

Contaminantes Químicos del Agua: Contaminación Antropogénica

Rosario Elena Armijo Miranda – Nathalia Vanini Basegio Castellani – Brinidilda Dolores Cofrade Romero – Teresa Ramos Carreño

Resumen— En este artículo se ha realizado una breve revisión sobre distintos contaminantes químicos, tanto orgánicos como inorgánicos y metales pesados, en medios acuosos. Se hace referencia a la importancia del contaminante, sus principales fuentes y se proponen algunas medidas de química verde para su prevención. Finalmente, se hace una ilustración de una práctica realizada donde se pretendía degradar contaminantes orgánicos mediante el proceso de fotocatalisis. Los resultados que se obtuvieron fueron coherentes y lógicos ya que, al realizar el proceso con lámparas más intensas, así como el uso de catalizadores hace que la reacción sea más rápida y eficaz. Con este trabajo se pretende divulgar la importancia de la contaminación en medios acuíferos y hacer una reflexión sobre la importancia no sólo de remediar lo que ya está presente sino también la de buscar medidas de prevención mediante ingeniería y química verde.

Palabras Claves— Bifenilos policlorados, Fosfatos, Fotodegradación, Herbicidas, Metales pesados.

1. INTRODUCCIÓN

Un agua está contaminada cuando se ve alterada en su composición o estado, en ocasiones como consecuencia de la actividad humana, quedando menos apta para el uso al que va destinada. La creciente cantidad de contaminantes en zonas costeras se produce como consecuencia del vertido de desechos industriales, urbanos, actividad agrícola, minera y portuaria, representando un peligro inminente para el ser humano y el medio ambiente. La actividad antropogénica es una constante amenaza para la estabilidad de los ecosistemas, siendo los sistemas acuáticos receptores de toda clase de desechos urbanos [1].

Considerando que los contaminantes del agua, tanto por su diversidad, naturaleza, comportamiento, importancia, así como por sus efectos o riesgos para la salud derivados de su presencia en el agua cuando se trata de aguas para consumo, se establecen las tres categorías en relación con su naturaleza: contaminantes de naturaleza química (inorgánicos y orgánicos), contaminantes de naturaleza biológica (por organismos patógenos) y contaminantes de naturaleza física (mecánica, térmica, radiactiva).

Nos centraremos en los contaminantes de naturaleza química. Dentro de los contaminantes químicos se encuentran los compuestos inorgánicos y orgánicos de las aguas. Entre los contaminantes inorgánicos se destacan los iones nitrogenados que se encuentran en forma de NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ y N orgánico. Los nitratos y los fosfatos son contaminantes muy comunes en las aguas continentales por su continuo uso en la agricultura. Tradicionalmente los fosfatos no se consideraban contaminantes ya que estos se usaban para fertilizar las tierras, pero actual-

mente se considera tan importante como los nitratos. Los contaminantes inorgánicos son productos disueltos o dispersos en el agua que provienen de descargas domésticas, agrícolas e industriales o de la erosión del suelo.

Los contaminantes orgánicos también son compuestos disueltos o dispersos en el agua que provienen de desechos humanos y animales, de rastros o mataderos, de procesamiento de alimentos para humanos y animales, diversos productos químicos industriales de origen natural como aceites, grasas y productos químicos sintéticos como pinturas, herbicidas, insecticidas, etc. Estos contaminantes consumen el oxígeno disuelto en el agua y afectan a la vida acuática [2].

Por otro lado, aunque muchos de los elementos metálicos son necesarios para el desarrollo de los organismos vivos, al exceder de una determinada concentración pueden resultar perjudiciales. Muchos de estos elementos tienen afinidad por el azufre provocando su inmovilización. Otros, como el cadmio, el cobre o el plomo (en forma iónica) forman complejos estables con los grupos amino y carboxílico, dificultando los procesos de transporte a través de las paredes celulares. Los metales pesados constituyen un importante problema mundial. Esta problemática se encuentra relacionada con su persistencia en el medio, y el consecuente factor de acumulación.

En este artículo se habla en más detalle de algunos contaminantes específicos como los pesticidas, PCBs, fosfatos y metales pesados debido a que su presencia en las aguas puede originar efectos de gran importancia. Se ha seleccionado estos contaminantes por la controversia actual en cuanto a su uso y alternativas posibles. Como ilustración se ha realizado una práctica sobre degradación de contaminantes orgánicos mediante el proceso de fotocatalisis.

2. CONTAMINANTES DEL AGUA

2.1. Herbicidas

Los herbicidas son compuestos orgánicos utilizados para combatir malezas en cultivos agrícolas y su presencia en la naturaleza se debe principalmente a la actividad antropogénica sobre el medio. Estos productos fitosanitarios son herramientas destinadas a la obtención de altos rendimientos de cultivos pero su utilización incontrolada junto con sales inorgánicas utilizadas como fertilizantes, son un potencial foco de impactos negativos sobre el ecosistema [3].

Estos compuestos tienen toxicidades muy variables que dependen de su estructura química e interacción con el organismo, pudiendo causar una variedad de efectos sobre la salud, desde erupciones cutáneas hasta la muerte [4]. Además de consistir en un potencial foco de contaminación y ofrecer riesgos para la salud humana, los residuos de herbicidas utilizados en cultivos también pueden causar fitotoxicidad para cultivos de rotación, lo que representa una amenaza en la cadena de producción alimentaria [5].

El principal inconveniente con los herbicidas radica sobre todo en su alta persistencia en el medio ambiente debido a la estabilidad de su estructura química [4]. Debido a esta estabilidad de las moléculas, los herbicidas pueden transportarse por el aire, suelo y aguas.

