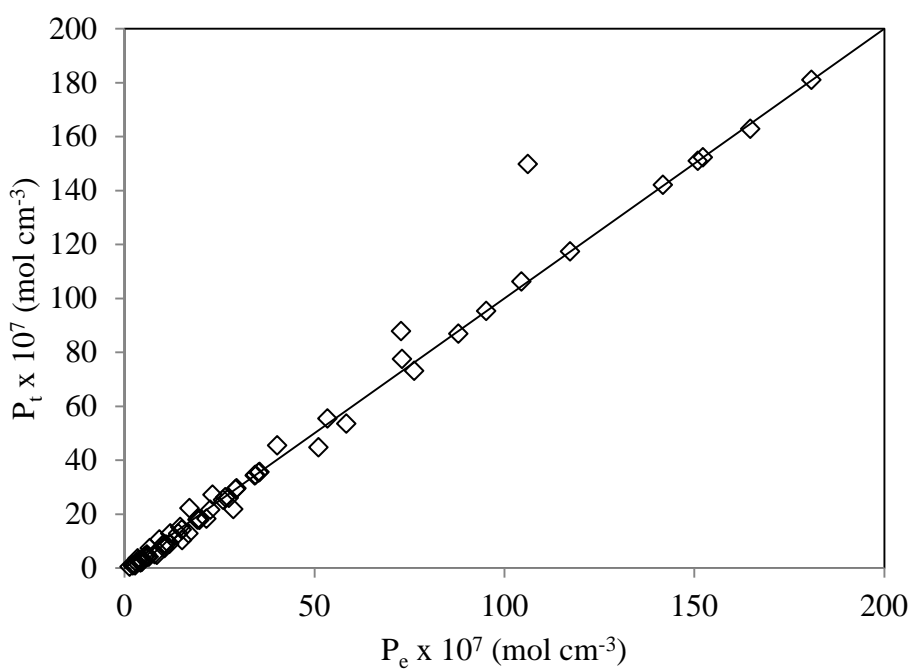


Fig. 4.12.P. Concentración experimental vs. predicción del modelo

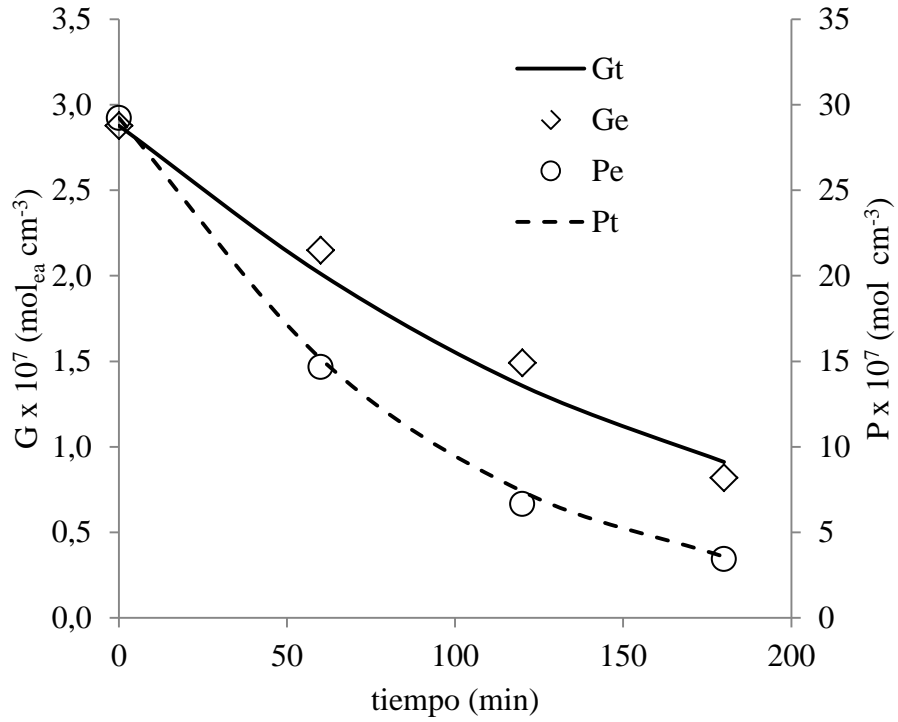


Fig. 4.13. Ensayo N° 2

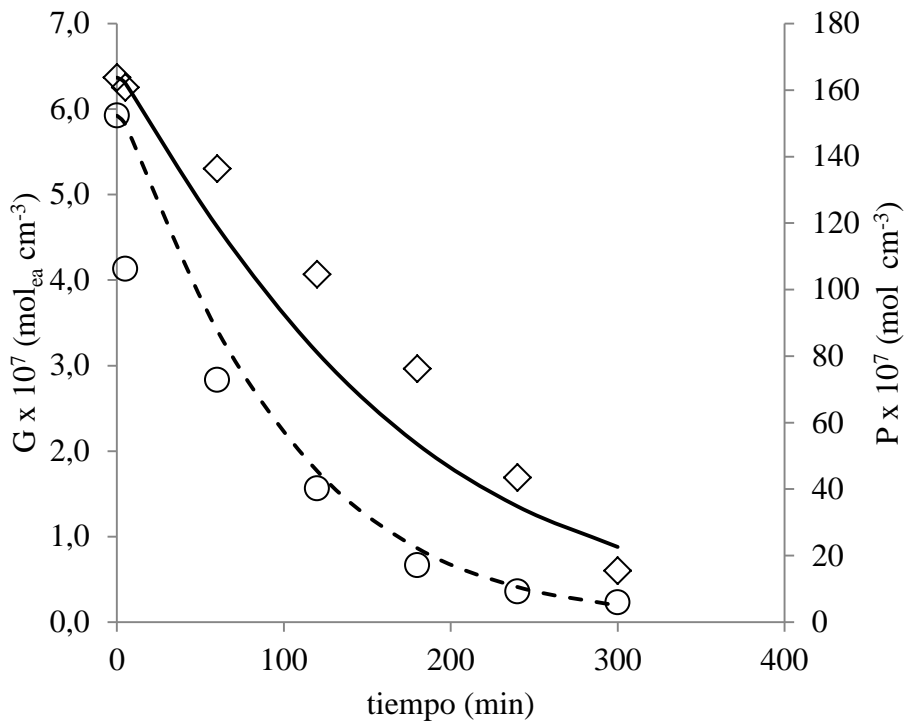


Fig. 4.14. Ensayo N° 4

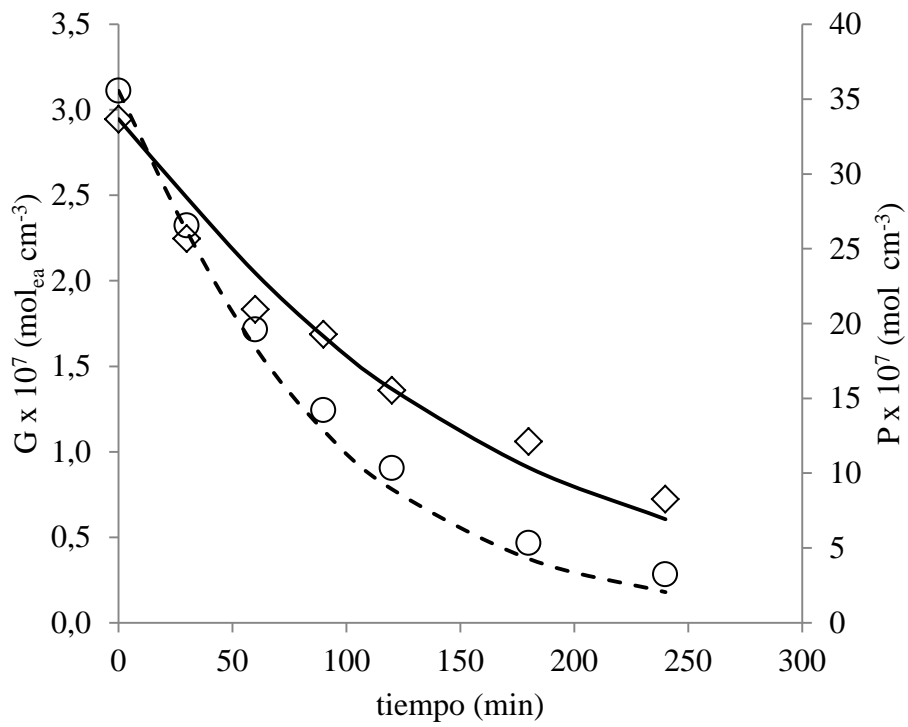


Fig. 4.15. Ensayo N° 7

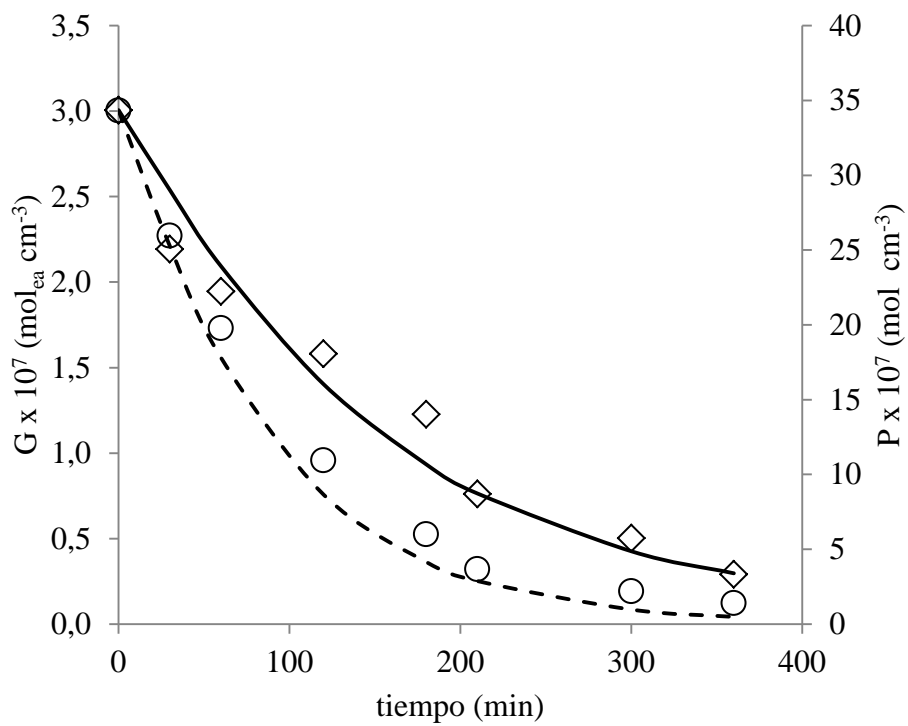


Fig. 4.16. Ensayo N° 8

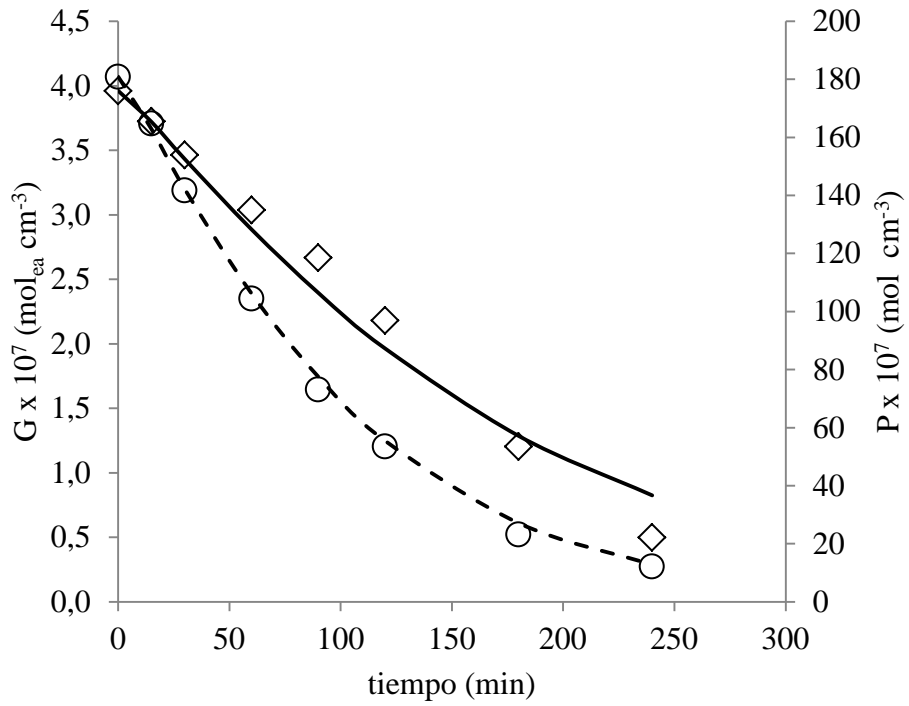


Fig. 4.17. Ensayo N° 12

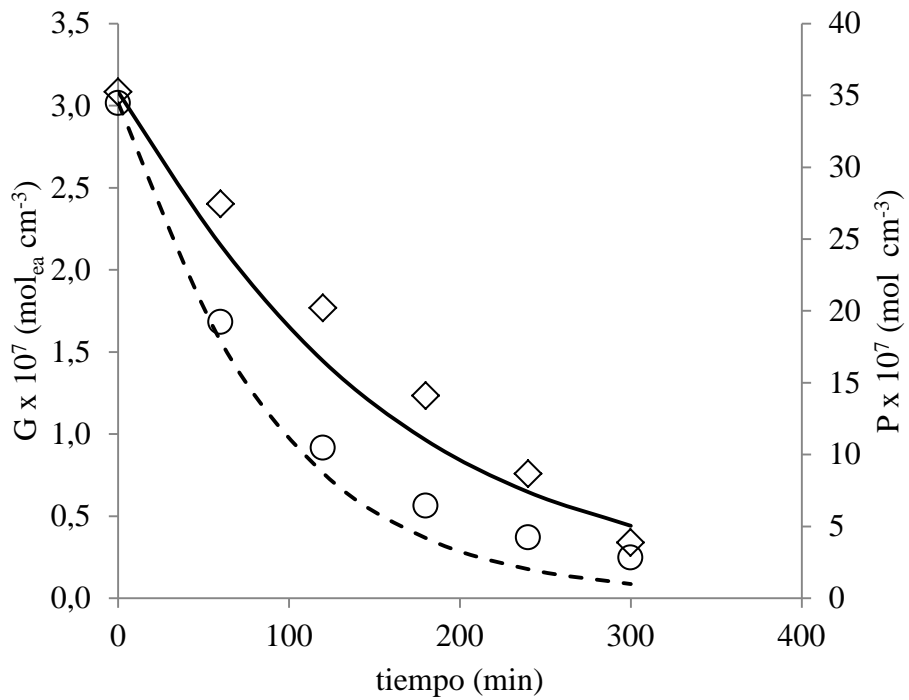


Fig. 4.18 Ensayo N° 20

4.9. Resultados de los ensayos de toxicidad

4.9.1. Resultado para *Vibrio fischeri*

En la Fig. 4.19 se presenta la evolución temporal de la toxicidad expresada como inhibición de la luminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri*, para cada uno de los valores de la intensidad de tratamiento expresada en minutos. Además, se presentan las evoluciones de la concentración de G y de carbono orgánico total.

Como se indicó anteriormente, a estas muestras se les removió previamente el H₂O₂ residual y, se constató, que el pH inicial de 5,2 no se haya elevado, más allá de 6 a lo largo de los ensayos.

