

Informe final publicable de proyecto

Aplicación de procesos verdes para la eliminación de formulados de contaminantes orgánicos de uso agrícola-ganaderos obsoletos

Código de proyecto ANII: FMV_3_2022_1_172808

Fecha de cierre de proyecto: 01/11/2025

BESIL ARISMENDI, María Natalia (Responsable Técnico - Científico)

ARCHONDO, Lucas (Investigador)

CESIO CESCONI, María Verónica (Investigador)

DE LEÓN CHOCHO, María Andrea (Investigador)

HEINZEN GONZALEZ, Horacio (Investigador)

REZENDE, sofia (Investigador)

RIVERO MACHADO, Anisleidy (Investigador)

RODRIGUEZ MUÑOZ, Juan (Investigador)

UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA. CENTRO UNIVERSITARIO REGIÓN LITORAL NORTE (Institución Proponente) \\\

UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA. FACULTAD DE QUÍMICA \\\ FACULTAD DE QUÍMICA. FUNDACIÓN PARA EL PROGRESO DE LA QUÍMICA

Resumen del proyecto

La eliminación de los restos de formulados de contaminantes orgánicos utilizados en actividades agrícolas-ganaderas como pesticidas y subproductos resultado de su degradación natural es crítica para el cumplimiento de las Buenas Prácticas Agrícolas, para aportar a la sustentabilidad del sistema productivo y para la seguridad ambiental. Este problema tiene diversos aspectos: la eliminación de restos del formulado cuando este no es usado; la prohibición de principios activos que no pueden ser aplicados aunque hayan sido adquiridos; y el acúmulo de compuestos que se ensayan para experimentación y no se reutilizan. Estos desafíos deben solucionarse a nivel mundial.

Particularmente en Uruguay, estos problemas existen tanto a nivel de pequeños productores como de grandes sistemas productivos o industrias agroquímicas que hacen sus ensayos de investigación y desarrollo. El acúmulo de principios activos que no pueden utilizarse genera un problema ambiental y de salud humana.

En esta propuesta de investigación se abordó desarrollar una tecnología “verde”, original utilizando metodologías descontaminantes y remediadoras, potencialmente eficaces para degradar tebuconazol, clorpyrifos, haloxifop-metil e imidacloprid. En este marco, se ajustaron y optimizaron los parámetros operativos específicos para cada tecnología evaluada -ozonólisis, fotólisis, fotocátalisis y camas biológicas- y se validaron metodologías analíticas para el análisis y el seguimiento de la concentración de los pesticidas en estudio. Tanto los sistemas biológicos degradadores como la utilización de energías renovables en procesos avanzados de oxidación y la ozonólisis se presentan como estrategias complementarias.

Los resultados preliminares indican que estas herramientas tienen eficacia para la degradación de los pesticidas estudiados y podrían ser implementadas. Este tipo de tecnología sirve para la implementación de políticas ambientales, agregándole valor a la producción nacional y favoreciendo la exportación de bienes producidos en el país, por dar cumplimiento a los requerimientos ambientales estrictos.

Ingeniería y Tecnología / Biotecnología del Medio Ambiente / Biotecnología Medioambiental / Degradación de contaminantes orgánico

Palabras clave: Contaminantes agrícola-ganaderos / Procesos de oxidación avanzada / Biodegradación /

Antecedentes, problema de investigación, objetivos y justificación.

Los efectos de los productos químicos empleados en las actividades agrícola-ganaderas y agroindustriales, como los formulados de pesticidas, se encuentran en continua revisión por parte de organismos internacionales como la FAO, la OMS y sus comisiones conjuntas JECFA y JMPR. Estas entidades evalúan periódicamente nueva evidencia científica sobre los impactos de estos compuestos en la salud humana y el ambiente, ajustando las condiciones de uso o determinando su prohibición cuando corresponde. Dichas evaluaciones permiten establecer la vida útil de los productos, considerando tanto la pérdida de eficacia como la posible formación de compuestos de degradación con mayor toxicidad.

Como consecuencia de estos procesos regulatorios, se generan stocks de principios activos prohibidos u obsoletos, así como de productos cuya vida útil ha expirado. En muchos países, el destino final de estos residuos recibe escasa atención, permaneciendo almacenados durante largos períodos, deteriorándose progresivamente y constituyendo un riesgo de contaminación puntual del ambiente.

A nivel mundial, esta problemática ha sido ampliamente documentada. En Uruguay, se ha manifestado particularmente con pesticidas organoclorados como el DDT y, más recientemente, con el endosulfán (Decreto 434/011). Asimismo, otros principios activos han sido discontinuados por sus efectos negativos sobre el ambiente, como la atrazina (Resolución 104/109 DGSA). En zonas rurales, estos productos se concentran en predios agrícolas y en centros de acopio de envases, mientras que la falta de información y protocolos adecuados conduce frecuentemente a prácticas inseguras, como el abandono de envases o su reutilización con fines domésticos. Si bien existen recomendaciones internacionales

orientadas a prevenir la acumulación de estos residuos, la información técnica sobre su eliminación segura es limitada, especialmente para pequeñas y medianas escalas. La eliminación de estos residuos representa un problema ambiental de gran magnitud. Las alternativas disponibles actualmente, como el enterramiento o la incineración, presentan importantes limitaciones: el enterramiento posterga el problema para generaciones futuras, mientras que la incineración incrementa las emisiones de CO₂, aumenta el consumo de energías no renovables y puede generar contaminantes secundarios de alta peligrosidad, como dioxinas o monóxido de carbono. En Uruguay, además, no existen hornos de incineración capaces de eliminar estos residuos sin generar subproductos tóxicos, lo que obliga a enviar pesticidas obsoletos a Europa para su destrucción. Esta situación implica un balance económico claramente desfavorable y refuerza que la incineración no constituye una opción ambiental ni económicamente sostenible para el país ni a escala global. En este contexto, mitigar o eliminar la contaminación asociada a estos residuos constituye uno de los grandes desafíos actuales para preservar la calidad ambiental y la salud humana.