La volatilización de estos compuestos se produce inmediatamente después de la aplicación de los mismos a los cultivos, donde su principal efecto es la incorporación de estos productos a la atmósfera y su dispersión a sitios más alejados al punto de aplicación [6]. A su vez, los herbicidas y sus productos de degradación son altamente solubles en agua y su absorción en el suelo es muy limitada [7], por lo que su transporte a través del suelo por lixiviación y escorrentía superficial es un aspecto de gran preocupación [8]. Siendo así, los residuos de herbicidas ingresan al ecosistema acuático a través de diversos medios, como escorrentías superficiales directas, efluentes de unidades fabriles procesadoras de materias primas agrícolas, así como de formuladoras de pesticidas, lixiviación, gestión inadecuada del producto y su aplicación, derrames accidentales, entre otros [9].

La degradación química y biológica son los principales procesos que afectan el destino final de los herbicidas en el suelo [10].

El catabolismo microbiano es una vía importante para la disipación de herbicidas en el medio ambiente. Se aislaron varios microorganismos capaces de degradar diversos herbicidas, por lo que actualmente se cuentan con varias rutas metabólicas, genes y enzimas involucrados en el catabolismo de herbicidas y destinados a la biorremediación de sitios contaminados [4].

Entre los procesos de degradación química se pueden citar la degradación fotocatalizada y la hidrólisis. Para que

estos compuestos sufran fotodegradación es necesario que los mismos absorban energía lumínica, y puesto que la mayor parte de la radiación ultravioleta es absorbida por la capa de ozono, es de esperar que solamente sufran fotodescomposición natural en el suelo, aquellas estructuras capaces de absorber luz en el espectro visible [6].

Entre los tratamientos usualmente aplicados para el tratamiento de herbicidas en fuentes de aguas se pueden citar: la fotodegradación, la ozonización y la nanofiltración.

La fotodegradación, como mencionado anteriormente, es eficaz siempre y cuando se empleen fotocatalizadores y luz con la energía necesaria para que las estructuras químicas puedan absorberla. A su vez, la ozonización si bien representa el proceso más eficaz para la eliminación de estos compuestos, abarca costes elevados y su utilización a gran escala depende de las condiciones operativas que debe estudiarse para cada caso concreto. Por su parte, procesos de nanofiltración también puede presentar resultados satisfactorios para el tratamiento de aguas que contienen residuos de herbicidas, sin embargo, al consistir en un proceso de naturaleza física, los contaminantes no son tratados, sino que son derivados a otra matriz, en este caso a los lodos de las depuradoras, donde deben ser tratados posteriormente [11].

Como solución a los inconvenientes que puedan generar contaminación en el ecosistema, una de las herramientas de la química verde plantea la prevención de la contaminación. Para este caso es posible citar las Buenas Prácticas Agrícolas (BPA), definidas por la *Food and Agriculture Organization* (FAO) como prácticas orientadas a la sostenibilidad ambiental, económica y social para los procesos productivos de la explotación agrícola. Entre los puntos de las BPA que pueden influir en la prevención de contaminación por herbicidas se pueden citar: aplicación de dosis recomendadas; preparación de la cantidad justa a ser aplicada para evitar sobra de herbicidas en tanques de preparación; respeto de las bandas de seguridad establecidas entre el cultivo y zonas de cursos hídricos, caminos, entre otros; aplicación del producto en condiciones ambientales recomendadas, evitando la aplicación durante vientos fuertes, temperaturas elevadas, entre otros; realización del triple lavado de recipientes, como así también la gestión adecuada de los envases de agroquímicos.

Según la FAO, la formulación de un herbicida puede afectar su toxicidad, así el bromoxynil es más tóxico que bromoxynil octanoato [12]. Otro ejemplo de la toxicidad relacionada con la estructura química es el diquat, que como determina la *Environmental Protection Agency*, al ser absorbido sistémicamente no se concentra de manera selectiva en el tejido pulmonar como lo hace el paraquat, por lo cual la lesión pulmonar causada es menos grave [13].

Entonces, a partir de este aspecto, otro método de prevención es la formulación de estructuras químicas con efecto herbicida que representen menor nivel de toxicidad

sobre el ecosistema. Dicha técnica viene siendo explorada por las industrias debido a la resistencia que generan los herbicidas, pero también puede representar un punto importante para la producción de nuevas moléculas con efectos inhibidores de malezas, pero al mismo tiempo atenuando el impacto ambiental.

2.2. Fosfatos

Los fosfatos son contaminantes químicos inorgánicos y se presentan tanto disueltos como dispersos en el agua. El fósforo precipita en forma de fosfatos en suelos alcalinos y en suelos ácidos como fosfato de hierro (strengita) o de aluminio (variscita). En la actualidad la mayoría de países europeos aporta un exceso de nitrógeno y fósforo, incrementándose las reservas de estos en el suelo y aumentando el riesgo de emisión a los medios acuáticos [14]. Parte de los contaminantes de fósforo son obtenidos a partir de la roca de fosfato, de donde se extrae y procesa para obtener finalmente derivados de fósforo, como son el ácido fosfórico (H_3PO_4) y el fósforo blanco (P_4) para diversas utilidades [15]. En general estos contaminantes provienen de descargas domésticas, agrícolas, industriales o de la erosión del suelo.