La muestra sin tratamiento causó un efecto inhibitorio sobre la *V.fischeri* del 50 %. Este efecto se vio incrementado suavemente a los 120 min. de reacción, para luego descender en forma sostenida y alcanzar a los 360 min. una inhibición del 17 %.

De acuerdo a las categorías establecidas en la legislación de la UE (Unión Europea), el glifosato, es clasificado como tóxico para la *V. fischeri*, presentando un EC₅₀ a los 30 min. de 44 mg L⁻¹ (Hernando et. al, 2007). En este trabajo se obtuvieron valores similares, si bien en este caso están calculados para el glifosato formulado comercial.

La suave pendiente positiva en el % inhibición, podría ser atribuida a la aparición de intermediarios de la reacción con mayor efecto tóxico. La presencia de estos intermediarios de reacción, más refractarios al proceso de degradación, puede notarse en la correlación de la evolución del G y el COT.

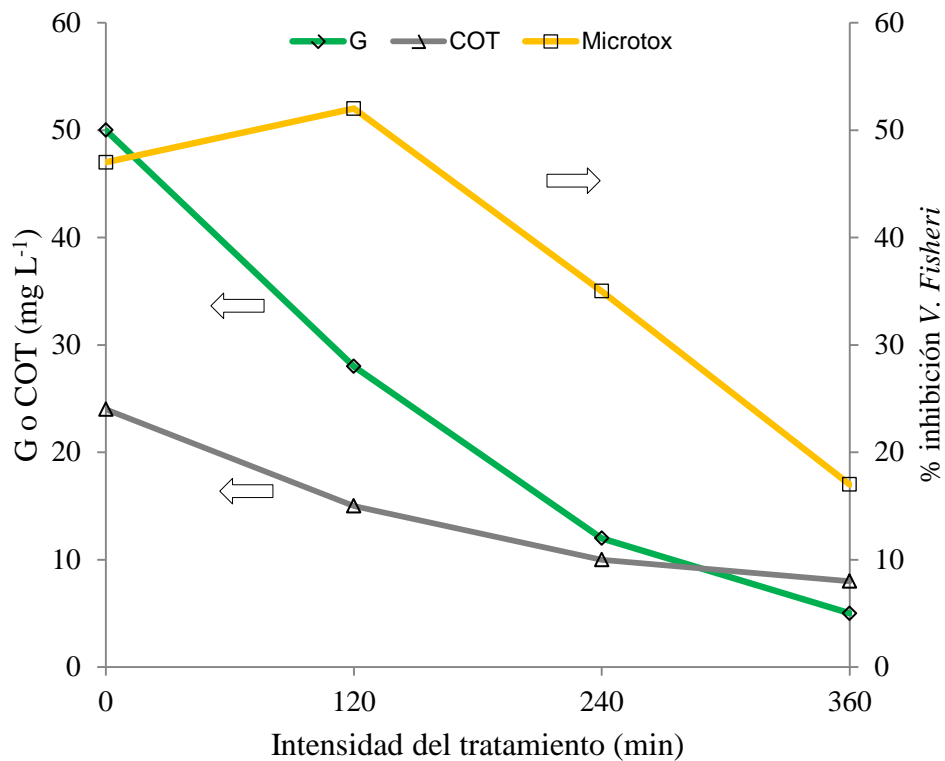


Fig. 4.19: Evolución de G, COT e inhibición de la *V. fisheri* respecto de la intensidad de tratamiento

4.9.2. Resultado para *Rinella arenarum*

En la Fig. 4.20 se presentan los resultados de toxicidad para *Rinella arenarum*, expresados en % de mortalidad, evaluada a las 24 h y a las 48 h de exposición a las muestras obtenidas del proceso de tratamiento UV/ H₂O₂ según el esquema presentado en la Tabla 4.3.

En esta figura, la curva 1 representa las concentraciones de G luego de los distintos niveles de tratamiento. Las curvas 2 y 3 presentan la evolución de las mortalidades con los distintos niveles de tratamiento (M₁, M₂ y M₃) según el tiempo de exposición de 24 hs para la curva 2 y de 48 h para la 3. Las curvas 4 y 5 equivalen a las anteriores 2 y 3 respectivamente, pero sobre las muestras M_{1E}, M_{2E} y M_{3E}.

Como se puede observar los organismos presentaron una tasa de mortalidad del 60

% y del 100 % cuando fueron expuestos a M_0 durante 24 h y 48 h respectivamente. Mientras que las muestras tratadas, M_{1E} , M_{2E} , y M_{3E} presentaron una tasa de sobrevivencia del 100 %. En el caso del CP (control positivo) lo organismos no presentaron sobrevivencia.

En la Fig. 4.21 y la Fig. 4.22 se representan los efectos sub-letales sobre los organismos sobrevivientes luego de 48 h de exposición a las muestras y al control negativo (CN), con y sin remoción de P respectivamente. Se grafican las inhibiciones de la AChE y la BChE como indicadores de los efectos subletales.