El presente proyecto propone la búsqueda y evaluación de alternativas ambientalmente amigables para la eliminación de concentrados de pesticidas en desuso. En particular, se plantea el uso y la combinación de procesos reconocidos como “verdes”, tales como la ozonólisis, la fotocatálisis y la biodegradación, los cuales han demostrado eficacia en la degradación de diversos contaminantes orgánicos (Mahlalela y col., 2021; Paumo y col., 2021; Dash y Osborne, 2020; King y col., 2020). Dentro de estas estrategias, la biodegradación se basa en el uso de agentes biológicos para transformar contaminantes orgánicos en compuestos inocuos o de menor toxicidad. La degradación microbiana de xenobióticos, conocida como biorremediación, ha sido ampliamente estudiada como alternativa para mitigar este tipo de problemáticas (Weir, 2006; Mukerjee, 2005; Moreno, 2004) y ha sido abordada previamente por el grupo proponente (Rivero y col., 2012, 2016; Besil y col., 2020; Rezende y col., 2022). Una de las aplicaciones tecnológicas de la biorremediación es el uso de camas biológicas, biorreactores construidos a partir de suelo, turba y paja, donde la microbiota es responsable de la degradación de los contaminantes. Esta tecnología presenta ventajas asociadas a su bajo costo y aceptación social. Sin embargo, su eficacia depende de que los contaminantes sean susceptibles al ataque microbiano y de que los productos de degradación no generen efectos adversos en los ecosistemas. Si bien la biorremediación ha sido aplicada exitosamente a un amplio espectro de contaminantes (Rezende 2021, 2025), existen compuestos recalcitrantes que requieren herramientas complementarias, como la fotocatálisis heterogénea u otros procesos de oxidación avanzada.

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) se basan en la generación de especies altamente reactivas, principalmente el radical hidroxilo (HO•), capaz de oxidar la mayoría de los compuestos orgánicos hasta su mineralización. Estos procesos se utilizan ampliamente en el tratamiento de aguas contaminadas debido a su capacidad para degradar contaminantes persistentes o difícilmente biodegradables y reducir la carga microbiológica (Domènech y col., 2001; Fernández y col., 2015). Los PAO pueden aplicarse de forma individual o combinada entre sí y con tratamientos convencionales.

La fotocatálisis heterogénea es uno de los PAO más utilizados y se basa en la activación de un material semiconductor mediante la absorción de fotones, generándose pares electrón-hueco que dan lugar a la formación de especies reactivas como radicales hidroxilo y superóxido. El dióxido de titanio (TiO₂) es el fotocatalizador más empleado y, si bien se activa principalmente con radiación UV, en los últimos años se ha avanzado en el desarrollo de sistemas de fotocatálisis solar, lo que representa una ventaja ambiental y económica al utilizar una fuente de energía limpia y renovable. Esta tecnología ha demostrado eficacia en la degradación de pesticidas, antibióticos y diversos compuestos farmacéuticos (He y col., 2016; Fenoll y col., 2019; Cabrera-Reina y col., 2019).

La ozonólisis, por su parte, se basa en la generación de ozono a partir de oxígeno mediante descarga eléctrica. El ozono es un potente oxidante, altamente soluble en agua, con gran afinidad por sistemas insaturados de moléculas orgánicas, lo que permite la ruptura de enlaces C-C o la inserción de oxígeno. Su vida media relativamente corta en agua constituye una ventaja desde el punto de vista de la seguridad. Se ha demostrado que la ozonólisis permite degradaciones del orden del 60-80% para una amplia variedad de pesticidas, y suele emplearse en combinación con otros procesos como la fotocatálisis o la biodegradación.

El objetivo general del proyecto es desarrollar una herramienta basada en tecnologías verdes innovadoras para la

eliminación de contaminantes orgánicos concentrados, obsoletos y/o prohibidos, provenientes de los sistemas agrícolas-ganaderos del país. Para ello, se propone evaluar y acoplar procesos de oxidación avanzada (ozonólisis y fotocátalisis heterogénea solar) y procesos de biodegradación, mediante biorreactores líquidos o sólidos, con el fin de minimizar el impacto ambiental y el riesgo para la salud humana asociado a estos residuos.

Los objetivos específicos que incluyen: a) optimizar las condiciones de ozonólisis; b) optimizar la fotocátalisis solar c) optimizar las condiciones de un biorreactor sólido; d) evaluar la combinación de las metodologías anteriormente optimizadas para disponer de una herramienta de tecnologías verdes acopladas como estrategia de eliminación de los contaminantes definidos.

El principal resultado esperado del proyecto es el desarrollo de una tecnología apropiada, fácilmente aplicable en el contexto nacional, para la degradación de contaminantes orgánicos. Asimismo, se generarán protocolos para el manejo y destrucción segura de estos residuos, contribuyendo al cumplimiento de la Ley General de Protección del Medio Ambiente (Ley N.º 17.283). Los desarrollos obtenidos constituirán un aporte desde la academia hacia productores, empresas de acopio y organismos reguladores y podrán dar lugar a servicios tecnológicos transferibles al sector agrícola-ganadero.

