



Universidad Nacional de San Martín
Fundación Innovación y Tecnología (FUNINTEC)
Director: Alberto Pochettino

Programa FUTUROS
Escuela de Posgrado: Agua + Humedales

**Degradación del plaguicida imazalil acoplado técnicas avanzadas de oxidación
y tratamientos biológicos**
(Trabajo de investigación)

Por Federico Ariganello^{1, 2}, Elsa López Loveira¹, Roberto Candal¹ y Gustavo Curutchet¹

Filiación:

¹ Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, UNSAM, Argentina.

² Email: fariganello@gmail.com.

Registro del trabajo de investigación en el libro digital

Título del capítulo: Degradación del plaguicida imazalil acoplado técnicas avanzadas de oxidación y tratamientos biológicos.

Autor/es capítulo: Ariganello, Federico; López Loveira, Elsa; Candal, Roberto y Curutchet, Gustavo.

Páginas: 455-461

Título del libro: Agua + Humedales

Editor: UNSAM Edita.

Serie: Futuros

Fecha de publicación: junio 2018

Páginas: 485

Derechos: Se autoriza la reproducción total o parcial de los contenidos, mencionando la fuente.

Idioma: Español

Identificación y acceso

ISBN: 978-987-4027-68-9

URL: <https://www.funintec.org.ar/contenidos/aguahumedales-es-el-primer-libro-de-la-serie-futuros/>

Cita del capítulo: Ariganello, Federico; López Loveira, Elsa; Candal, Roberto y Curutchet, Gustavo. (2018) Degradación del plaguicida imazalil acoplado técnicas avanzadas de oxidación y tratamientos biológicos. En: Universidad Nacional de San Martín y Fundación Innovación Tecnológica (FUNINTEC). *Programa Futuros: Escuela de Posgrado: Agua + Humedales*. (Serie Futuros). Buenos Aires: UNSAM Edita.

Área de conocimiento

Área: Recursos naturales

Categoría: Ciencias ambientales e ingeniería

Palabras clave: AGUAS RESIDUALES; TRATAMIENTO DE DESHECHOS; PROCESO QUÍMICO; DESARROLLO BIOLÓGICO; REACCIÓN FOTOQUÍMICA

Este documento forma parte de la Colección Programa FUTUROS del Repositorio Institucional de la Universidad Nacional de San Martín, desarrollado por la Biblioteca Central. El propósito es difundir y preservar la producción intelectual de la Institución. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica y con reconocimiento de la fuente.

Disponible en el Repositorio Institucional de la UNSAM

Ariganello, Federico; López Loveira, Elsa; Candal, Roberto y Curutchet, Gustavo. (2018) Degradación del plaguicida imazalil acoplado técnicas avanzadas de oxidación y tratamientos biológicos. En: Universidad Nacional de San Martín y Fundación Innovación Tecnológica (FUNINTEC). *Programa Futuros: Escuela de Posgrado: Agua + Humedales*. (Serie Futuros). Buenos Aires: UNSAM Edita. [En línea] Disponible en: Repositorio Institucional de la Universidad Nacional de San Martín: Colección Programa Futuros. (PFAH 2018 TALLCC) <http://bit.ly/2gDqQLp> [Fecha de consulta:.....]

Degradación del plaguicida imazalil acoplando técnicas avanzadas de oxidación y tratamientos biológicos

Federico Ariganello¹
Elsa López Loveira²
Roberto Candal³
Gustavo Curutchet⁴



Palabras clave: Bioproceso; foto-Fenton; imazalil; tratamiento acoplado.

1. Introducción

El imazalil (IMZ) es uno de los fungicidas poscosecha más ampliamente utilizado para controlar una gran cantidad de hongos que atacan frutas, vegetales y plantas ornamentales [1, 2]. Perteneció al grupo de los imidazoles y su fórmula química es (RS)-1-(β -aliloxi-2,4-diclorofeniletíl)imidazol. Este fungicida está clasificado como probable carcinógeno por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (U.S. EPA, 1999). Es moderadamente soluble en agua (1400 mg.l^{-1}) y muy soluble en solventes orgánicos. Es estable a temperatura ambiente y altamente persistente en suelos, con una vida media reportada de 120-190 días, por lo tanto es esencial el tratamiento previo a su descarga en los cursos de agua naturales [1].