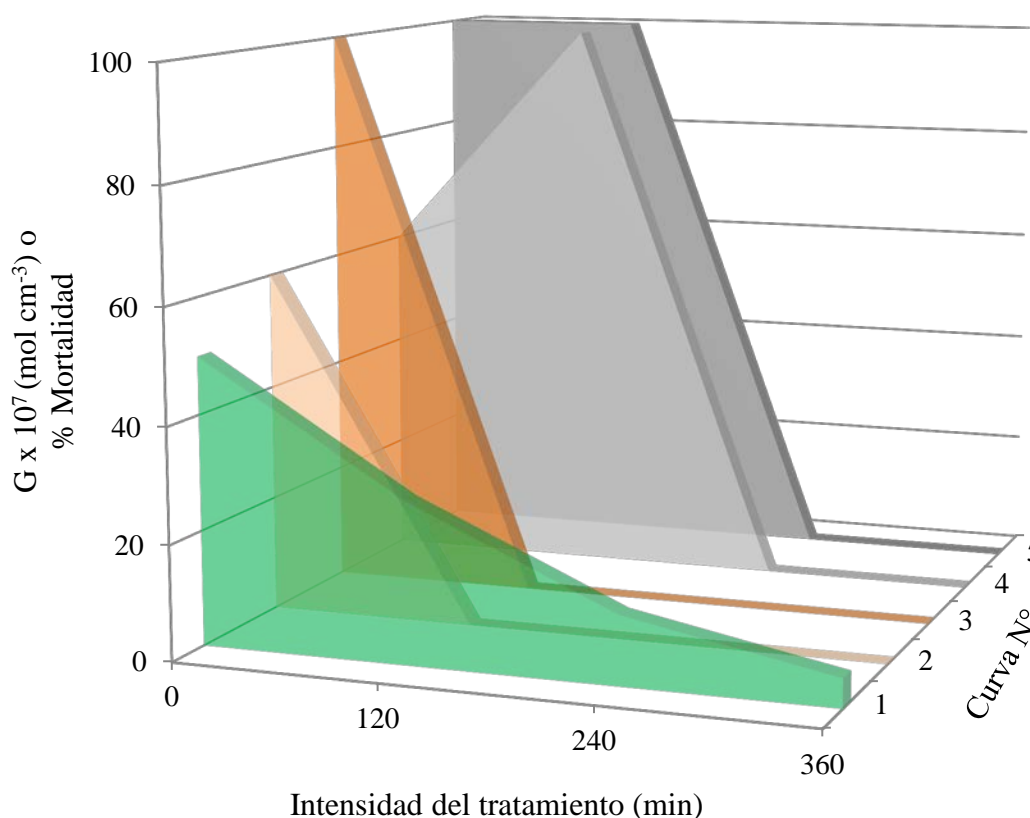


Fig. 4.20. Toxicidad para *R. arenarum* en función de la intensidad del tratamiento

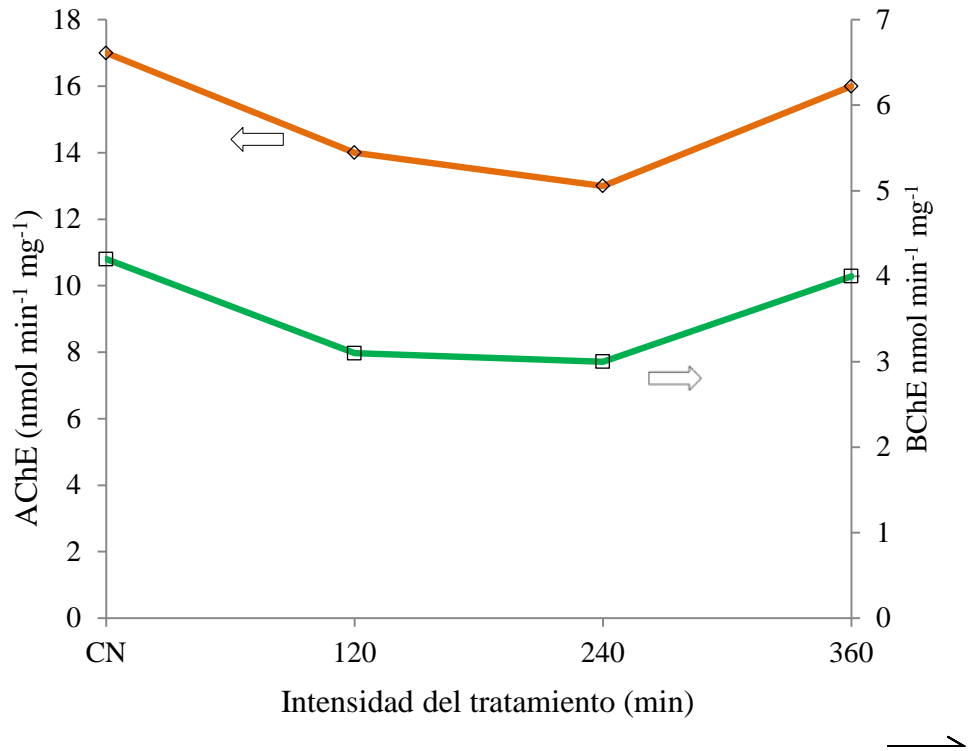


Fig. 4.21. Ensayos de la actividad de la acetilcolinesterasa (—) y la butilcolinesterasa (—) sobre M_{1E}, M_{2E} y M_{3E}

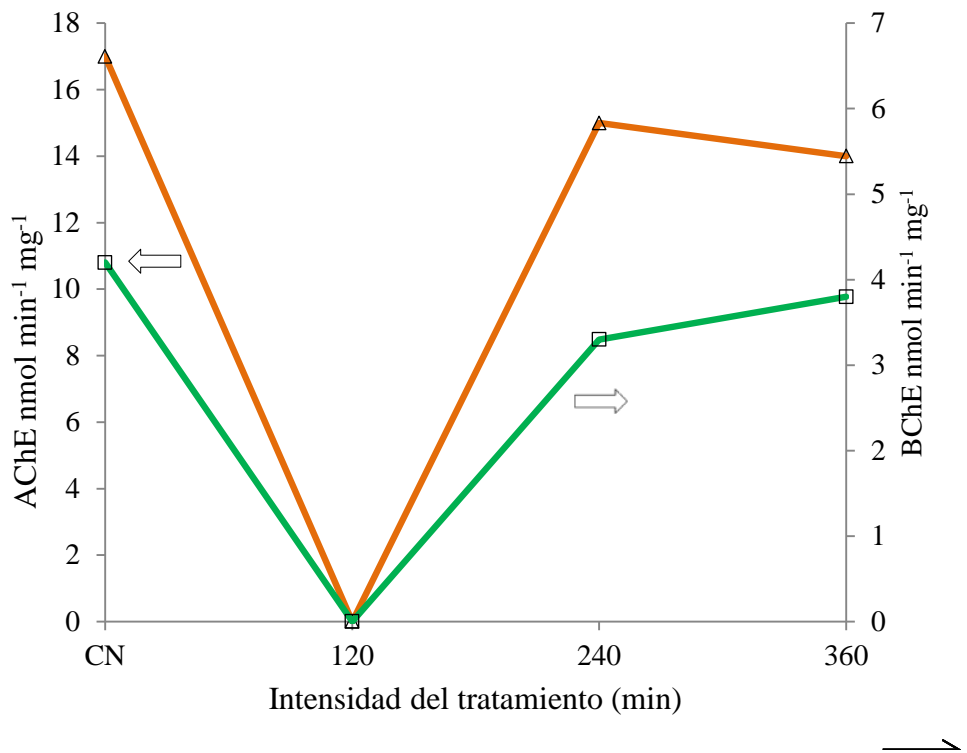


Fig. 4.22. Ensayos de la actividad de la AChE (—) y la BChE (—) sobre M₁, M₂ y M₃