Metodología/Diseño del estudio

El diseño metodológico de este proyecto involucró las siguientes etapas:

1) Selección de principios activos a estudiar

Atendiendo la necesidad de una correcta gestión y disposición final de los pesticidas agrícolas-ganaderos obsoletos (vencidos, prohibidos, fuera de especificación) y cumpliendo con la normativa nacional DEC 152/013, la Asociación Civil Campo Limpio con el apoyo de FAO y DINAMA elaboró un plan de gestión de cobertura nacional lanzando en 2020 una encuesta de relevamiento de pesticidas obsoletos. Durante la primera etapa del proyecto, se realizó un intercambio de información con Campo Limpio y, en base a la misma, considerando el destino ambiental y la toxicidad de los principios activos de mayor acumulación, se seleccionaron 4 para su estudio: tebuconazol, clorpirifos, haloxyfop-metil e imidacloprid. Estos compuestos presentan como limitante, que al ser incinerados (herramienta utilizada por la empresa responsable de su destino final), liberan al ambiente ácidos halogenados volátiles entre otros compuestos tóxicos, lo que limita la cantidad de los mismos a ser tratados con dicho tratamiento térmico. La lista se priorizó también considerando la accesibilidad a dichos formulados.

Se trabajó con estándares analíticos de alta pureza: imidacloprid (99,5%), tebuconazol (99,81%), haloxyfop-metil (99,0%) y clorpirifos (99,9%) y de los productos de transformación: 1,2,4- triazol (99,74%) y chlorpyrifos-oxon (97,86%). Se utilizaron formulados comerciales: Haloxy (540 g/L), Orius (250 g/L), Winner (350 g/L) y Pyrilan (480 g/L).

2) Ajuste de metodologías analíticas

La estrategia tuvo como base común las determinaciones analíticas para evaluar la eficacia de los procesos verdes: lechos biológicos, ozonólisis y fotólisis/fotocátalisis. Es indispensable disponer de metodologías analíticas validadas para el seguimiento de la concentración de los principios activos. Para todas las matrices, la estrategia buscó disponer de una etapa de preparación de muestra simple y rápida con métodos de determinación instrumental cortos utilizando cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tándem (LC-MS/MS) dada la compatibilidad para la determinación de los compuestos seleccionados. Para las soluciones acuosas se realizaron diluciones e inyección de muestra en el sistema instrumental. En el caso de la biomezcla, la metodología utilizada se basó en un esquema de preparación de muestra tipo QuEChERS, que consiste en una extracción con un solvente orgánico, seguida de salting-out y purificación del extracto, y para el cual se realizó la ampliación del alcance incluyendo los compuestos seleccionados. Dos gramos de biomezcla liofilizada fueron pesados y se añadieron 5 mL de NaCl al 10 % p/v. Posteriormente, se añadieron 10 mL de AcOEt. Para la etapa de salting-out, se añadió 1 g de Na₂B₄O₁₀•10H₂O,

agitándose manualmente durante 5 min. Los tubos se colocaron en un baño de ultrasonido durante 3 ciclos de 15 min, agitándose manualmente durante 30 s entre cada ciclo, y luego se centrifugaron a 3500 rpm durante 6 min. Para la etapa de clean-up, se tomaron 2 mL del sobrenadante y se transfirieron a un tubo de 15 mL que contenía 80 mg de Al₂O₃ y 300 mg de MgSO₄ anhidro. A continuación, los tubos se centrifugaron a 3500 rpm durante 4 min. Una alícuota de 50 µL del sobrenadante se secó bajo una corriente de N₂ a 45 °C, se redisolvió en 1 mL de MeCN, y se filtró a través de un filtro PDVF de 0,45 µm para el análisis por LC-MS/MS.

La determinación instrumental se realizó con un cromatógrafo líquido (HPLC Agilent 1200) acoplado a un espectrómetro de masas de cuadrupolo-trampa de iones (QTRAP), operando en modo triple-cuadrupolo en tándem (4000 QTRAP). Se utilizó una columna C18 Zorbax Eclipse XDB (150 mm x 0,25 mm x 5 µm). La temperatura de ionización fue de 500 °C y voltaje 5000 V. Además, para facilitar la generación de gases, se realizó una nebulización con nitrógeno a 20 psi y aire a 50 psi. Para la obtención y procesamiento de datos se utilizó el Software Analyst 1.7 (Sciex Massachusetts, EE.UU). Se creó un método de adquisición con ionización por Electrospray (ESI) en modo positivo [M+H]⁺ para el análisis de residuos de pesticidas. Se utilizó como fase móvil A, agua ultra pura con 5 mM de formiato de amonio, acidificada al 0,1% con ácido fórmico y con 2% de metanol. La fase móvil B, constó de metanol con 5 mM de formiato de amonio, con 2% de agua ultra pura y 0,1% de ácido fórmico. El gradiente de trabajo se ajustó durante el tiempo de ejecución del proyecto, llegando a tener un método con una duración total de 10 min. Para identificar y cuantificar los pesticidas de interés, se trabajó en modo operativo de monitoreo de reacción múltiple (MRM). Cada uno con sus transiciones ion precursor/ion fragmento, tiempos de retención correspondientes y sus condiciones óptimas como: potencial de fragmentación (DP); energías de colisión (CE); potencial de entrada (EP) y potencial de colisión de salida (CXP) se presentan en Anexos.

Además del monitoreo de los principios activos en estudio, ya que durante los procesos de degradación se obtienen productos de transformación (PTs) se incluyó la determinación de 1,2,4 triazol (derivado de tiabendazol) y clorpirifos-oxon (clorpirifos). Además, se trabajó en la elucidación estructural de otros intermediarios utilizando cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas de alta resolución (HRMS) con un analizador de tipo QTOF.