Se ha considerado que la principal fuente de contaminantes fosfatos eran los detergentes, pero se ha confirmado que tras el uso de detergentes sin fosfatos y la depuración de aguas residuales sigue persistiendo el problema de la eutrofización por altas concentraciones de fósforo en aguas superficiales [16]. Actualmente la agricultura se encuentra en el origen de numerosos casos de contaminación de aguas superficiales y freáticas [17]. De hecho, según informes de la EPA (*Environmental Protection Agency, de Estados Unidos*), el principal responsable de la mala calidad de las aguas continentales es la contaminación difusa causada por la agricultura y la ganadería en países donde éstos tienen una participación relevante en la economía. La contaminación de aguas por fósforo de origen agrícola se produce tanto a partir del fósforo soluble del suelo, como a partir del fósforo soluble de estiércoles, purines u otras enmiendas orgánicas, particularmente, cuando éstas se aplican sobre la superficie del suelo. Con frecuencia los estiércoles y purines tienen una relación P/N elevada en relación con las demandas de los cultivos. La aplicación de estos productos en suelos da lugar a una acumulación progresiva por el exceso de fósforo en el suelo, aumentando así el fósforo asimilable y el riesgo de contaminación de aguas [14].

Tradicionalmente los fosfatos no se denominaban contaminante ya que se utilizaban para mejorar la fertilidad y producción de las cosechas debido a la alta deficiencia de fósforo en los suelos naturales y a la escasez de este elemento en rocas y además los agrónomos los consideraban inmóviles en suelos. Actualmente se conoce que los iones fosfatos son retenidos por muchos componentes del suelo a pesar de su baja movilidad, sin embargo, en

los últimos años se ha demostrado por diversas investigaciones, cómo se ha incrementado dicha movilidad en suelos agrícolas [18]. El ion fosfato es adsorbido por diversos componentes del suelo, como óxidos y oxihidróxidos de hierro o aluminio y como aluminosilicatos no cristalinos (alofanos). El fósforo se empieza a exportar en cantidades importantes cuando se alcanza un valor crítico de concentración en el suelo, por eso se está notando ahora un incremento de este contaminante tras décadas de fertilización fosfatada [14].

Actualmente se considera que la presencia de fosfatos en aguas continentales superficiales es el principal factor responsable de los procesos de eutrofización. Se denomina eutrofización al enriquecimiento en nutrientes de las aguas superficiales, lo que origina la proliferación de algas y plantas acuáticas, provocando la pérdida de transparencia del agua y la disminución de la luz que llega a las capas que están bajo la superficie, produciendo así la muerte de otras algas y plantas, las cuales se descomponen consumiendo oxígeno. Lo que lleva a una considerable disminución de oxígeno disuelto y por tanto la pérdida de la biodiversidad marina. En algunos casos el crecimiento de algas y otras plantas acuáticas resulta indeseable porque dificulta el flujo del agua, tiene un efecto estético negativo o disminuye el valor recreativo del agua. El fósforo es un factor limitante en el proceso de eutrofización en aguas continentales y por tanto es muy importante su control para reducirlo [14].

El fósforo no tiene sustituto, pero se puede reutilizar continuamente para cerrar el ciclo global del fósforo, aplicando la química verde y la ingeniería verde. Para ello se puede abordar tres desafíos de sostenibilidad: 1) consumir menos roca fosfatada y con mayor eficiencia, 2) minimizar las pérdidas de fósforo y la generación de residuos de fósforo que ya no se pueden recuperar y 3) establecer objetivos de sostenibilidad económica, social y ambientalmente aceptables para reducir la demanda de fósforo [15]. Por otro lado, se podría también aplicar estrategias para reducir las pérdidas de fósforo en los suelos agrícolas, como: calcular la dosis de abono orgánico basándose en el fósforo en lugar del nitrógeno; incorporar el abono al suelo en lugar de aplicarlo sobre la superficie; añadir al estiércol o purín sales de Fe, Al o Ca para disminuir la solubilidad del fósforo; modificar la alimentación del ganado para disminuir la cantidad de fósforo en las heces; mantener el suelo con cubierta vegetal en invierno y no aplicar estiércol cuando la probabilidad de lluvia es alta [14].

2.3. Metales pesados

Los metales pesados son contaminantes inorgánicos cuya densidad está por encima de los 5 g/cm^3 [19]. Dentro de este grupo de sustancias encontramos el arsénico, cadmio, cobre, mercurio, níquel, zinc, cromo y plomo [20]. Algunos de estos metales a pequeñas concentraciones son necesarios para procesos biológicos vitales, sin em-

bargo, cuando sobrepasan estas limitaciones son altamente tóxicos [21]. En los últimos años, y con el desarrollo del sector industrial y agrícola, la contaminación por metales ha aumentado lo que lleva consigo un peligro ambiental importante para invertebrados, peces y seres humanos [22].

Las fuentes de emisión de estos contaminantes pueden ser naturales o antropogénicas [21]. Dentro de las fuentes naturales se encuentra el material rocoso de la corteza terrestre, el cual es rico en este tipo de metales, los afloramientos volcánicos o los incendios forestales [23]. En cuanto a fuentes antropogénicas, los efluentes industriales son más importantes, también contribuyen la minería, las actividades militares o la agricultura con la utilización de pesticidas, fungicidas y fertilizantes [23]–[25].

El peligro de estos compuestos se produce cuando llegan a los recursos hídricos y se introducen en la cadena alimenticia, ya sea de manera directa, cuando animales y seres humanos entran en contacto con aguas contaminadas, o de manera indirecta a través del consumo de cultivos que han sido regados con aguas contaminadas [22], [26], [27].

El mercurio, el arsénico y el plomo son los metales pesados más tóxicos puesto que son altamente tóxicos a concentraciones muy pequeñas, se utilizan en el sector industrial para la elaboración de baterías para coches, pigmentos, materiales semiconductores, equipos de medición como lámparas LED, en fertilizantes y pesticidas o en minería [21], [25]. Otros metales como el cromo, el níquel o el cadmio son considerados carcinógenos de grado 1 según la Agencia Internacional para la investigación del Cáncer, además, participan en la extracción de minerales, en la elaboración de conservantes para madera, agentes anticorrosivos, monedas, placas de acero o acero inoxidable [27].