4.10. Discusión de resultados

Los resultados obtenidos en cuanto a la degradación del G, indican que el mismo puede ser degradado en más del 98 % en condiciones óptimas con este sistema de reacción propuesto, con tiempos de irradiación de 6 h

También se demuestra que, el modelo propuesto, ajusta en forma correcta y satisfactoria los datos experimentales, teniendo en cuenta que se han utilizado expresiones simples en los balances de materia y en el campo radiante, las cuales facilitaron los cálculos posteriores. Los resultados de las simulaciones están representados por las RMSE que fueron para el G y el P de 19 y 25 % respectivamente

El tratamiento propuesto, también ha demostrado resultados importantes, en relación a la disminución de los efectos tóxicos de los efluentes, para los modelos biológicos empleados.

En el caso de los ensayos realizados sobre la bacteria *Vibrio fisheri*, se ha observado una disminución de los efectos tóxicos del 64 % para el tratamiento de 6 h como se visualiza en la Fig. 4.19

Mientras que, en los ensayos de toxicidad sobre anfibios, los resultados fueron aún mejores comparados con el de las bacterias. En este caso, la mortalidad sobre los organismos estudiados fue nula cuando se los expuso a muestras irradiadas durante 2 h y a las que, previamente, se les removió el P residual, de acuerdo a la Fig. 4.20. Así mismo se pudieron observar disminuciones de efectos sub-letales importantes luego de 4 h de tratamiento y, una completa restitución de la actividad de las enzimas AChE y BChE, después de las 6 h.

Esto indica que un tratamiento de 4 h no produce mortalidad sobre anfibios, ni

efectos en la actividad enzimática importantes, por lo cual, no es necesario alcanzar la mineralización completa de los compuestos orgánicos, pudiéndose considerar adecuada esta intensidad de tratamiento.

Capítulo 5: Conclusiones y perspectivas futuras

En la primera parte de esta tesis se abordó el análisis de un proyecto concreto de gestión de envases de pesticidas y, se lo analizó, bajo la óptica de las recomendaciones realizadas por organismos multilaterales de referencia como son la FAO y la OMS.

Además, se propuso un esquema de administración de envases y efluentes que permitan al proceso desarrollarse cumpliendo con normas ambientales de protección de los recursos naturales, minimizando el uso de agua y energía.

A su vez se han realizado contribuciones que pueden ser incorporadas al proyecto mejorándolo en aspectos que incluyen su proyección social, su efectividad técnica y su solidez económica.

En cumplimiento del segundo objetivo de este trabajo y, atendiendo la posibilidad de incorporar los resultados al esquema de gestión de envases, se propuso una cinética para la degradación del G y de uno de sus formulados comerciales utilizando el método avanzado de oxidación que combina la radiación UV con el H_2O_2 .

Del análisis de los resultados obtenidos, a partir del modelo y de los ensayos experimentales, se apreció que dicha cinética puede representar satisfactoriamente la evolución de las concentraciones del G, la IPA y el P, cuando se ensayan por separado.

Cuando el G y la IPA se ensayan en conjunto, a partir de usar un formulado comercial, el ajuste de los datos experimentales con el modelo presentan una concordancia un tanto menor, que puede deberse a la presencia de sustancias que forman parte del formulado comercial que, si bien, como se ha demostrado están en una pequeña proporción, podrían interferir en la fotorreacción. Otra hipótesis que puede explicar este comportamiento, es la interacción de intermediarios de reacción provenientes de la

oxidación del G y de la IPA, que no han sido tenidos en cuenta es la cinética propuesta.

La cinética hallada, luego, se aplicó a un reactor de mayores dimensiones y de geometría diferente, a fin de realizar el cambio de escala del sistema.

Para este fin, se desarrolló un modelo simplificado de reactor anular que opera en reciclo. Por otro lado se propuso un esquema de trabajo experimental, que permitió analizar el comportamiento del herbicida y del reactivo (P), en un amplio rango de concentraciones.

Los resultados demostraron que se puede simular el funcionamiento del reactor con el modelo propuesto, obteniendo resultados satisfactorios, aun considerando las limitaciones de la cinética, expresadas en el párrafo anterior y la simplicidad de los modelos de balance de materia y radiación.

Por otra parte, el método UV/peróxido, demostró ser efectivo en la reducción de las toxicidades cuando esta se evaluó sobre un vertebrado de origen regional y sobre una bacteria estándar.

La reducción de toxicidades, se logró al usar concentraciones óptimas de P y de tiempos de irradiación, que surgieron como resultado de los estudios realizados.

A partir de estas conclusiones generales se pueden derivar algunos objetivos a ser abordados en posteriores estudios.

Se debería incorporar a la cinética de degradación los intermediarios de reacción del G y de la IPA. También, se podrían realizar ensayos que combinen el G ácido y la IPA como reactivos puros y no, como parte de un formulado comercial, para evitar los componentes coadyuvantes de composición desconocida.

Por otro lado, se podría incorporar a los balances de materia y de cantidad de movimiento, gradientes de concentraciones radiales. Además el campo radiante, se podría evaluar a través de modelos más complejos, como los de emisión de fuentes extendidas.

Si bien la sal isopropilamínica del G, es una de las formulaciones más utilizadas, los estudios de degradación deberían incluir también a otras sales del herbicida, como las que lo combinan con potasio o grupos amino.

Además, el hecho que la composición de los coadyuvantes no esté declarada, obliga a considerar distintas marcas disponibles en el mercado.

Respecto de lo anterior sería importante recomendar a las autoridades ambientales, imponer la obligación a industrias productoras o que formulan el herbicida G, a declarar la composición completa de los productos comerciales.

Desde el punto de vista de la evaluación de la toxicidad, se podrían incorporar otros modelos biológicos, vertebrados o invertebrados, dentro de los que se incluyen algas, microcrustáceos o peces. Muchos de estos organismos, fundamentalmente los que componen la biota regional, están siendo actualmente estudiados por diferentes grupos de trabajo pertenecientes a la UNL, en conjunto con nuestro grupo de investigación.

Por último, el próximo paso del cambio de escala de este proceso, sería el estudio en una planta piloto. En esta, se podrían implementar no solo cambios de tamaño, y por ende de capacidad de tratamiento, sino también otras configuraciones geométricas que, como en el caso de los reactores multilámpara pudieran ser más eficientes para los fines propuestos.