3) Montaje de ensayos de degradación

Se evaluaron en forma independiente 4 procesos de degradación:

Ozonólisis:

Se evaluó la degradación de cada uno de los principios activos en forma individual. El sistema de reacción empleado fue acuoso. Se utilizó un generador de ozono OZOX OG-75 acoplado a un sistema abierto para el cual se verificó el funcionamiento de la celda, ventilador y sensores de presión (Figura 1, Anexos). El ozono utilizado se produjo in situ a partir de oxígeno puro (99,0%), además el sistema generador permite regular condiciones de presión y flujo de O₂ por lo que las condiciones de trabajo fueron de 5 psi y 10 SCHF (estándar pie cúbicos por hora) respectivamente y 220V, 50Hz. Para las medidas de ajuste y verificación de salida de ozono se realizaron determinaciones iniciales trabajando con un espectrofotómetro modelo 6715 UV-visible JenWay a 258 nm. A partir de la Ley de Bourguier-Lambert-Beer, se calculó la concentración de ozono disuelto en agua y dispersión entre las 4 salidas del sistema (Figura 1). Se ajustaron los volúmenes de trabajo, tanto de la solución problema como de la solución de metabisulfito de sodio al 5% a fin de recolectar el ozono residual y neutralizarlo. Se realizaron ensayos primarios de saturación para evaluar el efecto del tiempo de burbujeo sobre la saturación de O₃ en agua (5, 10 y 20 min).

Para cada pesticida, se evaluó la degradación a 10 y 20 min de burbujeo trabajando con los estándares analíticos a concentraciones de 20 mg/L. Se determinó la concentración de pesticida al inicio y al tiempo final de cada ensayo y se evaluó la eficacia en base a los porcentajes de degradación. Seguidamente, se trabajó con formulados comerciales a concentraciones de 20 mg/L, evaluando los tiempos de burbujeo optimizados previamente al trabajar con los estándares puros. En todos los ensayos, al ser un reactor de tipo cerrado, en batch, se determinó la concentración del pesticida al inicio (tiempo 0) y una vez finalizado el ensayo según el caso (tiempo 10, 20, 45 o 60 min).

Fotólisis/Fotocatálisis:

Teniendo en cuenta los datos bibliográficos de degradación de los principios activos mediante fotocátalisis heterogénea, se realizó una aproximación inicial a la viabilidad de su utilización a escala de laboratorio. Se utilizó un fotorreactor compuesto por un tubo de vidrio de borosilicato, irradiado con cuatro lámparas que emiten radiación UVA en el rango de 340 a 420 nm. El medio de reacción se mantuvo en suspensión en un reservorio termostatzado y fue recirculado a través del tubo mediante una bomba peristáltica. En estos ensayos se emplearon estándares de alta pureza de los activos seleccionados y se evaluó fotólisis y fotocátalisis (con TiO_2).

A escala piloto, se utilizó una plataforma solar experimental equipada con un concentrador cilindro parabólico (CCP) con capacidad operativa de 11 L (producto obtenido del proyecto FMV 3_2016_1_125537). Este sistema incluye radiómetro, piranómetro, bomba y medidor de caudal, permitiendo un control de las condiciones experimentales (Figura 2, Anexos). Durante las experiencias se monitoreó la irradiancia solar y la componente UV, y se trabajó con formulados comerciales tanto para fotólisis como fotocátalisis. El seguimiento de la concentración de pesticida se realizó tomando muestras desde el inicio del ensayo (tiempo 0) y cada 30 minutos hasta completar 180 min. En particular en los ensayos de laboratorio, se toma también una muestra a los 15 min de iniciado.

Biodegradación:

Se diseñaron bioreactores sólidos basados en las experiencias previas del grupo. Dichos bioreactores se construyeron utilizando una mezcla de suelo, turba y afrechillo en relación 1:1:2. Se preparó una carga a granel (20 kg) de biomezcla. Para cada pesticida, se prepararon 3 bandejas plásticas (48 × 25 × 8 cm), cada una conteniendo 1500 g del biomezcla, las cuales se colocaron en un área acondicionada en condiciones en un invernáculo instalado en la EEMAC. Cada bandeja fue tratada individualmente con soluciones acuosas comerciales de los pesticidas estudiados estimándose una concentración final de cada uno de aproximadamente 20 mg/kg. Estos valores se expresan como mg de ingrediente activo por kg de biomaterial. El seguimiento de la degradación se realizó analizando la biomezcla de trabajo para la cual se tomaron muestras de cada bandeja en los siguientes días pos-aplicación: 0, 7, 14, 28, 42 y 56.

Para todos los ensayos, se ajustó un plan de muestreo que asegurase la representatividad de la muestra para el seguimiento de los principios activos y los PTs en el tiempo. A partir de los datos obtenidos se construyeron curvas de decaimiento respecto al tiempo y a la energía acumulada, según corresponda.

4) Para cualquier método en búsqueda de la degradación/eliminación de contaminantes, es necesario evaluar la toxicidad en los líquidos tratados al finalizar cada proceso dado que aunque analíticamente pueda no detectarse la presencia del contaminante, puede suceder que esté presente o que existan productos de degradación (PTs) con toxicidad asociada. Para ello se planteó inicialmente evaluar el efecto ecotoxicológico al evaluar la fitotoxicidad utilizando un bioensayo con semillas de *Lactuca Sativa* o utilizando un ensayo OECD con *Eisenia Foetida*. Sin embargo, dado que para todos los experimentos se determinaron concentraciones cuantificables al final de los mismos, solamente se trabajó en evaluar la toxicidad en ensayos de ozonólisis como referencia.

5) Combinación de procesos de degradación.

La propuesta inicial planteaba, a partir de los resultados de la eficiencia de degradación de cada una de las herramientas y considerando la toxicidad final de los líquidos tratados, evaluar las diferentes combinaciones de procesos y diseñar un dispositivo en tándem como producto del proyecto, cuyo desempeño sería validado al instalarlo a escala semicampo. Sin embargo, los tiempos de ejecución reales fueron mayores a lo estimado, por lo que se realizó una evaluación costo-beneficio de cada herramienta y se propone un diseño de acople. Cabe mencionar que, naturalmente, se dio el acople de las metodologías al verter en una cama biológica de diseño experimental todas las aguas conteniendo pesticidas obtenidas de los ensayos de ozonólisis y fotocátalisis.