Los tratamientos convencionales en general no son efectivos con efluentes que contienen compuestos recalcitrantes debido a la toxicidad o poca biodegradabilidad de los mismos. Por lo tanto, es necesario utilizar algún tipo de pretratamiento para transformar al contaminante en intermediarios con mayor biodegradabilidad [3]. Una alternativa son las técnicas avanzadas de

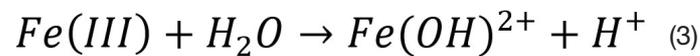
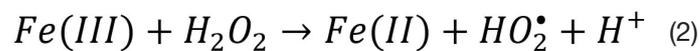
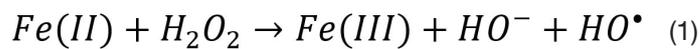
1 Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, UNSAM, Argentina. fariganello@gmail.com.

2 Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, UNSAM, Argentina.

3 Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, UNSAM, Argentina.

4 Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, UNSAM, Argentina.

oxidación (TAO), basadas en la generación del radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), el cual es capaz de oxidar completamente contaminantes muy poco reactivos y reacciona de forma no selectiva con los compuestos orgánicos [4]. En este trabajo, se utilizó un proceso foto-Fenton, donde estos radicales son generados por la descomposición del peróxido de hidrógeno en presencia de Fe(II) según la reacción (1).



La velocidad de este proceso está limitada por la regeneración del Fe(II) , necesario para continuar el ciclo (2), sin embargo puede incrementarse mediante la iluminación con luz solar o artificial (3 y 4).

La principal desventaja de las TAO es el costo operacional (consumo de luz y reactivos químicos). Sin embargo, pueden ser utilizadas como pretratamiento al acoplarlas a un proceso biológico. Al combinar una oxidación química con una biológica, es necesario ajustar el tiempo de tratamiento químico para obtener un efluente lo suficientemente biodegradable como para continuar en la siguiente etapa de biooxidación [5].

2. Objetivos

El propósito de este trabajo es realizar el tratamiento de un efluente que contiene el fungicida imazalil, mediante la combinación de un tratamiento avanzado de oxidación foto-Fenton y sistemas biológicos.

3. Metodología

El consorcio bacteriano utilizado durante este trabajo fue obtenido a partir de barros provenientes de una planta de

empaquetamiento de una industria frutihortícola de Río Negro. Estos microorganismos se cultivaron en un medio líquido, rico en presencia del plaguicida IMZ como presión selectiva, realizando luego subcultivos sucesivos hasta alcanzar una concentración máxima de 500 mg.l^{-1} de IMZ. A partir de este consorcio resistente al IMZ, se repitió el mismo procedimiento usando una solución de IMZ preoxidada mediante el proceso foto-Fenton para obtener un consorcio resistente a productos de fotocatalisis.

Se trataron soluciones de Xedrel 50[®] con una concentración de 500 mg.l^{-1} de IMZ (principio activo) por medio de un proceso foto-Fenton. Se utilizó $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0,15 \text{ mM}$) y distintas concentraciones de H_2O_2 agregadas en una o varias dosis (9 mM , 3 dosis de 3 mM ($3 \times 3 \text{ mM}$), 27 mM , $3 \times 9 \text{ mM}$, 36 mM , 40 mM , 54 mM , $3 \times 18 \text{ mM}$ y 80 mM) en medio ácido ($\text{pH } 3$). El tratamiento se realizó en un sistema *batch* agitado de 250 ml , a una temperatura constante de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. El sistema fue iluminado desde arriba con una lámpara de luz negra UVA de 20 W . El recipiente se cubrió con papel aluminio para concentrar la radiación recibida en la solución.

Periódicamente se midieron la temperatura y el pH, y se tomaron muestras para medir H_2O_2 (método colorimétrico con metavanadato de sodio), carbono orgánico total (COT) en un analizador *TOC-L Shimadzu* e IMZ por HPLC en un equipo *Shimadzu*. Se utilizó sulfito de sodio o acetonitrilo para detener la reacción al realizar el muestreo para medir COT e IMZ, respectivamente. Para poderlo acoplar a un sistema biológico se continuó el ensayo hasta observar la desaparición de H_2O_2 (ya que resulta tóxica para los microorganismos). Al finalizar el proceso se midió la DQO de cada sistema mediante un método colorimétrico con dicromato de potasio.

Luego de los distintos tratamientos foto-Fenton, 50 ml de cada una de las soluciones fueron acopladas a un sistema biológico. Estas fueron suplementadas con micronutrientes inorgánicos ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2 g.l^{-1} , K_2HPO_4 1 g.l^{-1} , MgSO_4 $0,1 \text{ g.l}^{-1}$ y CaCl_2 $0,01 \text{ g.l}^{-1}$), se ajustó el pH a 7 y luego se inocularon con 1 ml del consorcio bacteriano adaptado a los productos intermediarios. Los cultivos se realizaron por duplicado y fueron mantenidos en agitación (130 rpm) a temperatura y pH constantes, 25 y $7 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Periódicamente se tomaron muestras para medir la evolución de la concentración de COT. Al finalizar el tratamiento, se midió la DQO de cada sistema.