Los efectos tóxicos de estas sustancias dependen de la concentración en la que se encuentren y de las rutas de exposición. Causan graves daños en la salud provocando cánceres, daños en los sistemas nervioso, circulatorio e inmunológico, incluso, en dosis muy elevadas pueden llegar a provocar la muerte (Tabla 1).

TABLA 1
EFECTOS DE LA TOXICIDAD DE METALES PESADOS EN LA SALUD HUMANA [26].

Metal Pesado	Efecto	mg/L
As	Marcas cutáneas, cánceres, enfermedades vasculares	0,050
Cd	Daños y trastornos renales, carcinógeno humano, enfermedad de itai-itai	0,01
Cr	Dolor de cabeza, diarrea náuseas, vómitos, carcinógeno	0,05
Cu	Daño hepático, enfermedad de Wilson, insomnio	0,25
Ni	Dermatitis, náuseas, asma crónico, tos, carcinógeno	0,20
Zn	Depresión, letargo, signos neurológicos	0,80

Metal Pesado	Efecto	mg/L
Pb	Daño cerebral fetal, enfermedades en riñones, sistema circulatorio, nervioso e inmunológico	0,006
Hg	Artritis reumatoide, enfermedades en riñones, sistema circulatorio, nervioso e inmunológico	0,00003

Mediante la tecnología verde se desarrollan tecnologías innovadoras para proteger la salud humana y la de los ecosistemas, minimizando los desechos industriales y reduciendo el impacto. Sin embargo, y aunque se ha intentado exigir procesos industriales sostenibles para conservar los recursos, a nivel práctico poco se ha logrado [28]. A pesar de esto, propuestas como la recuperación de metales pesados a partir de residuos industriales como aparatos electrónicos o baterías gastadas para reducir la contaminación al prescindir de materiales vírgenes o la introducción del concepto de “Electrónica Verde” en la que se prohíbe el uso de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} o Cr^{6+} en nuevos dispositivos electrónicos, pueden contribuir a paliar el problema ocasionado por estos contaminantes [28], [29]. Por otro lado, se puede promover el tratamiento directo de los efluentes contaminados antes de su descarga en los recursos hídricos mediante la eliminación fisicoquímica de los metales ya sea por absorción (zeolitas o quitosán), filtración por membrana o fotocátalisis, o mediante la utilización de agentes quelantes [26], [28].

2.4. Bifenilos policlorados (PCB)

Los bifenilos policlorados o PCB son una familia de compuestos orgánicos (hidrocarburos policlorados) que se sintetizan por cloración catalítica del bifenilo y está constituida por una mezcla de productos clorados en distinto grado, en las que se han identificado hasta 209 miembros denominados congéneres [30]. Son productos químicos industriales producidos sintéticamente que se utilizan para diversos fines, transformadores y condensadores eléctricos, como líquidos de intercambio de calor, como aditivos de pintura, en papel de copia sin carbón y en plásticos.

Los PCB están constituidos por un núcleo de bifenilo en el que existen hasta 10 posiciones susceptibles de ser cloradas. Su fórmula general es: $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ (Fig 1).

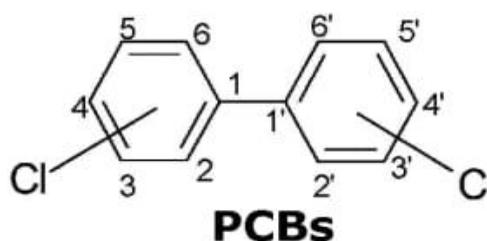


Fig 1. Estructura molecular PCB.

Las propiedades de los PCB dependen del grado de cloración de los anillos del bifenilo [30]. La estructura química de los PCB, les confieren características que permiten usarlos en innumerables aplicaciones industriales. Entre sus principales propiedades se pueden mencionar: estabilidad (ya que poseen inercia química); resistencia a la acción de ácidos y bases; difícilmente oxidables; hidrofóbicos; lipofílicos; se bioacumulan; se biomagnifican; no corrosivos; no volátiles; resistencia a la acción del calor y a las elevadas temperaturas; buenos conductores de calor, por ello es posible usarlos como fluidos térmicos; buenos aislantes eléctricos, ya que tienen altas constantes dieléctricas; estables hasta los 200°C, pero se empiezan a descomponer entre 200°C y 450°C; a temperaturas entre 450°C y 1000°C, es posible la combustión con la producción de dioxinas y furanos [30].

Uno de los primeros fabricantes fue una pequeña empresa situada en la pequeña población de Anniston (Alabama, USA) que comenzó su producción en la década de 1920. El uso masivo de estos productos se generalizó en la década siguiente, cuando la empresa fue comprada por Monsanto y lideró la producción de PCBs en la segunda mitad del siglo XX. El PCB se utilizaba como refrigerante de transformadores, pero en 1976, después de un accidente, fue prohibido en Estados Unidos y Europa. Hoy existen alternativas al PCB mucho más seguras como los aceites de silicona o ciertos tipos de aceites minerales dieléctricos. Hoy se utilizan transformadores secos para reemplazar a los que necesitaban refrigerantes líquidos [31].

La producción de PCB se detuvo en 1977 debido a preocupaciones ambientales y de salud humana, pero estos compuestos altamente persistentes, tóxicos y bioacumulativos aún permanecen en el medio ambiente como contaminantes globales [31].

Hoy en día, la fabricación y utilización de PCB está prohibida o sometida a restricciones importantes en muchos países, debido a su posible impacto sobre la salud y el medio ambiente.