Resultados, análisis y discusión

Ajuste y validación de metodologías

Matriz biomezcla

Los parámetros evaluados para la validación del método analítico siguieron las directrices de la versión vigente del documento SANTE/11312/2021 sobre análisis de residuos pesticidas por ser una guía con exigencias muy adecuadas. Se evaluaron las siguientes cifras de mérito: recuperación, precisión (RSD), límites de cuantificación (LOQ), linealidad y efecto matriz. Para el estudio de recuperación, se seleccionaron cuatro niveles de concentración: 1 y 10 mg/kg. Los porcentajes de recuperación obtenidos para los pesticidas estudiados (n=5) se promediaron y se determinó la DSR; de acuerdo con las directrices SANTE, los criterios de aceptación para las recuperaciones se sitúan entre 70 y 120 % y $DSR < 20\%$. Estos criterios se utilizaron para establecer los valores de LOQ, definidos como la menor concentración que presenta recuperaciones entre 70 y 120 % y $RSD < 20\%$. Para todos los pesticidas el LOQ fue de 1 mg/kg. La linealidad se evaluó mediante la concentración retrocalculada (BCC) obtenida a partir de las curvas de calibración, siendo el criterio de aceptación $BCC < \pm 20\%$. La tabla completa con los parámetros de validación se encuentra en la Tabla 3 de Anexos.

Matriz agua

Las muestras obtenidas tanto de los ensayos de ozonólisis como de fotólisis y fotocátalisis, fueron analizadas realizando una dilución de las mismas. En este caso, el documento SANTE indica que dado método analítico no permite la determinación de la recuperación, solo se evalúa la precisión, a partir de análisis repetidos de patrones de calibración. En estos casos, el sesgo suele asumirse como nulo. Dado que se realizan diluciones de gran proporción de solvente en relación al agua inicial, se determinó el rango lineal (5 -100 ug/L) y la precisión sobre curvas de calibración en solvente.

Ensayos de degradación:

Ozonólisis

Ensayos de ozonólisis con estándares de pesticidas y formulados comerciales.

Se realizaron ensayos de ozonólisis con estándares de pesticidas para estudiar la capacidad del ozono como degradante en los compuestos orgánicos de interés con tiempos de exposición de 10 y 20 min. En la Tabla 4 (Anexos) se presentan los resultados obtenidos y en todos los casos se observa un aumento del porcentaje de degradación al aumentar el tiempo de ozonólisis. Se definió como tiempo de trabajo 20 min de burbujeo y se realizaron los experimentos por triplicado, determinándose porcentajes de degradación entre 50 y 97% según el compuesto. En el fungicida tebuconazol, se evaluó la ozonólisis a 45 min, dado que los resultados obtenidos a 10 y 20 min fueron significativamente menores que los de los demás compuestos en estudio. Luego de 45 min de ozonólisis el porcentaje de degradación aumenta a 70% aproximadamente. Esto puede deberse a la estabilidad de la molécula, ya que su estructura química contiene un anillo heterocíclico 1,2,4-triazol, el cual le confiere sus propiedades aromáticas y una notable estabilidad química frente a la ozonólisis. Como es bien sabido, la ozonólisis es una reacción que ataca los enlaces dobles carbono-carbono en alquenos (Fisher, T. J. 2017); sin embargo, el 1,2,4-triazol carece de estos enlaces por lo que es más difícil su degradación. Por ende, es de esperarse que requiera mayor tiempo de exposición al oxidante.

Los resultados evidencian la degradación de los pesticidas mediante ozonólisis. Asimismo, los valores promedio de degradación trabajando con los estándares puros de pesticidas resultan más altos que los de los formulados. Esto señala que la presencia de excipientes en estos últimos afecta la degradación. Algunos excipientes podrían estar compitiendo con el principio activo para reaccionar primero con el ozono, impidiendo que reaccione totalmente con el activo de interés y reduciendo así la eficiencia del tratamiento. Cabe mencionar que para el caso de imidacloprid, los porcentajes de degradación en los ensayos por triplicado a 20 min rondan un 50%. En vista a lo anterior, se evaluó 60 minutos de ozonólisis para el estándar puro y se obtuvo un porcentaje de degradación superior al 76%. Lo mismo se realizó para el formulado comercial, obteniéndose un 89% de degradación.

Fotólisis/Fotocátalisis

Inicialmente se realizó el re-acondicionamiento de la plataforma solar se reemplazaron todas las cañerías de plástico, y se ajustó el sistema para trabajar con un solo tubo o con ambos. Se reemplazó la bomba recirculadora por una de mayor potencia. Se instaló un flujómetro y un nuevo reservorio. El Datalogger fue instalado en la plataforma solar y, para el traspaso de los datos, a nivel informático, se instaló en las PC el programa Device Configuration Utility. Allí se verificó el funcionamiento y adquisición de medidas de irradiancia, la componente UV así como el flujo de recirculación de agua. Todo esto fue realizado en el Laboratorio de Energía Solar en Salto.