4. Resultados y discusión

Se logró aislar un consorcio de microorganismos resistentes a una alta concentración de IMZ (el cual no se ve afectado por el agregado de IMZ) y, a partir de este, un consorcio resistente a los intermediarios generados por el tratamiento foto-Fenton.

En la figura 1A se muestra la evolución en el tiempo de la concentración de IMZ durante el tratamiento foto-Fenton de muestras con el plaguicida comercial Xedrel 50® (500 mg.l⁻¹ IMZ) y distintas concentraciones iniciales de H₂O₂. Para todos los sistemas, el IMZ se degrada casi totalmente luego de 4 horas de tratamiento.

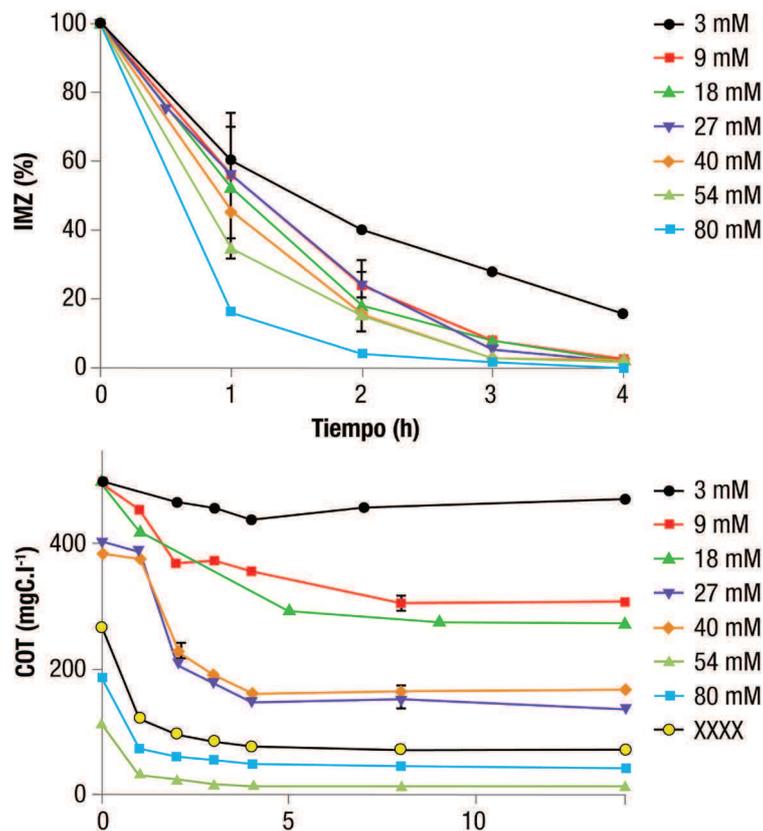


Figura 1 (A). Evolución de la concentración de IMZ durante el tratamiento foto-Fenton de solución de 500 mg.l⁻¹ de IMZ con distintas concentraciones de H₂O₂; (B). Aporte del tratamiento foto-Fenton y biológico a la degradación total (COT). Concentraciones de H₂O₂ utilizadas: 0 mM (●), 9 mM (▲), 3 x 3 mM (■), 27 mM (▼), 3 x 9 mM (◆), 54 mM (○), 3 x 18 mM (□) y 80 mM (△). Elaboración propia.

Al aumentar la concentración de H_2O_2 utilizada durante el proceso foto-Fenton se observó una disminución de la DQO y del COT cada vez mayor (datos no mostrados). La administración de H_2O_2 en varias dosis incrementó la eficiencia del proceso, observándose una mayor mineralización y oxidación que incorporando la misma cantidad de H_2O_2 en una sola dosis. Esto fue reportado por distintos investigadores y puede deberse al secuestro de radicales hidroxilo por el peróxido de hidrógeno al agregar una alta dosis inicial de H_2O_2 [6].

Se acopló un tratamiento biológico a estas soluciones para mejorar el grado de oxidación de las soluciones del plaguicida. Se observó que a medida que aumenta la concentración de H_2O_2 utilizada durante el proceso de oxidación avanzada, se alcanzan niveles de COT menores en el tratamiento biológico (figura 1B). Esto se debe a que se obtienen productos intermedios de tratamiento con mayor biodegradabilidad que el compuesto original, y por lo tanto más fácilmente asimilables por el consorcio bacteriano.