NOMENCLATURA

2,4 D: Ácido 2,4 Dicloroacético

A: área (cm^2)

AChE: acetilcolinesterasa

BChE: butirilcolinesterasa

BM: balance de materia

C: concentración molar (mol cm^{-3})

COPs: contaminantes orgánicos persistentes

COT: carbono orgánico total

DDT: dicloro difenil tricloroetano

DQO: demanda química de oxígeno ($\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$)

E: energía radiante (einstein s^{-1})

ea: equivalente ácido

e_i^a : velocidad volumétrica local de absorción de fotones para el compuesto i
($\text{einstein cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)

EPA: Agencia de Protección Ambiental de los Estado Unidos

FAO: Organización para la Agricultura y los Alimentos de la Organización de Naciones Unidas

G: radiación incidente ($\text{einstein cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

HCH: hexacloro ciclohexano

hg: hectogramo

HPLC: cromatografía líquida de alta performance

I: intensidad de radiación ($\text{einstein cm}^{-2} \text{sr}^{-1} \text{s}^{-1}$)

ISO: Organización Internacional de Normalización.

IUPAC: Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

k_i : constante cinética de la especie i

L: longitud de la celda de medición espectrofotométrica (cm)

L_R : longitud del reactor (cm)

LSDE: fuente lineal con emisión difusa

LSPP: fuente lineal con emisión de plano paralelo

LVRPA: velocidad volumétrica local de absorción de fotones ($\text{einstein cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)

MCPA: ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético

n: vector unitario normal

OCDE: Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico.

OGM's: organismos genéticamente modificados

PAO's: procesos avanzados de oxidación

PNUMA: Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente

Q: caudal volumétrico ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)

R: velocidad volumétrica de reacción ($\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)

r: radio (cm)

SIIA: Sistema integrado de información agropecuaria.

SL: emisión de la fuente por unidad de longitud (einstein cm^{-1})

t: tiempo (s)

TAO's: tecnologías avanzadas de oxidación

UV: radiación ultravioleta

V: volumen (cm^3)

x: vector de posición (m)

x, y, z: coordenadas cartesianas

Subíndices

e: experimental

e.a.: equivalente ácido

G: glifosato

IPA: isopropilamina

P: peróxido

r: dependencia del radio

R: reactor

t: dependencia del tiempo

t: teórico

T: total

tk: tanque

w: sobre la pared

x, y, z: dependencia de las coordenadas cartesianas

Ω : dependencia del ángulo sólido

λ : dependencia de la longitud de onda

Letras Griegas

α : coeficiente de absorción ($\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

θ : coordenada esférica (rad)

Φ_P : rendimiento cuántico del peróxido ($\text{mol} \cdot \text{einstein}^{-1}$)

κ : coeficiente de extinción

λ : longitud de onda (nm)

Ω : vector unitario en la dirección de propagación de la radiación

Ω : ángulo sólido (sr)

ω : albedo de dispersión (adimensional)

Símbolos especiales

$\langle \ \rangle$ valor promedio

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akehata, T. y Shirai, T. (1972). Effect of light-source characteristics on the performance of circular annular photochemical reactor. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 5, 385-391.
- Alfano, O.M. Romero, R.L. y Cassano, A.E. (1986a). Radiation field modeling in photoreactors. Homogeneous media. *Chemical Engineering Science* 41(3), 421–444.
- Alfano, O.M., Romero, R.L., Negro, A.C y Cassano, A.E. (1986b). A cylindrical photoreactor irradiated from the bottom - Measurement of absolute values of the local volumetric rate of energy absorption. Experiments with polychromatic radiation. *Chemical Engineering Science* 41(5), 1163–1169.
- Alfano, O.M., Romero, R.L. y Cassano, A.E. (1985). A cylindrical photoreactor irradiated from the bottom - Radiation flux density generated by a tubular source and a parabolic reflector. *Chemical Engineering Science* 40(11), 2119–2127.
- Allen, M., Hochanadel, C. y Ghormley, J. (1952). Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma radiation. *Journal of Physical Chemistry*, 56, 575-586.
- Allevato, H. y Pórfido, D. (2002). Manejo ambiental de envases residuales de agroquímicos. Red Argentina de manejo ambiental de los residuos (REMAR), Disponible en: http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsare/e/proyenva/EnvvaAgro_Final.pdf.
-

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalist Today*, 53, 51-59.

American Society of Ichthyologists and Herpetologists (ASIH) (2004). *Guidelines for Use of Live Amphibians and Reptiles in Field and Laboratory Research*, 2nd Ed. Herpetological Animal Care and Use Committee (HACC) of the American Society of Ichthyologists and Herpetologists. Washington, DC.

American Society for Testing and Materials (ASTM) (2004) Standard Test Method for Assessing the Microbial Detoxification of Chemically Contaminated Water and Soil Using a Toxicity Test with a Luminescent Marine Bacterium (D5660–96). In *Annual Book of ASTM Standards*; ASTM: Philadelphia, 2004; doi:10.1520/D5660–96R04

Balci, B., Oturan, M.E., Oturan, N. y Sirés, I., (2009). Decontamination of aqueous glyphosate, (aminomethyl) phosphonic acid, and glufosinate solutions by electro-Fenton-like process with Mn⁺² as the catalyst. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 57, 4888-4894.

Barrett, K.A. y McBride, M.B.s (2005). Oxidative degradation of glyphosate and aminomethylphosphonate by manganese oxide. *Environmental Science and Technologies*, 39, 9223e9228.

Baxendale, J. y Wilson, J. (1956). The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 53, 344-356.

Benitez, F.J., Real, F.J., Acero, J.L. y Garcia, C. (2006). Photochemical oxidation

- processes for the elimination of phenyl-urea herbicides in water. *Journal of Hazardous Materials*, 138, 278-287.
- Binimelis, R., Pengue, W., Monterroso, I. (2009). Transgenic treadmill: Responses to the emergence and spread of glyphosate-resistant johnsongrass in Argentina. *Geoforum*, 40, 623-633.
- Buxton, G., C. Greenstock, C., Helman, W. y Ross, A. (1988). Critical review of data constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solutions. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17, 513-886.
- Casafe (2009), Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes. La Argentina 2050. La revolución tecnológica del agro. Hacia el desarrollo integral de nuestra sociedad. Buenos Aires. Disponible en: <http://www.casafe.org/>.
- Cassano, A. y Alfano, O., (2005). Design and analysis of homogeneous and heterogeneous photoreactors. *Chemical Engineering*. Ed. Galán, M. and del Valle, E. John Wiley y Sons, Ltd, pp. 125-169.
- Cassano, A., Alfano, O., Brandi, R., Martín, C., (2001). Diseño de reactores para fotocatalisis: Conceptos fundamentales. En: Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, M.A. Blesa (Editor), Digital Grafic, La Plata, Capítulo 1, p. 3. ISBN 987 43 3809 1.
- Chen, Y., Wu, F., Lin, Y., Denga, N., Bazhin, N. y Glebov, E., (2007). Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system. *Journal of Hazardous Materials* 148 (360–365).
-