En los ensayos tanto a escala de laboratorio como piloto, a partir de las muestras analizadas, se construyeron curvas de degradación (ver Figura 4, Anexos) y se determinó el porcentaje de degradación para cada compuesto (Tabla 8). Los porcentajes de degradación mediante fotólisis a escala de laboratorio y piloto fueron variables entre los compuestos. Se constató un mayor nivel de degradación al emplear fotocátalisis heterogénea respecto a fotólisis, tanto a escala de laboratorio como utilizando la plataforma CPC solar. Los porcentajes de degradación utilizando fotólisis estuvieron entre 58-89% a escala de laboratorio y entre 27-76% a escala piloto. Mientras, a nivel de fotocátalisis la degradación estuvo entre 78-99% a nivel laboratorio y entre 77-94% a escala piloto. Es importante considerar que a escala piloto se trabaja con los formulados comerciales, por lo que la cantidad de carbono orgánico total es mayor y por ende es esperable que los resultados sean menores que cuando se trabaja con los activos de alta pureza. Estos resultados confirman la fotocátalisis heterogénea como una herramienta eficaz para la disposición final de formulados. Sin embargo, se debe diseñar una estrategia para recuperar el catalizador una vez finalizado el experimento.

Camas biológicas

Una vez instaladas las camas biológicas, se tomaron muestras a lo largo de todo el experimento que fueron analizadas y se construyeron curvas de disipación para cada pesticida. Un resumen de los resultados de degradación de los cuatro pesticidas en los experimentos realizados se presenta en la Figura 9, Anexos. Los porcentajes de degradación estuvieron entre 93-96 % durante el periodo de evaluación (56 días). En particular, para haloxifop metilo se evidenció una mayor velocidad de degradación, no encontrándose restos de este compuesto por encima del LOQ a partir de los 14 días de instaladas las camas. A los 7 días pos-aplicación, se evidencia un 93% de degradación. En general, se observó una disminución gradual y continua de la concentración para todos los pesticidas. En particular, la disipación de clorpirifos se describió mediante una cinética de primer orden con buen ajuste. En el caso de imidacloprid se observó que la degradación se da abruptamente entre los días 42 y 56 de muestreo. Esto puede sugerir un proceso de adaptación por parte de la microbiota nativa para activar su sistema de detoxificación.

Análisis de productos de transformación en los procesos evaluados

Se monitoreó la presencia de productos de transformación y se determinó la presencia de clorpirifos-oxon mediante análisis dirigido por LC-QTRAP. Además, trabajando con un LC-QTOF determinó la presencia de clorpirifos metilo. Estas determinaciones han sido exploratorias, con el fin de evaluar la posibilidad de establecer la ruta de degradación de los compuestos. Se deberá profundizar en este abordaje.

Análisis costo-beneficio

El análisis costo-beneficio de las tecnologías de remediación estudiadas durante el proyecto se realizó considerando la eficiencia de degradación, los tiempos de tratamiento, los requerimientos operativos, los costos de implementación y operación y su viabilidad de aplicación.

Desde el punto de vista de la eficiencia, la ozonólisis mostró una capacidad significativa de degradación para los pesticidas evaluados, alcanzándose porcentajes de degradación entre 50 y 97% en 20 minutos de tratamiento, dependiendo del compuesto. Para moléculas más estables, como el tebuconazol e imidacloprid, fue necesario incrementar el tiempo de exposición hasta 45-60 minutos, logrando degradaciones del orden de 70-89%. En términos de costos, la ozonólisis presenta costos operativos moderados a altos, asociados principalmente al consumo de energía del ozonificador, al mantenimiento del equipo, especialmente la fragilidad de los reactores por ser de vidrio y la necesidad de sistemas de seguridad para la manipulación del oxidante (campana de extracción y máscara con filtro para O₃). Sin embargo, el corto tiempo de tratamiento constituye una ventaja relevante, que permitiría procesar volúmenes relativamente grandes en períodos reducidos. El beneficio ambiental es elevado, ya que el ozono no genera residuos persistentes, aunque la eficiencia disminuye al trabajar con formulados comerciales, debido a la competencia de los excipientes con el principio activo.

Los procesos de fotólisis mostraron eficiencias variables, evidenciando pérdida al escalar el sistema y al trabajar con formulados comerciales. En contraste, la fotocatalisis heterogénea presentó los mejores resultados globales. Desde el punto de vista económico, la fotocatalisis presenta costos de inversión inicial moderados a altos, asociados a la construcción de la plataforma conteniendo los reactores, material catalítico. No obstante, cuando se utiliza radiación solar (plataforma CPC), los costos energéticos operativos se reducen significativamente en comparación con el uso de lámparas emisoras. El principal aspecto a considerar es la necesidad de recuperación y reutilización del catalizador, que puede incrementar los costos operativos si no se diseña una estrategia adecuada. En términos de beneficio, incluso trabajando con formulados comerciales, posiciona la fotocatalisis como una tecnología altamente competitiva, especialmente para aplicaciones a mediana y gran escala.

Las camas biológicas presentaron los mayores porcentajes de degradación global, alcanzando valores entre 93 y 96% en un período de 56 días. Para algunos compuestos, como haloxifop-metil, la degradación fue particularmente rápida. Desde el punto de vista de costos, esta metodología se caracteriza por tener bajos costos de implementación, mínimos requerimientos energéticos y operación sencilla, basada en materiales disponibles localmente. El principal limitante de esta tecnología es el tiempo de tratamiento, considerablemente mayor que en las tecnologías químicas, y la necesidad de espacio físico según volúmenes a tratar. Sin embargo, el alto nivel de remoción, junto con la ausencia de insumos químicos y el bajo impacto ambiental, genera un beneficio ambiental y económico muy favorable.

Conclusiones y recomendaciones

Los resultados antes descriptos demuestran que las herramientas tecnológicas evaluados favorecen una agricultura más sostenible, al permitir una gestión ambientalmente segura de pesticidas obsoletos o no utilizados. La reducción eficiente de residuos de pesticidas y su correcta disposición final contribuyen a disminuir los riesgos para la salud humana, particularmente en trabajadores rurales y poblaciones expuestas a contaminantes. El desarrollo y validación de tecnologías innovadoras y adaptables al contexto nacional, fortalecen las capacidades tecnológicas locales y promueven soluciones basadas en innovación ambiental. Todos estos aspectos contribuyen de manera significativa al cumplimiento de los ODS 2030.