Efectos de los PCBs en el medio ambiente:

En ríos y lagos, los PCB quedan adheridos a sedimentos en los que pueden quedar enterrados durante mucho tiempo antes de ser liberados al agua y al aire. Los PCB presentes en el aire pueden llegar al suelo con la lluvia o la nieve, o simplemente al depositarse las partículas por efecto de la gravedad [32]. En aguas superficiales, los PCB están presentes en cantidades sustanciales en los sedimentos. Tienden a adherirse a la superficie de la materia orgánica, la arcilla y las micropartículas que aún están suspendidas en el agua o que ya se han asentado. Pueden permanecer enterrados en los sedimentos durante mucho tiempo y ser liberados lentamente en el agua y evaporarse en el aire [32].

La presencia de PCB en el medio acuático es preocupante, no solo por su toxicidad directa, sino también por su ca-

pacidad para acumularse en los tejidos adiposos de los organismos acuáticos y luego biomagnificarse con cada nivel trófico. El hombre también puede, por lo tanto, acumular los PCB procedentes de su alimentación. Algunas especies animales, entre las que se cuentan las aves, los peces, los mamíferos, los insectos y otros invertebrados, pueden descomponer o transformar determinados tipos de PCB dentro de su cuerpo [32].

Influencia de los PCBs a las diatomeas y en consecuencia a la cadena alimentaria:

Las diatomeas son los vegetales más pequeños del océano, también los más numerosos y constituyen la mayor biomasa de plantas del planeta. Las diatomeas, al igual que el resto de las plantas posee aceite, una pequeña gota de aceite junto a su núcleo. Cuando la molécula de PCB se pone en contacto con el aceite entra en solución y la almacena ya que no es capaz de degradar este compuesto [32]. Lo que sucede es que las diatomeas conforman la base alimentaria del océano, entonces el resto de animales, peces, bivalvos, todo tipo de invertebrados y, por supuesto, las ballenas y los delfines, en los que es aún más letal por el efecto de bioagregación, ya que amamantan a sus crías con una leche muy rica en grasas en las que se acumulan altísimas concentraciones tóxicas, están implicados en la contaminación de PCB, porque el krill consume diatomeas y una ballena consume millones de organismos de krill. Las orcas, que forman el último eslabón de una cadena alimentaria marina extensa, se encuentran entre los mamíferos con el mayor nivel de PCB en sus tejidos. Los investigadores hallaron valores tan altos como 1.300 miligramos por kilogramo en el tejido graso de este mamífero acuático. A modo de comparación, una gran cantidad de estudios demuestran que los animales con niveles de PCB de unos 50 miligramos por kilo de tejido pueden mostrar signos de infertilidad e impactos graves en el sistema inmunitario [33].

Los investigadores han analizado los tejidos grasos de crustáceos carroñeros recogidos en las fosas marianas y han encontrado concentraciones extraordinarias de PCB y polibromodifenil éteres (PBDEs), compuestos usados en electrodomésticos y otros aparatos eléctricos [34].

Los crustáceos de las Marianas presentan una concentración de PCB 50 veces mayor que los cangrejos del Liahoe, uno de los ríos más contaminados de China [34]. El único otro punto del Noroeste del Pacífico con valores comparables a los de las Marianas es la Bahía de Suruga, en Japón, una zona muy industrializada con un alto uso de químicos organoclorados. La contaminación por PCB en la fosa Kermadec es menor, al igual que la de PBDEs, pero, lo que destaca es que los niveles de contaminación en las profundidades son equiparables a los de zonas costeras, mucho más cercanas al origen de los contaminantes, resaltan los investigadores [34].

3. PRÁCTICA EXPERIMENTAL: FOTODEGRADACIÓN DE RODAMINA B EN PRESENCIA DE CATALIZADOR TiO₂

Existen varios procesos de degradación de materia orgánica utilizados en el tratamiento de aguas. Esta degradación consiste básicamente en la oxidación de la materia orgánica en dióxido de carbono y agua. Los procesos de oxidación avanzada (AOP) proporcionan una opción de atenuación viable y efectiva incluso para compuestos que no son degradados por la acción de microorganismos, entre los cuales se pueden citar a los procesos de ozonización, irradiación ultravioleta, oxidación electroquímica, oxidación basada en ultrasonido, entre otras [35]. En la práctica experimental por lo tanto se realiza la oxidación de materia orgánica mediante la oxidación avanzada con luz ultravioleta en presencia de un catalizador.

3.1. Método y Materiales

De manera a ilustrar el proceso de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos se procede a realizar la fotodegradación de Rodamina B catalizada por dos dosis distintas de dióxido de titanio nanocristalino.

Frecuentemente, la fase inicial de las reacciones de fotodegradación involucran la ruptura de un compuesto químico para la formación de radicales libres; estos subproductos inestables inician reacciones posteriores con el solvente, otras moléculas orgánicas, radicales libres u otros reactantes [6].

Siendo así, el TiO₂, semiconductor de banda ancha, al absorber radiación ultravioleta suficientemente energética crea pares de electrón-hueco cuya vida media se encuentra en el rango de nanosegundos. En este lapso los electrones deben migrar a la superficie y reaccionar con otras especies. En caso de que no exista reacción, los electrones vuelven a su estado energético liberando energía. El proceso neto por lo tanto consiste en la catálisis de la reacción entre un compuesto oxidante (TiO₂) y un reductor (Rodamina B). En la Fig. 2 es posible observar un esquema del proceso fotocatalítico.