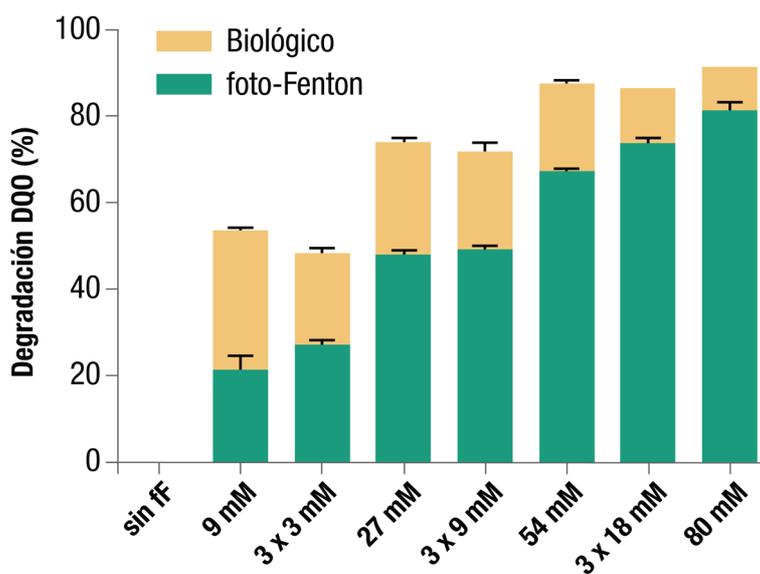


Figura 2. Aporte del tratamiento foto-Fenton y biológico a la degradación total (DQO). Elaboración propia.

El aporte del proceso biológico a la degradación disminuye al aumentar la dosis del H_2O_2 , ya que la solución inicial contiene

sustratos más oxidados y, por lo tanto, una fuente de carbono más pobre en energía para los microorganismos. En cuanto al proceso combinado, se observa que el porcentaje de degradación del COT y de la DQO aumenta al incrementar la cantidad de H_2O_2 utilizada durante el tratamiento foto-Fenton (figura 2).

Los valores de DQO alcanzados permiten la descarga a cloaca del efluente obtenido para todos los sistemas, descarga a suelos para los sistemas con una concentración de H_2O_2 de 27 mM o mayor e, incluso, descarga a ríos en los sistemas tratados con una concentración de H_2O_2 igual o mayor a 54 mM (ACUMAR, Resolución N° 001/2007).

5. Conclusiones

Se logró obtener un cultivo de microorganismos resistentes a altas concentraciones del plaguicida IMZ (500 mg.l⁻¹).

El tratamiento foto-Fenton elimina completamente el IMZ y genera intermediarios de oxidación con mayor biodegradabilidad. La oxidación del plaguicida comercial durante este proceso fue parcial, por lo que se decidió acoplarlo a un sistema biológico para continuar oxidándolo.

Se optimizó la dosificación de H_2O_2 durante el tratamiento foto-Fenton, que permite una eficiente degradación biológica minimizando los costos. Durante el tratamiento acoplado se alcanzaron valores de DQO que permiten la descarga del efluente a cloaca según la normativa provincial vigente, o la descarga a suelos y ríos utilizando dosis mayores de H_2O_2 . El proceso acoplado muestra un gran potencial para el tratamiento de efluentes líquidos conteniendo IMZ de la industria frutihortícola.

Bibliografía

[1] **Hazime, R. et al.** (2012). "Photocatalytic degradation of imazalil in an aqueous suspension of TiO₂ and influence of alcohols on the degradation", *Applied Catalysis B: Environmental* 126, Sep., pp. 90-99.

[2] **Vass, A.; Korpics, E. y Dernovics, M.** (2015). "Follow-up of the fate of imazalil from post-harvest lemon surface treatment to a baking experiment", *Food Additives & Contaminants: Part A*, v. 32, n. 11, Oct., pp. 1875-1884.

[3] **Dunia, E. et al.** (2015). "Treatment of wastewater containing imazalil by means of Fenton-based processes", *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 30, Jul., pp. 1-13.

[4] **Malato, S. et al.** (2009). "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends", *Catalysis Today*, v. 147, n. 1, Sep., pp. 1-59.

[5] **Ballesteros Martín, M. M. et al.** (2010). "A comparative study of different test for biodegradability enhancement determination during AOP treatment of recalcitrant toxic aqueous solutions", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 73, n. 6, Sep., pp. 1189-1195.

[6] **Primo, O.; Rivero, M. J. y Ortiz, I.** (2008). "Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates", *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, n. 1-2, May, pp. 834-842,