El proyecto promueve una gestión responsable de productos químicos, al proponer alternativas seguras para la disposición final de pesticidas, minimizando la generación de residuos peligrosos y su liberación al ambiente. Además, la utilización de energías renovables, particularmente energía solar, en procesos fotocatalíticos contribuye a la mitigación del impacto climático mediante la reducción del consumo energético y de las emisiones asociadas a los tratamientos convencionales.

Se recomienda implementar estrategias integradas de remediación, combinando procesos de oxidación avanzada como etapa de pre-tratamiento y el uso de camas biológicas como fase final de estabilización y disposición ambientalmente segura. Asimismo, resulta prioritario promover la fotocatalisis solar en contextos con adecuada disponibilidad de radiación, junto con la optimización de los sistemas de recuperación y reutilización del catalizador para reducir costos operativos y mejorar la sostenibilidad del proceso. La ozonólisis se propone como una tecnología complementaria, ajustando los tiempos de exposición según la estructura química y la concentración de cada pesticida.

Finalmente, se destaca la necesidad de profundizar los estudios sobre la formación y el destino de los productos de degradación, evaluar el escalado industrial de las tecnologías más promisorias incorporando análisis de ciclo de vida y evaluaciones económicas, y fortalecer la articulación con organismos regulatorios y tomadores de decisión para integrar estas tecnologías en políticas públicas que promuevan una gestión ambientalmente segura de pesticidas.

Productos derivados del proyecto

Tipo de producto	Título	Autores	Identificadores	URI en repositorio de Silo	Estado
Tesis de grado/monografías	Aplicación de biorremediación para la eliminación de formulados orgánicos de uso agrícola ganaderos obsoletos.	Martin de los Santos			En proceso
Artículo científico	Ozonolysis-based treatment of obsolete organic formulations used in agriculture production	Lucrecia Dutrenit, Maytena Pereira, Lucas Archondo, Verónica Cesio, Horacio Heinzen, Andrea de León, Natalia Besil			En proceso
Otro	Chemical remediation: strategies using advanced oxidation processes	Natalia Besil			Finalizado
Póster	Procesos de oxidación avanzada como estrategia para la eliminación de pesticidas obsoletos: imidacloprid como caso de estudio	Maytena Pereira, Lucas Archondo, Juan Rodríguez, Verónica Cesio, Horacio Heinzen,		https://hdl.handle.net/20.500.12008/53010	Finalizado

Tipo de producto	Título	Autores	Identificadores	URI en repositorio de Silo	Estado
		Andrea de León, Natalia Besil			

Referencias bibliográficas

Besil, N. (2020). Tratamiento de vertidos citrícolas utilizando lechos biológicos. IV Taller Latinoamericano de Lechos Biológicos modalidad virtual.

- Besil, N., De León, A., Rezende, S., Cesio, V., Heinzen, H. (2018). Effluent remediation: study of photocatalytic degradation of 4 pesticides usually contained in citrus packing house effluents. 1st Latin American & Caribbean Young Water Professionals Conference. Santiago de Querétaro, Mexico.

- Cabrera-Reina, A., Martínez-Pierna, A.B., Bertakis, Y., Xekoukoulotakis, N.P., Agüera, A., Sánchez Pérez, J.A. (2019). TiO₂ photocatalysis under natural solar radiation for the degradation of the carbapenem antibiotics imipenem and meropenem in aqueous solutions at pilot plant scale. *Water Research* 166, 115037.

- Carbajo J, Jiménez M, Miralles S, Malato S, Faraldos M, Bahamonde A. Study of application of titania catalysts on solar photocatalysis: Influence of type of pollutants and water matrices. *Chemical Engineering Journal* 291 (2016) 64–73.

- Castillo, M. del P., Torstensson, L., Stenström, Xf, & M, J. (2008). Biobeds for Environmental Protection from Pesticide Use & #8722; A Review. *J. Agric. Food Chem.*, 56(15), 6206–6219. http://pubs3.acs.org/acs/journals/doi/lookup?in_doi=10.1021/jf800844x

- Carrega, E., & Enrich, N. (2014). Guía de Buenas Prácticas Agrícolas para la producción de frutas y hortalizas frescas en Uruguay. Montevideo, Uruguay: Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca.

- De León, M.A., Rodríguez, M., Marchetti, S.G., Sapag, K., Faccio, R., Sergio, M., Bussi, J. (2017). Raw montmorillonite modified with iron for photo-Fenton processes: influence of iron content on textural, structural and catalytic properties. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 4742–4750.

- De León, M.A., Sergio, M., Bussi, B., Ortiz de la Plata, G.B., Alfano O. (2019). Heterogeneous photo-Fenton process using iron-modified regional clays as catalysts: photonic and quantum efficiencies. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 12720–12730.

- De León, M.A., Sergio, M., Bussi, J., Ortiz de la Plata, G.B., Cassano, A., Alfano O. (2015). Application of a montmorillonite clay modified with iron in photo-Fenton process. Comparison with goethite and nZVI. *Environmental Science Pollution Research* 22 864–869.

- Domènech X., Jardim W.F., Litter M.I. Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes. En: Blesa M.A. (Ed.) para CYTED. Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas. Gráfica 12 y 50, La Plata, 2001.

- Fenoll, J., Garrido, I., Flores, P., Hellín, P., Vela, N., Navarro, G., García-García, J., Navarro, S. (2019). Implementation of a new modular facility to detoxify agro-wastewater polluted with neonicotinoid insecticides in farms by solar photocatalysis. *Energy* 175, 722–729.