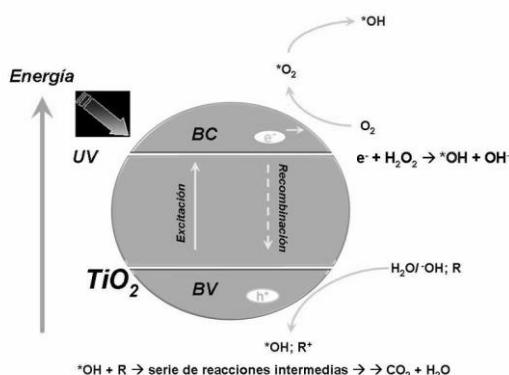


Fig 2. Esquema del proceso de fotocatalisis heterogenea [36].

Para la degradación fotocatalítica se utiliza una solución

de Rodamina B ($\approx 95\%$) 2.10^{-4} M y dióxido de titanio nanocristalino DEGUSSA P25 como fotocatalizador en dos dosis, 0,01 g/L y 0,1 g/L.

La reacción es fotocatalizada con una lámpara ultravioleta LOT de 150 W. Previamente a la medición de la absorbancia se procede a la centrifugación de la muestra con una centrífuga CENCOM II a 3000 rpm durante 14 minutos, de manera que las nanopartículas de TiO₂ en suspensión no interfieran en la radiación absorbida para la cuantificación de Rodamina B presente en la solución. Para la obtención de los valores de absorbancia se emplea un espectrofotómetro Zuzi Model 4101 a 554 nm.

3.1. Discusión y Resultados

➤ Recta de Calibrado

Para la obtención de la recta de calibrado se parte de una solución de Rodamina 2.10^{-4} M la cual se diluye según los valores observados en la Tabla 2. La absorbancia (A) se obtiene a 554 nm.

TABLA 2
RECTA DE CALIBRADO

Concentración (M)	Absorbancia (554 nm)
$5,0.10^{-7}$	0,051
$1,0.10^{-6}$	0,112
$1,5.10^{-6}$	0,169
$2,0.10^{-6}$	0,211
$2,5.10^{-6}$	0,270
$3,0.10^{-6}$	0,284
$5,0.10^{-6}$	0,462
$7,5.10^{-6}$	0,819
$1,0.10^{-5}$	1,053

Luego, es posible obtener la ecuación de calibrado, la correlación lineal y la absorptividad representando la absorbancia (A) frente a la concentración (C).

$$A \text{ (unidades)} = 105327 C \text{ (M)} - 0,005$$

$$\text{Absorptividad} = 105327 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

➤ Fotodegradación de Rodamina B con 0,1 g/L de TiO₂

Se procede a la irradiación de una muestra de Rodamina B $2,09.10^{-4}$ M con una lámpara ultravioleta de 150 W en presencia de 0,1 g/L de TiO₂ donde la absorbancia se mide a distintos tiempos.

➤ Fotodegradación de Rodamina B con 0,01 g/L de TiO₂

De manera análoga a la anterior se procede a fotodegradar una solución de Rodamina B $2,09.10^{-4}$ M en presencia de 0,01 g/L de TiO₂.

En ambos casos existe una tendencia decreciente de la concentración de Rodamina B con el tiempo, como se puede observar en la Fig. 3, donde la línea continua indica la tendencia lineal para 0,1 g/L TiO₂ y la línea discontinua

representa la dosis igual a 0,01 g/L de TiO₂.

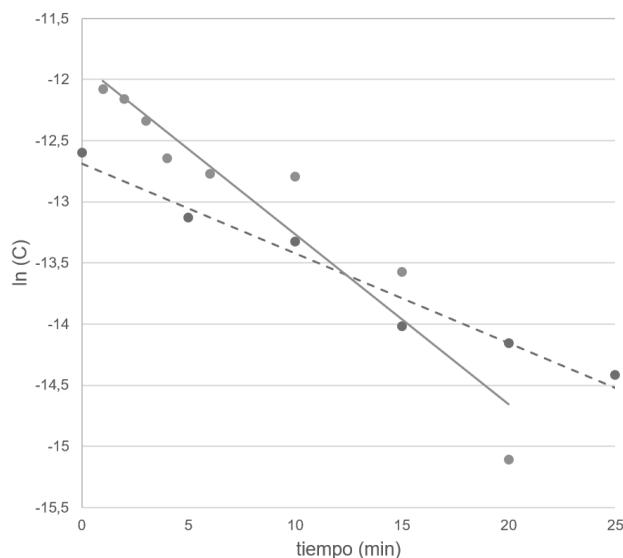


Fig 3. Concentración de Rodamina B en función al tiempo: disminución de la concentración de Rodamina B con el tiempo utilizando una concentración de 0,1 g/L de TiO₂ (línea continua) y 0,01 g/L de TiO₂ (línea discontinua).

Suponiendo que la degradación de Rodamina B sigue una cinética de primer orden respecto a la concentración de este compuesto, es posible determinar la constante de velocidad de reacción a partir del valor de la pendiente de ambas rectas. Así mismo, se procede a calcular el tiempo de vida media a partir de los datos de la constante de velocidad de reacción para cada caso. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

TABLA 3
TIEMPOS DE VIDA MEDIA Y CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCIÓN

Concentración de TiO ₂	0,1 g/L	0,01 g/L
Constante de velocidad de reacción	0,1392 min ⁻¹	0,0735 min ⁻¹
Tiempo de vida media	5 min	9 min

Se observa por lo tanto que a mayor concentración de fotocatalizador el tiempo de vida media tiene un valor menor, indicando que es degradado con mayor rapidez a una radiación constante. Esto se debe a que, a mayor concentración de fotocatalizador se forman mayor cantidad de pares electrón-hueco, habiendo una mayor probabilidad de oxidación de la materia orgánica y, por ende, se acelera la reacción.

5. CONCLUSIONES

El agua es uno de los recursos más importantes de la tierra, por ello, su contaminación constante supone un impacto ambiental importante del cual debemos preocuparnos. Que las principales fuentes de contaminación sean de

origen antropogénico, sector industrial y agrícola mayormente, implica una mayor responsabilidad por nuestra parte ante este problema.