- Clay, J. W. (2004). *World agriculture and the environment: a commodity-by-commodity guide to impacts and practices*. Washington: Island Press
- CNIA (Comisión Nacional de Investigaciones sobre Agroquímicos). (2009). *Relevamiento de Envases de Agroquímicos y sus Residuos*. Buenos Aires, 2009. Extraído el 06 de junio de 2013 desde: <http://www.msal.gov.ar/agroquimicos/pdf/Relevamiento-Gestion-de-envases.pdf>.
- Corra, Lilian. (2009). *Herramientas de capacitación para el manejo responsable de plaguicidas y sus envases: efectos sobre la salud y prevención de la exposición*. Organización Panamericana de la Salud, OPS.
- Crittenden, J.C., Hu, S., Hand, D.W. y Green, S.A. (1999). A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor. *Water Research* 33(10), 2315–2328.
- Debia, L. (2010). *Responsabilidad empresarial y la legislación europea sobre productos químicos (elementos claves del reach), panorama en la República Argentina*. En *Ambiente sustentable II: obra colectiva del bicentenario*. Ed.: Buenos Aires orientación grafica editora.
- Debia L. (2008). *Escenario ambiental internacional*. En: *Nuevo Rumbo Ambiental*. Buenos Aires-Madrid. Ciudad argentina.
- Domènech, X., Jardim, W. y Litter, M. (2001). *Tecnologías avanzadas de oxidación para la eliminación de contaminantes*, en: *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, M.A. Blesa (Editor), Digital Grafic, La Plata, Capítulo 1, p. 3. ISBN 987 43 3809 1.

Echavia, G.R.M., Matzusawa, F. y Negishi, N. (2009). Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using TiO₂ immobilized on silica gel. *Chemosphere* 76, 595e600.

Ellman, L.; Courtney, K.D.; Andreas Jr., V. y Featherstone, R.M. (1961) A new rapid colorimetric determination of cholinesterase activity. *Biochemical Pharmacology*, 7, 88–95.

EPA (2000). Profile of the Agricultural Crop Production Industry. EPA Office of Compliance Sector Notebook Project. Washington.

EPA (2011). Pesticides Industry Sales and Usage, 2006 and 2007 Market Estimates. Biological and Economic Analysis Division. Office of Pesticide Programs. Office of Chemical Safety and Pollution Prevention. U.S. Environmental Protection Agency. Washington, DC 2046

FAO (2001). Cuestiones éticas en los sectores de la alimentación y la agricultura. Roma: Grupo Editorial, Dirección de Información de la FAO.

FAO (2003). Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides. Rome.

FAO (2013). Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides. Disponible al 04/12/2014 en <http://www.fao.org/agriculture/crops/core-themes/theme/pests/code/en/>.

FAO y OMS (2008). http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Code/Containers08SP.pdf

FAOSTATS (2013). Descargado el 02/12/2013 de: <http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>.

- Fernández-Alba, A. R., Hernando, D., Agüera, A., Cáceres, J. y Malato, S. (2002) Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency. *Water Resources*, 36, 4255.
- Glaze, W H, Lay, Y., y Kang, J.W. (1995). Advanced oxidation processes. A kinetic model for the oxidation of 1,2-dibromo-3-chloropropane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 34(7), 2314–2323.
- Gogate, P.y Pandit, A. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, 8, 553-597.
- Goldmann, L. (2004). Childhood Pesticides Poisoning: Information for Advocacy and Action. UNEP Chemicals. Extraído de: <http://www.who.int/ceh/publications/pestpoisoning.pdf>
- Govindarajulu, P.P. (2008) Literature review of impacts of glyphosate herbicide on amphibians: what risks can the silvicultural use of this herbicidepose for amphibians. En: B.C., Wildlife Report no. R-28; B.C. Ministry of Environment: Victoria, 1–79.
- Harris, P. R. y Dranoff, J.S. (1965). A study of perfectly mixed photochemical reactors. *A.I.Gh.E.J.* 11, 497-502.
- Hernando, M., De Vettori, S., Martínez Bueno, M. y Fernández Alba, A. (2007). Toxicity evaluation with *Vibrio fischeri* test of organic chemicals used in aquaculture. *Chemosphere*, 68(4), 724–730.
- Hoagland, H.W. y Williamson, L. (2000). Feasibility studies. Department of
-

- Agricultural Economics. University of Kentucky. Kentucky. Disponible en:
http://www.uky.edu/Ag/AgEcon/pubs/ext_other/feasibility_study.pdf
- Hügul, M., Apak, R. y Demirci, S. (2000). Modeling the kinetics of UV/hydrogen peroxide oxidation of some mono-, di-, and trichlorophenols. *Journal of Hazardous Materials*, B77, 193-208.
- Huston P. L. y Pignatello J. J. (1999). Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Resources*. Vol. 33, No. 5, 1238-1246.
- Ikehata, K. y Gama El-Din, M. (2006). Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. *Journal of Environmental Engineering Science*, 5, 81-135.
- ISO 14040:2006. Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework.
- Jacob, S.M. y Dranoff, J.S.(1966). Radial scale-up of perfectly mixed photochemical reactors. *Chemical engineering progress symposium series*, 62, 47-55.
- Johnson, B. Thomas. (2005). Microtox® Acute Toxicity Test. En: Christian Blaise y Jean-François Férard (ed.). *Small-scale Freshwater Toxicity Investigations* (pp. 69-105).
- Junges, C. M., Vidal, E., Attademo, A. M., Mariani, M. L., Cardell, L., Negro, A. C. y Zalazar, C. S. (2013). Effectiveness evaluation of glyphosate oxidation employing the H₂O₂/UVC process: toxicity assays with *Vibrio fischeri* and *Rhinella arenarum* tadpoles. *Journal of Environmental Science and Health. Part. B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 48(3), 163–
-

70. doi:10.1080/03601234.2013.730011

Kuhn, H. J., Braslavsky, S. E. y Schmidt, R. (2004). Chemical Actinometry. IUPAC Technical Report.

Labas, M., Zalazar, C., Brandi, R., Martín, C. y Cassano, A., (2002). Scaling Up of a photoreactor for formic acid degradation employing hydrogen peroxide and UV radiation. *Helvetica Chimica Acta*, 85, 82-95.

Lajmanovich, R., Lorenzatti, E., Maitre M. I., Enrique, S. y Peltzer, P. (2003a). Comparative acute toxicity of the comercial herbicides glyphosate to neotropical tadpoles *Scinax nasicus* (Anura: Hylidae). *Fresenius Environmental Bulletin*, Vol. 12, N° 4, 364-367.

Lajmanovich, R.C., Sandoval, M.T. y Peltzer, P.M. (2003b). Induction of mortality and malformation in *Scinax nasicus* tadpoles exposed to glyphosate formulations. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 7, 612–618.

Lajmanovich, R.C., Attademo, A.M., Peltzer, P.M., Junges, C. y Cabagna, M. (2001). Toxicity of four herbicide formulations with glyphosate on *Rhinella arenarum* (Anura: Bufonidae) tadpoles: Besterases and glutathione S-transferase inhibitions. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 60, 681–689.

Lescano, M., Zalazar, C., Cassano, A. y Brandi, R. (2012). Kinetic modelling of arsenic (III) oxidation in water employing the UV/H₂O₂. *Chemical Engineering Journal*, 211-212, 360-368.

Levenberg, K. (1944). A method for the solution of certain problems in least squares.

Quarterly of Applied Mathematics, 2, 164-168.

Liao, C.H. y Gurol M. (1995). Chemical oxidation by photolytic decomposition of hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology* 29(12), 3007–3014.

Litter, M. I. (2005). *Tecnologías Avanzadas de Oxidación: Tecnologías Solares*. En: Blesa, M. y Blanco Galvez, J (ed.). *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación de agua*. San Martín, Bs. As., Argentina.

Lopez, A., Bozzi, A., Mascolo, G., Ciannarella, R. y Passino, R. (2002). UV and H₂O₂/UV degradation of a pharmaceutical intermediate in aqueous solution *Annali di Chimica*, 92 (1-2), 41-51.

Manassero, A. (2008). *Eliminación de agroquímicos presentes en agua por medio de tecnologías avanzadas de oxidación. Aplicación del proceso UV/H₂O₂*. Tesina no publicada, Lic. en Biotecnología. Facultad de Bioquímica y Cs. Biológicas. Universidad Nacional de Litoral. Santa Fe. Argentina.

Manassero A., Passalia, C., Negro, A.C., Cassano, A.E. y Zalazar, C.S. (2010). Glyphosate degradation in water employing the H₂O₂/UVC process. *Water Resources*, 44, 3875-3882.

Mangat Echavia, G., Matzusawa, F. y Negishi, N. (2009). Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using TiO₂ immobilized on silica gel. *Chemosphere* 76, 595–600

Mariani, M., Brandi, R., Cassano, A. y Zalazar, C. (2013). A kinetic model for the degradation of dichloroacetic acid and formic acid in water employing the H₂O₂/UV process. *Chemical Engineering*, 225, 423-432.

- Marquardt, D. (1963). An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of Applied Mathematics*, 11, 431-441.
- Martín, C.A., Alfano, O.M., Cassano, A.E. (2000). Decolorization of water for domestic supply employing UV radiation and hydrogen peroxide. *Catalysis Today*, 60 (1), pp. 119-127.
- Martín, C.A., Alfano, O.M., Cassano, A.E. (2001). Water decolorization using UV radiation and hydrogen peroxide: A kinetic study. *Water Science and Technology*, 44 (5), pp. 53-60.
- Merrington, G., Winder, L., Parkinson R. y Redman, M. (2002). *Agricultural Pollution*. London: Spon Press.
- Muneer, M. y Boxall, C. (2008). Photocatalyzed Degradation of a Pesticide Derivative Glyphosate in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. Hindawi Publishing Corporation *International Journal of Photoenergy*, Volume 2008, Article ID 197346.
- Murov, S. L., Carmichael, I. y Hug, G. L. (1993). *Handbook of photochemistry*, 2nd Ed, Marcel Dekker: New York.
- Neder, S. (2010). Degradación de una formulación comercial de glifosato en Agua. Tesina no publicada de Lic. en Qca. Facultad de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe. Argentina.
- Özişik, M. N. (1973). *Radiative Transfer and interactions with conduction and convection*. Wiley: New York.
- PNUMA (2013). *Guia para la gestión ambiental responsable de los plaguicidas químico de*
-

- uso agrícola en Colombia. Disponible en <http://cep.unep.org/repcar/capacitacion-y-concienciacion/andi/publicaciones-andi/Guia%20ambiental%20plaguicidas.pdf>.
- Polleta, G. L., Larriera, A., Kleinsorge, E. y Mudry, M. D. (2009a). Genotoxicity of the herbicide formulation Roundup (glyphosate) in broad-snouted caimán (Caiman latirostris) evidenced by the Comet assay and the Micronucleus test. *Mutat. Res.*, 672, 95-102
- Polleta, G. L., Kleinsorge, E., Mudry, M.D., Siroski, P. y Larriera, A. (2009b). Se comprueba la toxicidad del glifosato en el yacaré overo. *Eco Ciencia Naturaleza*, Nº 12.
- Relyea, R.A. (2005). The lethal impacts of Roundup and predatory stress on six species of North American tadpoles. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 48, 351–357.
- Schriks, M., Heringa, M.B., van der Kooi, M.M.E., de Voogt, P. y van Wezel, A.P. (2010). Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water research* 44(2), 461–76.
- Shifu, C. y Yunzhang, L. (2007). Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO₂ photocatalyst. *Chemosphere* 67, (1010–1017).
- Siegel, R. y Howell, J.R. (2002). *Thermal radiation heat transfer*, 4th ed.; Hemisphere Publishing Corp.: Bristol, PA.
- SIIA (2013). Estadísticas del Sistema integrado de información agropecuaria. Descargado el 02/12/2013 de: <http://old.sii.gov.ar/index.php/series-por-tema/agricultura>.
- Song, W., Ravindran, V. y Pirbazari M. (2008). Process optimization using a kinetic

model for the ultraviolet radiation-hydrogen peroxide decomposition of natural and synthetic organic compounds in groundwater. *Chemical Engineering Science*, 63, 3249-3270.

Stefan, M., Hoy, A. y Bolton, J. (1996). Kinetics and mechanism of the degradation and mineralization of acetone in dilute aqueous solution sensitized by the UV photolysis of hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, 30, 2382-2390.

Topudurti, K., Keefe, M., Wooliever, P. y Lewis, N. (1994). Field evaluation of perox-pure® chemical oxidation technology. *Water Science and Technology*, 30, 95-104.

Toor, R. y 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

Trigo, E. y Cap, E. (2006). Diez años de cultivos genéticamente modificados en Argentina. Argentina.

Turchi, C.S., Ollis, D.F. (1990) Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis*, 122 (1), 178-192.

UnIDA, (2007) Unidad de Investigación y Desarrollo Ambiental, Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación. La problemática de los agroquímicos y sus envases, su incidencia en la salud de los trabajadores, la población expuesta y el ambiente. Estudio Colaborativo Multicéntrico, 1era ed., Bs. As.

UNL (2010) Informe acerca del grado de toxicidad del glifosato. Santa Fe, Argentina, 10 de setiembre de 2010.

van Beuzekom, B. y Arundel, A. (2009), OECD Biotechnology Statistics 2009, OECD, Paris.

Zalazar, C.S., Labas, M.D., Martín, C.A., Brandi, R.J., Alfano, O.M., Cassano, A.E. (2005). The extended use of actinometry in the interpretation of photochemical reaction engineering data. *Chemical Engineering Journal*, 109 (1), pp. 67-81.

Zalazar, C.S., Lovato, M.E., Labas, M.D., Brandi, R.J. y Cassano, A.E. (2007). Intrinsic kinetics of the oxidative reaction of dichloroacetic acid employing hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Chemical Engineering Science* 62(21), 5840–5853.

Zar, J.H. (1996). *Biostatistical Analysis*, 3rd Ed.; Prentice Hall: New Jersey, pp. 662.