- Fernández-Castro, P., Vallejo, M., San Román, M. F., & Ortiz, I. (2015). Insight on the fundamentals of advanced oxidation processes. Role and review of the determination methods of reactive oxygen species. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90(5), 796–820. doi:10.1002/jctb.4634

- Guo, Q., Zhou, C., Ma, Z., & Yang, X. (2019). Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Advanced Materials*, 1901997. doi:10.1002/adma.201901997

- He, Y., Sutton, N.B., Rijnaarts, H.H.H., Langenhoff, A.A.M. (2016). Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO₂ photocatalysis under simulated solar irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* 182 (2016) 132–141.

- Karanasios, E., Tsiropoulos, N. G., Karpouzas, D. G., & Menkissoglu-Spiroudi, U. (2010). Novel biomixtures based on

local Mediterranean lignocellulosic materials: Evaluation for use in biobed systems. *Chemosphere*, 80(8), 914–921. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.003>

- King, J.F., Szczuka A., Zhang, Z., Mitch, W.A. (2020). Efficacy of ozone for removal of pesticides, metals and indicator virus from reverse osmosis concentrates generated during potable reuse of municipal wastewaters. *Water Research*, 176, 115744.
- Koltsakidou, A., Antonopoulou, M., Evgenidou, E., Konstantinou, I., Lambropoulou, D.A. (2017). Cytarabine degradation by simulated solar assisted photocatalysis using TiO₂. *Chemical Engineering Journal* 316 (2017) 823–831.
- Mahlalela, L.C. Casado C., Marugán, J., Septien, S., Ndlovu, T., Dlamini, L.N. (2021). Coupling biological and photocatalytic treatment of atrazine and tebuthiuron in aqueous solution. *Journal of Water Process Engineering*, 40, 101918.
- Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Aguera, A., Llorca, M., Sánchez Peñalver, J. A., & Malato, S. (2017). Combination of nanofiltration and ozonation for the remediation of real municipal wastewater effluents: Acute and chronic toxicity assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 442–451. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.013>.
- Mukherjee, I, Mittal, A. (2005). Bioremediation of endosulfan using *Aspergillus terreus* and *Cladosporium oxysporum*. *Bull Environ Contam Toxicol*, 75, 1034–40.
- Müller, T. S., Sun, Z., Kumar, G., Itoh, K., & Murabayashi, M. (1998). The combination of photocatalysis and ozonolysis as a new approach for cleaning 2,4-dichlorophenoxyacetic acid polluted water. *Chemosphere*, 36(9), 2043–2055. doi:10.1016/s0045-6535(97)10089-3
- Murray, R. W. (1968). Mechanism of ozonolysis. *Accounts of Chemical Research*, 1(10), 313–320. doi:10.1021/ar50010a004
- Nair RG, Bharadwaj PJ, Samdarshi SK, (2015) Design improvement and performance evaluation of solar photocatalytic reactor for industrial effluent treatment *Ecotoxicol. Environ. Saf.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.07.036>.
- Paumo, H.K., Dalhatou, S., Bahadur, I. (2021). TiO₂ assisted photocatalysts for degradation of emerging organic pollutants in water and wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, 331, 115458.
- Resolución N° 104/016 de DGSA: Prohíbase la importación, registro y renovación de los productos fitosanitarios a base de Atrazina.
- Rezende, S., Cesio, MV., Archondo, L., Russi, C., Martínez, P., Rivero, A., Hladki, R., Heinzen H, Besil, N. (2021) Pilot study of biobeds application for the remediation of citrus agro-industrial wastewaters, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, DOI: 10.1080/03067319.2021.2014825
- Rezende, S., Besil, N., Archondo, L., Heinzen, H., Cesio, MV. Multiresidue analysis of basic, neutral, and acidic pesticides in biobeds' biomixture. *MethodsX*. 2022 Apr 14;9:101697. doi: 10.1016/j.mex.2022.101697. PMID: 35518919; PMCID: PMC9061629.
- Rezende, S., Archondo, L., Besil, N., Rivero, A., Niell, S., Hladki, R., . . . Cesio, M. V. (2025). Laboratory and Field Studies on Bioremediation of Point-source Contamination in Horticultural Crops Using Biobeds. *ACS Omega*, 10, 13465–13476. <https://doi.org/doi.org/10.1021/acsomega.4c11685>
- Rivero, A., Niell, S., Cerdeiras, M. P., Heinzen, H., & Cesio, M. V. (2016). Development of analytical methodologies to assess recalcitrant pesticide bioremediation in biobeds at laboratory scale. *Talanta*, 153, 17–22.
- Rivero, A., Niell, S., Cesio, V., Cerdeiras, M. P., & Heinzen, H. (2012). Analytical methodology for the study of endosulfan bioremediation under controlled conditions with white rot fungi. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 907, 168–172.
- Rodríguez, M., Bussi, J., De León, M.A. (2021). Application of pillared raw clay-base catalysts and natural solar radiation for water decontamination by the photo-Fenton process. *Separation and Purification Technology*, 259, 118167.
- Rokbani, O., Fattouch, S., Chakir, A., & Roth, E. (2019). Heterogeneous oxidation of two triazole pesticides (diniconazole and tebuconazole) by OH-radicals and ozone. *Science of The Total Environment*, 694, 133745. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133745>
- Sofiyanita, Z.O. (2018). Fenthion Compound Degradation in the Pesticide Bayleton 500 ec in Sonolysis, Ozonolysis and Sonozolysis with Addition of TiO₂-anatase. *EKSAKTA*, 19(2), 70–79.
- Uqab, B., Mudasir, S., & Nazir, R. (2016). Review on Bioremediation of Pesticides. *March*. <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000343>.