De los contaminantes estudiados en esta revisión, para fosfatos y pesticidas existen formas de reducir o prevenir su efecto nocivo que son afines a la filosofía de la química verde, técnicas como la fotodegradación, por ejemplo. Sin embargo, de contaminantes inorgánicos altamente tóxicos como PCBs y metales pesados aún queda mucho por poner en práctica. Los mecanismos utilizados para evitar su contaminación se basan en la inutilización sin el adecuado tratamiento de los residuos existentes o tratamiento de aguas ya contaminadas, no existen técnicas de prevención o reducción de estos contaminantes que sean realmente efectivas.

REFERENCIAS

- [1] A. Fargašová, "Comparative study of ecotoxicological effect of triorganotin compounds on various biological subjects," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 36, pp. 38–42, 1997.
- [2] M. N. González Delgado, C. Orozco Barrenetxea, A. Pérez Serrano, J. M. Alfayate Blanco, and F. Rodríguez Vidal, *Contaminación ambiental. Una visión desde la química.*, no. 31. Madrid: Ediciones Paraninfo S. A., 2002.
- [3] M. T. Moreno, R. Rodríguez-Amaro, J. M. Rodríguez Mellado, M. Mayén, and F. Jiménez Guardado, "Imidazolinone and triazine herbicides in soils in relation to the complexes formed with Cu(II) ions," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 21, no. 9, pp. 884–889, 2018.
- [4] X. Huang *et al.*, "Microbial catabolism of chemical herbicides: Microbial resources, metabolic pathways and catabolic genes," *Pestic. Biochem. Physiol.*, vol. 143, pp. 272–297, 2017.
- [5] P. Janaki, N. Sharma, C. Chinnusamy, N. Sakthivel, and C. Nithya, "Herbicide residues and their management strategies," *Indian J. Weed Sci.*, vol. 47, no. 3, pp. 329–344, 2015.
- [6] H. F. Gutiérrez and M. C. Arregui, "Comportamiento de herbicidas en suelos, aguas y plantas," *FAVE*, vol. 14, p. 17, 2005.
- [7] J. B. Weber, G. G. Wilkerson, and C. F. Reinhardt, "Calculating pesticide sorption coefficients (Kd) using selected soil properties," *Chemosphere*, vol. 55, no. 2, pp. 157–166, 2004.
- [8] K. Mendes, K. Hall, K. Spokas, W. Koskinen, and V. Tornisielo, "Evaluating agricultural management effects on Alachlor availability: tillage, green manure and biochar," *Agronomy*, vol. 7, no. 4, p. 64, 2017.
- [9] R. A. Torres, R. Mosteo, C. Pétrier, and C. Pulgarin, "Experimental design approach to the optimization of ultrasonic degradation of alachlor and enhancement of treated water biodegradability," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 16, no. 3, pp. 425–430, 2009.
- [10] V. Pot, P. Benoit, M. Le Menn, O. M. Eklo, T. Sveistrup, and J. Kværner, "Metribuzin transport in undisturbed soil cores under controlled water potential conditions: experiments and modelling to evaluate the risk of leaching in a sandy

- loam soil profile," *Pest Manag. Sci.*, vol. 67, no. 4, pp. 397–407, 2011.
- [11] B. Bethi, S. H. Sonawane, B. A. Bhanvase, and S. P. Gurfekar, "Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 109, pp. 178–189, 2016.
- [12] J. C. Caseley, "Capítulo 10: Herbicida," *Food and Agricultura Organization of the United Nations*. [Online]. Available: <http://www.fao.org/3/t1147s0e.htm>.
- [13] "Paraquat y Diquat," *Environmental Protection Agency*. [Online]. Available: <https://espanol.epa.gov/sites/production-es/files/2015-09/documents/spch12.pdf>.
- [14] M. Fernández-Marcos, "Contaminación por fósforo procedente de la fertilización orgánica de suelos agrícolas," *Gestión de residuos orgánicos de uso agrícola*, no. May, pp. 25–31, 2011.
- [15] P. J. A. Withers, J. J. Elser, J. Hilton, H. Ohtake, W. J. Schipper, and K. C. Van Dijk, "Greening the global phosphorus cycle: How green chemistry can help achieve planetary P sustainability," *Green Chem.*, vol. 17, no. 4, pp. 2087–2099, 2015.
- [16] N. W. Shappell, "Estrogenic activity in the environment: municipal wastewater effluent, river, ponds, and wetlands," *J. Environ. Qual.*, vol. 35, no. 1, p. 122, 2006.
- [17] J. L. Costa, H. Massone, D. Martínez, E. E. Suero, C. M. Vidal, and F. Bedmar, "Nitrate contamination of a rural aquifer and accumulation in the unsaturated zone," *Agric. Water Manag.*, vol. 57, no. 1, pp. 33–47, 2002.
- [18] H. Tunney, P. Csathó, and P. Ehlert, "Approaches to calculating P balance at the field-scale in Europe," *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, vol. 166, no. 4, pp. 438–446, 2003.
- [19] Z. Li, Z. Ma, T. J. van der Kuijp, Z. Yuan, and L. Huang, "A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment," *Sci. Total Environ.*, vol. 468–469, pp. 843–853, 2014.
- [20] E. van der Pol, E. Vaessen, R. Weusthuis, and G. Eggink, "Identifying inhibitory effects of lignocellulosic by-products on growth of lactic acid producing micro-organisms using a rapid small-scale screening method," *Bioresour. Technol.*, vol. 209, pp. 297–304, 2016.
- [21] M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B. B. Mathew, and K. N. Beeregowda, "Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals," *Interdiscip. Toxicol.*, vol. 7, no. 2, pp. 60–72, 2014.
- [22] Y. Yi, Z. Yang, and S. Zhang, "Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin," *Environ. Pollut.*, vol. 159, no. 10, pp. 2575–2585, 2011.
- [23] A. Singh and S. M. Prasad, "Remediation of heavy metal contaminated ecosystem: an overview on technology advancement," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 1, pp. 353–366, 2015.
- [24] G. Chauhan, K. K. Pant, and K. D. P. Nigam, "Chelation technology: A promising green approach for resource management and waste minimization," *Environ. Sci. Process. Impacts*, vol. 17, no. 1, pp. 12–40, 2015.
- [25] A. T. Jan, M. Azam, K. Siddiqui, A. Ali, I. Choi, and Q. M. R. Haq, "Heavy metals and human health: Mechanistic insight into toxicity and counter defense system of antioxidants," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 16, no. 12, pp. 29592–29630, 2015.
- [26] M. A. Barakat, "New trends in removing heavy metals from industrial wastewater," *Arab. J. Chem.*, vol. 4, no. 4, pp. 361–377, 2011.
- [27] H. S. Kim, Y. J. Kim, and Y. R. Seo, "An overview of carcinogenic heavy metal: molecular toxicity mechanism and prevention," *J. Cancer Prev.*, vol. 20, no. 4, pp. 232–240, 2015.
- [28] P. Jadhao, G. Chauhan, K. K. Pant, and K. D. P. Nigam, "Greener approach for the extraction of copper metal from electronic waste," *Waste Manag.*, vol. 57, pp. 102–112, 2016.
- [29] J. Cui and L. Zhang, "Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 158, no. 2–3, pp. 228–256, 2008.
- [30] J. Loaysa, M. Silva, G. Arce, and A. Casafranca, "Gestión integral de residuos de bifenilos policlorados - PCB (Aspectos generales y ciclo de vida)," *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, vol. 18, no. 2, pp. 31–39, 2015.
- [31] I. Agote, "Bifenilos policlorados (PCBs): Un panorama acerca de sus usos, existencias, riesgos, almacenamiento y tratamientos," p. 2011, 2011.
- [32] O. Faroon, L. Samuel, C. Smith-Simon, and C. De Rosa, "Polychlorinated biphenyls: human health aspects," Geneva, 2003.
- [33] P. S. Ross, G. M. Ellis, M. G. Ikonomou, and R. F. Addison, "High PCB concentrations in free-ranging pacific killer whales, *Orcinus orca*: effects of age, sex and dietary preference," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 40, no. 6, pp. 504–515, 2000.
- [34] A. J. Jamieson, T. Malkocs, S. B. Piertney, T. Fujii, and Z. Zhang, "Bioaccumulation of persistent organic pollutants in the deepest ocean fauna," *Nat. Ecol. Evol.*, vol. 1, no. 3, pp. 24–27, 2017.
- [35] D. B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K. G. Linden, J. E. Drewes, and U. Hübner, "Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review," *Water Res.*, vol. 139, pp. 118–131, 2018.
- [36] C. Guarín, J. Avendaño, B. Bellozo, J. Carvajal, and A. Mera, "Fotocatálisis heterogénea para el tratamiento de desechos líquidos utilizando dióxido de titanio E-171 y Degussa P-25," *RE TAKVV*, vol. 1, pp. 33–43, 2008.



Rosario Elena Armijo Miranda recibió el título de Biología por la Universidad de Sevilla en el 2018. Actualmente se encuentra cursando el máster en Biotecnología Ambiental, Industrial y Alimentaria en la Universidad Pablo de Olavide (Sevilla).



Nathalia Vanini Basegio Castellani recibió el título de Ingeniera Química en el 2015 y de Ingeniera de Alimentos en el 2017, ambos por la Universidad Nacional de Asunción (Paraguay). Recibió el título de Especialista en Didáctica Universitaria en el 2018 por la Universidad Nacional del Este (Paraguay). Actualmente se encuentra cursando el máster en Biotecnología Ambiental, Industrial y Alimentaria en la Universidad Pablo de Olavide (Sevilla). Entre el 2014 y 2016 se ha

desempeñado en el sector de Control de Calidad de una industria alimentaria como Supervisora de Microbiología. Desde el 2016 se desempeña en una empresa del sector de productos fitosanitarios donde es responsable por la obtención de registros de productos ante el Ministerio de Agricultura en Paraguay.



Brinidilda Dolores Cofrade Romero recibió el título de Grado en Química por la Universidad de Sevilla en el 2017. Desde 2012 a 2013 fue alumna interina en el Departamento de Química Analítica en la Universidad de Sevilla. Durante el curso 2013-2014 realizó un intercambio SICUE a la Universidad de La Laguna. En 2015 ejerció de técnico de laboratorio en Chávez y Clark S. L., y durante el 2016 como adjunto al encargado de calidad en Destilaciones Bordas S. A. En 2017 realizó un

estudio de reducción de gases invernaderos. Actualmente se encuentra cursando el máster en Biotecnología Ambiental, Industrial y Alimentaria en la Universidad Pablo de Olavide.



Teresa Ramos Carreño recibió el título en Ciencias del Mar por la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria en el 2018. Durante la carrera ha cursado un año de Erasmus en la Universidad de Southampton en el National Oceanography Center (Inglaterra). Actualmente se encuentra cursando el máster en Biotecnología Ambiental, Industrial y Alimentaria en la Universidad Pablo de Olavide (Sevilla). Ha realizado prácticas externas en el Laboratorio del Grupo de Tecnología Química y

Desarrollo Sostenible del iUNAT (Departamento de Química de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria).