

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE COSTA RICA
ESCUELA DE QUÍMICA
CARRERA DE INGENIERÍA AMBIENTAL

Proyecto Final de Graduación para optar por el grado de Licenciatura en Ingeniería Ambiental

“Aplicación de pulsaciones eléctricas y biocarbón en la degradación de mancozeb”

Karolina Moya Cerda

CARTAGO, junio, 2020

TEC | Tecnológico de Costa Rica
Ingeniería Ambiental

“Aplicación de pulsaciones eléctricas y biocarbón en la degradación de mancozeb”

Informe presentado a la Escuela de Química del Instituto Tecnológico de Costa Rica como requisito parcial para optar por el título de Ingeniero Ambiental con el grado de licenciatura.

Miembros del tribunal

Dr. Ricardo Starbird Pérez
Director

Dr. Federico Masís Meléndez
Lector 1

M.G.A. Aura Ledezma Espinoza
Lector 2

M.Sc. Diana Zambrano Piamba
Coordinador COTRAFIG

M.G.A. Ricardo Coy Herrera
Director Escuela de Química

M.Sc. Ana Lorena Arias Zúñiga
Coordinadora Carrera de Ingeniería Ambiental

DEDICATORIA

*A mi abuelito Alberto, nada me hubiese gustado más que tenerte aquí para compartir mi
felicidad.*

AGRADECIMIENTOS

A mis papás, quiénes siempre han creído en mí, por permitirme vivir la experiencia de la universidad al máximo y darme su apoyo incondicional.

A Kenneth, por ser un pilar fundamental para mí durante la carrera, por cuidarme y ser la luz que me alegra los días.

A mi profesor tutor, Ricardo Starbird, porque sin él nada de esto hubiese sido posible. Gracias por ser una gran guía, por no rendirse conmigo y siempre estar ahí para mí. También al profesor Federico Masís, por ayudarme tanto en las primeras etapas del proyecto y por darme acceso a todo lo necesario para que mi tesis fuera un éxito. Y gracias especiales a la profe Aura Ledezma, por su acompañamiento durante la elaboración del proyecto.

A mis preciados amigos de la carrera sin quiénes no habría podido llegar hasta acá. Stephanny, mi mejor amiga, mi confidente y mi sol liberiano. Juan Ca, mi hermano de otra madre. Jhonny, un amigo incondicional. Gabriel, el mejor ejemplo de dedicación y trabajo duro. Abigail, quién llegó a nosotros en el momento indicado. Stephanie y Ericka, el dúo dinámico más increíble. Walter, quien desde el principio ha sido mi guía. Y María, que ha sido súper importante en esta última etapa.

A mi mejor amiga Priscilla, quién a lo largo de la carrera ha estado conmigo, dándome su apoyo y su amistad. Gracias por ser tan buena y por ilustrar el esquema de la configuración de la columna.

A Karla Ramírez, por ayudarme tanto en el laboratorio y enseñarme a usar el equipo correctamente.

Al personal del Centro de Investigación y de Servicios Químicos y Microbiológicos (CEQIATEC) por siempre estar dispuestos a ayudarme con los análisis de las muestras.

Al Programa Institucional de Investigación en Materiales Avanzados por todo su apoyo en la elaboración del proyecto.

A todos los profes de la carrera quiénes me han dado su apoyo, me han motivado y me han enseñado todo lo que sé para ser una gran profesional.

A la Unidad de Gestión Ambiental y Seguridad Laboral (GASEL), especialmente a Raquel, por ser una parte importante en mi formación como ingeniera ambiental.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	9
2. OBJETIVOS	12
2.1. OBJETIVO GENERAL	12
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3. REVISIÓN DE LITERATURA	13
3.1. PLAGUICIDAS COMO CONTAMINANTES EMERGENTES	13
3.2. MANCOZEB	14
3.3. ÁCIDO ETILENDIAMINOTETRAACÉTICO (EDTA)	14
3.4. BIOCARBÓN	16
3.5. DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES POR TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS ..	19
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	22
4.1. MATERIALES.....	22
4.2. PREPARACIÓN DEL BIOCARBÓN	22
4.3. PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES DE MANCOZEB	23
4.4. CONFIGURACIÓN DE LA COLUMNA	23
4.5. ENSAYO DE RETENCIÓN.....	25
4.6. DEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA BAJO CONDICIONES GALVANOSTÁTICAS	25
4.6.1. ENSAYO ESTÁTICO	25
4.6.2. ENSAYO DINÁMICO.....	26
4.7. MÉTODO DE ANÁLISIS	26
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	27
5.1. ENSAYO DE RETENCIÓN.....	27
5.2. ENSAYO ESTÁTICO	28
5.3. ENSAYO DINÁMICO.....	32
6. CONCLUSIONES.....	35
7. RECOMENDACIONES.....	36
8. REFERENCIAS.....	37
9. ANEXOS.....	46
10. APÉNDICES	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Uso de plaguicidas por hectárea de cultivo.	9
Figura 2. Estructura del mancozeb (elaboración propia).	10
Figura 3. Estructura del ácido etilendiaminotetraacético (elaboración propia).	15
Figura 4. Partes que conforman el Carbotec.	18
Figura 5. Esquema de la configuración de la columna (elaboración propia).	24
Figura 6. Concentración (μM) inicial y final de la disolución de mancozeb en el ensayo de retención. Recuadro: absorbancia UV del mancozeb en función de la concentración.	27
Figura 7. a) Ciclovoltimetría del mancozeb en condiciones estáticas y b) su espectro de absorbancia. ..	28
Figura 8. Carga acumulada aplicada (mC cm^{-2}) en función del número de ciclos para la disolución de mancozeb en condiciones estáticas.	29
Figura 9. Absorbancia (UA) en función de la carga acumulada (mC cm^{-2}) para las disoluciones de mancozeb (línea sólida) y EDTA (barras).	29
Figura 10. Ciclovoltimetría del EDTA en condiciones estáticas.	30
Figura 11. Carga aplicada (mC cm^{-2}) en función del número de ciclos para la disolución de EDTA.	30
Figura 12. Espectro de absorbancia UV-Vis de la disolución de mancozeb $100 \mu\text{M}$ (línea negra continua), EDTA (3%) (línea gris continua) y EDTA después de 600 ciclos (línea punteada azul).	31
Figura 13. Espectroscopía de impedancia electroquímica en el ensayo estático (cuadros), así como EIS previa (círculos) y posterior (triángulos) al experimento de degradación en el ensayo dinámico.	34
Figura 14. Estructura química del aminoácido glicina (elaboración propia).	46
Figura 15. Caracterización inicial del biocarbón en tiempo 0.	46
Figura 16. Posible mecanismo de degradación fotocatalítica del EDTA. *Productos identificados. Otros productos detectados: amonio y formaldehído.	47
Figura 17. Espectro de absorbancia para diferentes composiciones de glicina (líneas sólidas) y glicil-glicina (líneas punteadas) en $0,0005 \text{ mol kg}^{-1}$ cloranfenicol.	47

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Rango de proporción relativa de los cuatro componentes principales del biocarbón (porcentaje en peso) que se encuentran comúnmente en una variedad de materias primas y condiciones de pirolización.	16
Tabla 2. Características físicas del biocarbón de bambú producido por el Carbotec.	18
Tabla 3. Distribución de tamaño de las partículas del biocarbón.	22
Tabla 4. Absorción de las muestras de mancozeb y EDTA para el ensayo dinámico.	33
Tabla 5. Clasificación de bacterias anaerobias que degradan aminoácidos.	48

RESUMEN

El uso de plaguicidas por hectárea en Costa Rica es de los más altos en el mundo. Este uso intensivo de los plaguicidas representa un problema debido a los efectos secundarios que pueden sufrir los seres humanos como consecuencia a la alta exposición. El mancozeb es el plaguicida más utilizado en el país, el cual tiene efectos dañinos en las personas como el crecimiento de tumores, efectos disruptivos en el sistema endocrino y la acumulación de metales en las células. Por ello, es de gran interés la remoción de estos compuestos de los cuerpos de agua. Este estudio pretende establecer una metodología de remediación de mancozeb utilizando procesos de electrooxidación con electrodos de grafito en una columna de biocarbón. La columna de 1,4 cm de diámetro y 26 cm de largo se empacó con biocarbón y arena. Se realizaron 3 ensayos en la columna: a) retención, b) degradación electroquímica en condiciones estáticas y c) degradación electroquímica en condiciones dinámicas con un tiempo de retención hidráulico de 2,85 s y un flujo de 0,35 mL/s. En el ensayo de retención se obtuvo una reducción de la concentración del mancozeb de más de un 50%. En los ensayos de degradación electroquímica se evidenció no sólo la degradación del mancozeb, sino también la degradación del ácido etilendiaminotetraacético presente en la disolución. Se concluyó que se puede lograr la degradación electroquímica realizada en conjunto con el biocarbón, el cual resultó ser un tratamiento complejo en el que interactúan distintos procesos cinéticos. La metodología mostró ser de amplio espectro al evidenciar la degradación de las moléculas orgánicas cargadas presentes en la disolución.

Palabras Clave: Mancozeb, biocarbón, ácido etilendiaminotetraacético, electrooxidación, electrodos de grafito, tratamiento de aguas residuales.

ABSTRACT

The use of pesticides per hectare in Costa Rica is one of the largest in the world. The intensive use of pesticides it's a problem due to the side effects on human beings as a consequence of high exposure. Mancozeb is the most widely used pesticide in the country, which has harmful effects on people such as growth of tumors, disruptive effects on the endocrine system and the accumulation of metals in cells. Therefore, the removal of these compounds from water bodies is of great interest from the environmental and health point of view. This study aims to establish a mancozeb remediation methodology using an electro-oxidation process on a biochar column connected by graphite electrodes. The 1.4 cm diameter and 26 cm long column was packed with biochar and sand. Three tests were carried out on the column: a) retention, b) electrochemical degradation under static conditions and c) electrochemical degradation under dynamic conditions with a hydraulic retention time of 2.85 s and a flow of 0.35 mL/s. In the retention test, a reduction in the concentration of mancozeb of more than 50% was obtained. Electrochemical degradation tests showed not only the degradation of mancozeb, but also the degradation of ethylenediaminetetraacetic acid present in the solution. It was concluded that the electrochemical degradation carried out together with biochar was achieved, which resulted in a complex treatment where different processes have been detected. The methodology turned out to be wide-reaching by showing the ability to degrade charged organic molecules present in the solution.

Key Words: Mancozeb, biochar, ethylenediaminetetraacetic acid, electrooxidation, graphite electrode, wastewater treatment.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de plaguicidas por hectárea en el país (Figura 1) es de los más altos en el mundo, superando incluso a China [1]. Según el Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas de la Universidad Nacional (IRET-UNA), Costa Rica en los últimos años ha importado más de 13 millones de kg de plaguicidas por año; lo que representa un uso promedio de 18,2 kg de plaguicidas por hectárea [2]. Como la producción de plaguicidas e ingredientes activos en el país es mínima, se asume que el consumo anual es equivalente al monto que se importa anualmente [3].

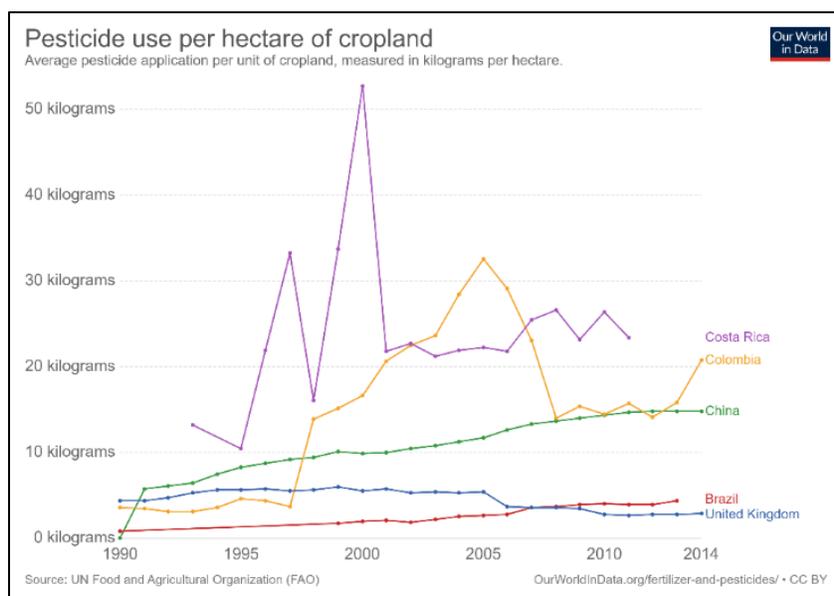


Figura 1. Uso de plaguicidas por hectárea de cultivo.

Tomado de: [1]

En Costa Rica, el 90,1% de las fincas del país aplican plaguicidas en sus suelos [4]. En cuanto al manejo de los mismos, no siempre se siguen las mejores prácticas ya que se dan aplicaciones innecesarias, utilización de sobredosis, aplicación en condiciones climáticas inadecuadas, desecho inadecuado de envases y sobrantes de plaguicidas, entre otras [5]. Este uso intensivo y extensivo de los plaguicidas genera preocupación sobre los efectos secundarios que estos compuestos puedan tener sobre los organismos no-objetivo (como los humanos), ya que se ha estimado que menos de 0,1% de los plaguicidas aplicados a cultivos alcanza su objetivo principal, el resto ingresa al ambiente [6]. Especialmente, en un país tropical como Costa Rica, donde la precipitación promueve la escorrentía de los plaguicidas desde los cultivos hacia los ríos [7].

Los efectos del uso desmedido de los plaguicidas en Costa Rica, han sido evidenciados en diversas ocasiones. Según el Ministerio de Salud, a finales de los años 70 alrededor de 1500 trabajadores de las bananeras sufrieron esterilidad por la exposición al nematocida dibromocloropropano; mientras que en los años 80, se encontraron concentraciones de diclorodifeniltricloetano y sus metabolitos en la leche materna de varias mujeres a lo largo del país [8]. También se encontraron restos de plaguicidas organoclorados acumulados en el tejido de los lagartos del río Grande de Tárcoles, lo que indica la presencia de estos químicos en los sedimentos del río y otra biota asociada [9]. Así mismo, Humbert [3] indica que más del 75% de la ecotoxicidad acuática en el país es causada por 5 plaguicidas: diazinón, clorotalonil, terbutilazina, etoprofos y mancozeb.

El mancozeb es un fungicida perteneciente a la familia de los ditiocarbamatos utilizado ampliamente en cultivos de frutas, vegetales y plantas ornamentales [10]. En la Figura 2 se presenta su estructura. Este fungicida representa un 30% de los plaguicidas en el país, siendo el más común [3]. Debido a su extendido uso, se han realizado diversos estudios sobre sus efectos en las personas y el medio ambiente, entre los que se menciona el riesgo de crecimiento de tumores en distintos órganos [11], efectos disruptivos en el sistema endocrino [12] y acumulación de metales en las células humanas [13], entre otros. Las investigaciones ambientales se han enfocado principalmente en su degradación a tiourea de etileno (ETU), un producto de transformación que al presentar una mayor solubilidad en agua, se considera más tóxico que el propio mancozeb [14].

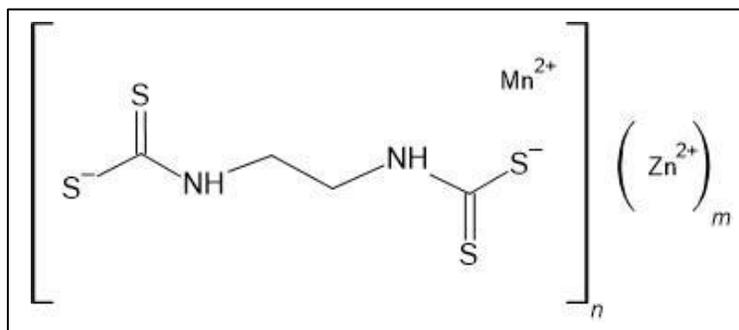


Figura 2. Estructura del mancozeb (elaboración propia).

Durante el 2007, en el país se encontraron restos de mancozeb en la orina de los niños que vivían cerca de las plantaciones bananeras que aplicaban el fungicida de forma aérea; así como niveles más altos de manganeso (Mn) en la sangre y cabello de las madres [14]. Mora [15] demuestra

cómo la exposición prenatal al mancozeb y al Mn excesivo durante las irrigaciones aéreas genera un desarrollo socio-emocional deficiente en niños de 1 año y habilidades cognitivas pobres específicamente en las niñas. Por otra parte, en materia ambiental, se encontraron altas concentraciones de Mn y bajas de ETU en el suelo, pero altas concentraciones de ETU y bajas de Mn en el agua superficial y subterránea en las zonas irrigadas [14].

Debido a las razones mencionadas previamente, se ha puesto especial énfasis en la remoción de plaguicidas que entran a los cuerpos de agua. En los últimos años, el uso de técnicas electroquímicas para tratar distintos contaminantes ha ido en aumento, como la electrooxidación [16], electro-coagulación [16], [17], electro-Fenton [18], entre otras, debido a su gran número de ventajas frente a otros tratamientos, como su alta sensibilidad, exactitud y precisión [19]; así como su alta eficiencia energética y fácil operación [20]. En este estudio se pretende evaluar la degradación del fungicida mancozeb por electrooxidación, utilizando pulsaciones eléctricas en una columna de biocarbón.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Establecer la metodología de remediación de mancozeb utilizando pulsaciones eléctricas en columnas de biocarbón con flujo continuo.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Analizar el efecto del tratamiento por pulsaciones eléctricas en la degradación de mancozeb.

Evaluar el proceso de la cinética de degradación del mancozeb utilizando biocarbón y pulsaciones eléctricas.

3. REVISIÓN DE LITERATURA

3.1. PLAGUICIDAS COMO CONTAMINANTES EMERGENTES

Los plaguicidas se utilizan en la agricultura para prevenir o controlar plagas, enfermedades, hierbas y otros patógenos que afecten los cultivos, con el objetivo de reducir o eliminar al máximo las pérdidas de producto y mantener un nivel de calidad alto. Los plaguicidas pueden ser clasificados según su población meta, su modo o período de acción, o por su composición química [6], [21].

A pesar de su popularidad y uso extensivo, los riesgos a la salud a los que los agricultores se ven expuestos al mezclar y aplicar los plaguicidas a los cultivos; además del riesgo a que los residuos lleguen a la comida y al agua potable ha generado una gran preocupación en las poblaciones [21]. La movilidad de los plaguicidas en el suelo y, por tanto, su biodisponibilidad y transferencia a otras matrices ambientales (atmósfera, cuerpos de agua), depende de los mecanismos y cinéticas de su absorción y desorción de las partículas del suelo [6].

Se ha demostrado que las sustancias químicas aplicadas al suelo pueden llegar a ser transportadas rápidamente al agua subterránea [5], [6]. La razón y magnitud del transporte parece ser influenciado por factores múltiples: las propiedades del plaguicida, propiedades del suelo (estructura, materia orgánica, contenido de arcillas, óxidos de hierro, entre otras), procesos hidrológicos del suelo y administración del plaguicida (como los tiempos de aplicación). El flujo preferencial también constituye un proceso de contaminación potencial del agua, especialmente porque los plaguicidas tienen picos de concentración en estos flujos [6].

La alta exposición a plaguicidas puede dañar la vida humana, así como interrumpir las funciones de distintos órganos en el cuerpo, incluyendo el sistema nervioso, endocrino, inmunológico, reproductivo, renal, cardiovascular y respiratorio [6], [22]. Entre las enfermedades crónicas que han sido relacionadas con la exposición a plaguicidas se pueden mencionar diferentes tipos de cáncer, diabetes, desordenes neurodegenerativos como Parkinson, Alzheimer, defectos de nacimiento y desordenes reproductivos. La característica principal de las enfermedades crónicas es una perturbación en la homeostasis celular, que puede ser introducida por la función principal de los plaguicidas la cual puede consistir en perturbación de las rutas iónicas, enzimas, receptores, entre otros [22].

3.2. MANCOZEB

El mancozeb es un fungicida metalo-bis-ditiocarbamato que actúa como biocida al inhibir la germinación de esporas, afectando el metabolismo lípido, respiratorio y la producción de adenosín trifosfato (ATP) [23]. Al ser un compuesto con una baja solubilidad en agua, se debe disolver en una disolución de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) de al menos 3% cuando se utilice en estudios científicos. El mancozeb es rápidamente degradado, tanto en el suelo como en el agua, a tiourea de etileno (ETU); el cual es su principal producto de degradación formado bajo condiciones de alta humedad y temperatura. El ETU tiene significancia ambiental porque se ha reportado como un mutágeno, teratógeno, carcinógeno y como un compuesto antitiroideo [24], [25].

Se han realizado diversos estudios sobre los impactos ambientales y en humanos que han sufrido una alta exposición a este fungicida. Entre ellos se puede mencionar el efecto tóxico en las células granulosas de mamíferos [25], descenso en la reproducción, tasas de incremento poblacional y tasas de alimentación de ciertas especies de pulgas marinas [26]. También se ha evidenciado que la alta exposición durante la maternidad, así como altas concentraciones de Mn durante el embarazo, pueden tener efectos adversos en el desarrollo neurológico de infantes [15] [14]. Otros de los impactos del mancozeb son la reducción de la tasa de sobrevivencia y reproductiva en invertebrados terrestres [27]; inhibición de la espermatogénesis e irrupción hormonal gonadal en ratas macho [12]; efecto tóxico en cultivos de cebolla [28]; acumulación de metales en células humanas del colon [13] y aumento en la incidencia de tumores en el sistema nervioso humano [29]; entre otros. Por otra parte, el ETU tiende a acumularse en los cuerpos de agua por lo que requiere de una fuerza externa para ser degradado [24].

3.3. ÁCIDO ETILENDIAMINOTETRAACÉTICO (EDTA)

El ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) (ver Figura 3) es un ácido tipo aminopolicarboxílico y un sólido incoloro soluble en agua. El EDTA es un agente quelante bastante común que se ha utilizado en aplicaciones industriales y domésticas. Es empleado en diversas industrias como la fotográfica, manufactura de textiles y de papel [30]. En la industria de químicos de limpieza su uso es amplio, pues las funciones que puede realizar en estas sustancias cubren un gran rango. Este ácido se ha utilizado para sustituir el uso de fosfatos en los detergentes y prevenir la precipitación de los metales en las mezclas [30], [31]. También lo utilizan para prevenir la turbidez del

detergente, la formación calina, estabilizar el cloro perborato, evitar la precipitación de detergentes líquidos durante su almacenamiento y la interacción de los abrillantadores ópticos con cobre [31].

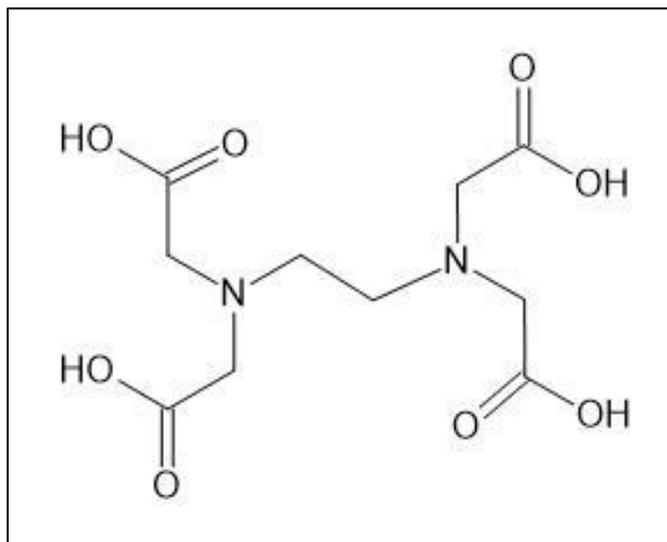


Figura 3. Estructura del ácido etilendiaminotetraacético (elaboración propia).

Por otra parte, el EDTA también es un importante descontaminante de reactores nucleares. Cuando los residuos radioactivos son tratados con EDTA se forman complejos metálicos radioactivos de gran fuerza y altamente móviles [32]. En el caso de la agricultura, su uso también se ha popularizado. Se utiliza en herbicidas, en fertilizantes para asegurar que los micronutrientes se mantengan solubles; incluso en la comida, para inhibir la oxidación enzimática (cuando los alimentos toman un color café) [31].

Por sí mismo, el EDTA es relativamente inofensivo para los seres humanos por su baja toxicidad, sin embargo, su habilidad para crear complejos metálicos puede tener efectos perjudiciales en el ambiente. Por ejemplo, su efecto en las aguas residuales puede dificultar la remoción de metales pesados por procesos convencionales de precipitación, al incrementar en gran medida la solubilidad de los iones metálicos [30]. También, su presencia en aguas residuales puede incrementar los niveles de plomo y zinc hasta en un 200% [32]; además de tener un impacto negativo en los tratamientos biológicos de las plantas de tratamiento al remover los metales esenciales disponibles para las bacterias [33].

En la actualidad, es de gran interés ambiental la degradación de este compuesto por diversas razones. Su degradación microbiana es relativamente pobre y toma lugar solamente bajo condiciones especiales, es decir, no es fácilmente biodegradable [30]. Se han encontrado concentraciones tanto en ríos y lagos [30], lo cual es alarmante ya que los procesos de potabilización del agua no son efectivos, debido a que tampoco se degrada por tratamientos con cloro o algún otro desinfectante [33]. Cuando comienza a degradarse, genera diversos compuestos recalcitrantes y se ha determinado que es un compuesto difícilmente retenido por los filtros de carbón [30], [33].

3.4. BIOCARBÓN

El biocarbón se define como el conjunto de los compuestos orgánicos de carbón sólidos, derivados de una biomasa pirolizada, proveniente de distintas fuentes en una atmósfera limitada o libre de oxígeno [34]. Generalmente son porosos, ricos en carbono y sus propiedades fisicoquímicas pueden variar enormemente según la fuente de materia orgánica seleccionada y los parámetros utilizados en el tratamiento de pirólisis [35]. La composición del biocarbón es altamente heterogénea, con componentes tanto estables como inestables [36]. En la Tabla 1 se presenta la relación relativa de los compuestos principales encontrados en los biocarbones, tomando en cuenta distintas materias primas y condiciones de pirolización.

Tabla 1. Rango de proporción relativa de los cuatro componentes principales del biocarbón (porcentaje en peso) que se encuentran comúnmente en una variedad de materias primas y condiciones de pirolización.

COMPONENTE	PROPORCIÓN (%)
Carbono fijado	50-90
Materia volátil	0-40
Contenido de humedad	1-15
Cenizas	0,5-5

Tomado de: [36]

El contenido de cenizas es de gran importancia para determinar la calidad del biocarbón. Este depende de la materia prima y el proceso utilizado, en su mayoría son sustancias minerales (arcilla, sílice, entre otros) [37]. Se han realizado estudios recientes que prueban la capacidad de los biocarbones de aceptar o donar cantidades considerables de electrones desde y hacia su entorno por medio de procesos abióticos o microbiológicos [35]. También se ha evidenciado que utilizar como materia prima una biomasa alta en contenido de ceniza produce biocarbones con capacidad de intercambio catiónico mayores [34].

El principal atractivo del biocarbón es su gran área superficial y su correspondiente superficie química, características que le permiten una gran capacidad de sorción de nutrientes, contaminantes y gases [35]. La materia prima seleccionada y las condiciones del proceso son los factores principales en la determinación de la distribución del tamaño de poro y, por lo tanto, también de su área superficial total [36]. La clasificación del tamaño de los poros en el biocarbón se hace en referencia al diámetro interno (DI), conociéndose como macroporos si $DI > 50$ nm, mesoporos si $2 \text{ nm} < DI < 50$ nm y microporos si $DI < 2$ nm [38].

En este estudio se utilizó el biocarbón de bambú producido por el Carbotec; un carbonizador portátil de bajo costo, diseñado y construido en el Tecnológico de Costa Rica en el año 2012, con una capacidad de $0,21 \text{ m}^3$. En la Figura 4 se presentan las partes del carbonizador. A continuación se presenta la metodología utilizada para la carbonización del bambú, según Pérez [37].

- a.* Se colocaron las piezas de bambú en forma vertical; no se pueden dejar espacios libres para la circulación de gases, por lo que se rellenan los espacios con trozos pequeños.
- b.* Se tapó el reactor, se colocó la campana encima y se colocó sobre la chimenea.
- c.* Se agregó leña bajo el barril a través de la puerta de la campana y se encendió.
- d.* Se colocó leña hasta que inició la etapa autosostenida, proceso en el que se genera la temperatura de pirolización.
- e.* Se colocó una última carga de leña cuando los gases que salen por la chimenea disminuyeron.
- f.* Cuando el sistema se enfrió, se retiró la campana y se trasladó el carbón hasta su lugar de almacenamiento.

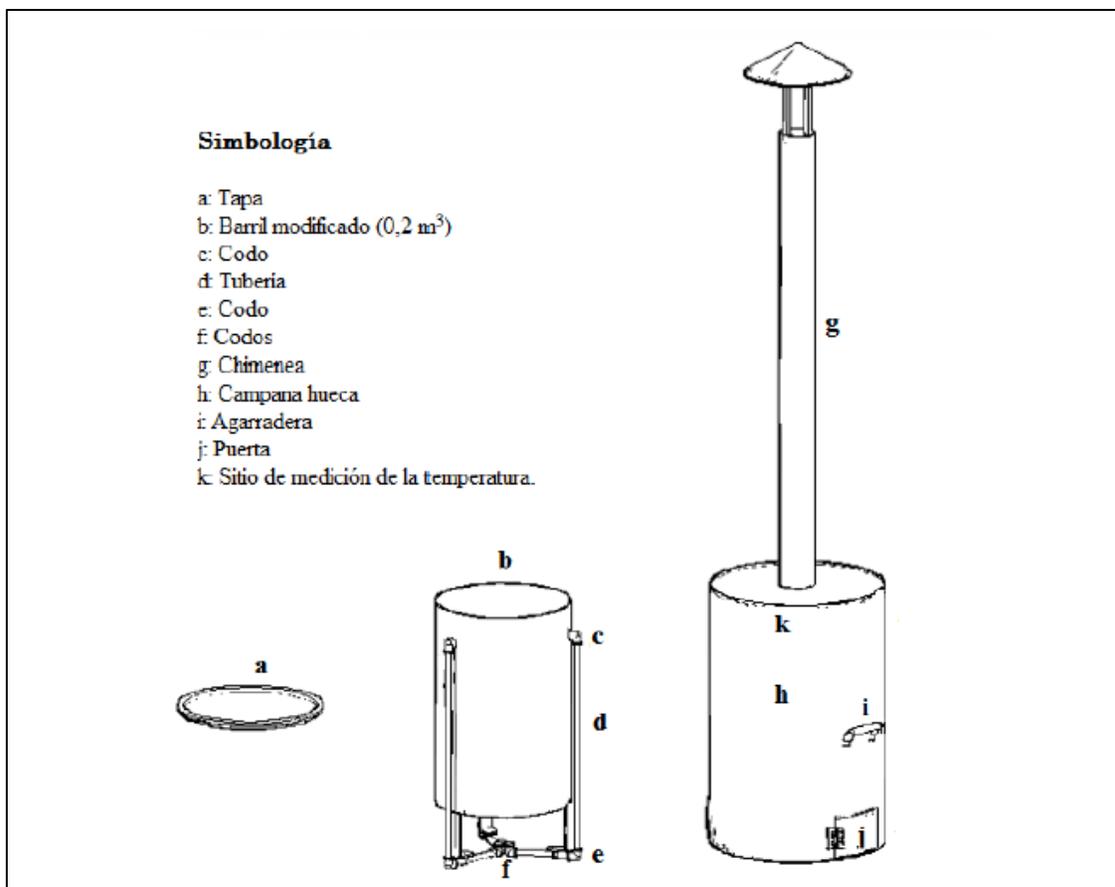


Figura 4. Partes que conforman el Carbotec.

Tomado de: [37]

En la Tabla 2 se presentan las características físicas del biocarbón de bambú producido por el Carbotec. El área superficial específica fue calculada utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET). El volumen de los poros se determinó por el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH), así como el diámetro promedio de los poros de la curva de desorción.

Tabla 2. Características físicas del biocarbón de bambú producido por el Carbotec.

ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (m ² g ⁻¹)	VOLUMEN DE LOS POROS (cm ³ g ⁻¹)	DIÁMETRO PROMEDIO DE LOS POROS (nm)
37,8	0,002	4,2

El biocarbón puede ser producido desde un nivel industrial hasta un nivel doméstico, lo que lo vuelve aplicable a diferentes situaciones socioeconómicas [39]. Esto es de gran importancia, pues en la actualidad no hay un mercado industrial de biocarbón [40], por lo que se tienen que buscar las metodologías de producción que se ajusten al presupuesto. A pesar de que el biocarbón utilizado presentó baja área superficial y porosidad, en comparación a otros biocarbones [38], [41], el Carbotec tiene la ventaja que tanto su producción como la del biocarbón es de bajo costo [37].

3.5. DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES POR TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Existe un constante interés en desarrollar nuevas maneras de tratar con los contaminantes orgánicos en las aguas residuales [42]. Las plantas de tratamiento convencionales, en general, no han sido diseñadas para tratar con compuestos tan complejos como tintes, fármacos, plaguicidas, entre otros [43], [44]. Como resultado, muchos de estos compuestos y sus productos de degradación pueden ser encontrados en aguas superficiales o subterráneas, e incluso terminar en el agua potable a bajas concentraciones [44].

La solución a este problema se resume fácilmente en que los contaminantes orgánicos, cuya estructura química es compleja, deben ser fraccionados en moléculas más sencillas y no contaminantes, de manera que puedan ser dispuestas en los cuerpos de agua, sin afectar significativamente la fauna silvestre y el ambiente [42]. Por ello se recomienda el tratamiento electroquímico, pues es capaz de degradar efectivamente compuestos orgánicos tóxicos en distintos tipos de agua residual [45]–[47].

Existen tres principales procedimientos electroquímicos que se pueden clasificar según sus vías de reacción: oxidación electroquímica, reducción electroquímica, y otras técnicas combinadas [48]. En los procesos convencionales de electrooxidación, los contaminantes pueden ser degradados por dos técnicas: (i) oxidación directa y (ii) oxidación indirecta. En la oxidación directa el contaminante es oxidado por la transferencia de electrones de un material anódico [43]. En muchos casos, la oxidación directa es limitada por la transferencia del contaminante en la superficie del electrodo y es generalmente, resuelta por el diseño del reactor y utilizando electrodos porosos que permiten el paso de flujo [49].

Por otra parte, en la oxidación indirecta la transferencia de electrones es intermediada por especies oxidantes como el radical $\bullet\text{OH}$ y cloro activo [43], [47]. También se ha optado por el uso de disoluciones electroquímicamente activas (ECAS) como donadores de electrones [50]. Los procesos de oxidación electroquímica son más utilizados y estudiados para la degradación de compuestos; sin embargo, los tratamientos electroreductivos también están ganando interés pues tienen el potencial de reciclar o recuperar parcialmente los químicos a tratar [51]. En el caso de la electroreducción, la selección del material catódico es clave ya que determina la vía de la reacción, la selectividad y el consumo de energía del proceso [51].

En la aplicación de tecnologías electroquímicas, es de gran importancia reducir los tiempos de tratamiento y optimizar las condiciones de operación a fin de obtener un buen resultado de remoción que represente un tratamiento simple y de bajo costo [52]. Por esta razón, se ha incentivado la combinación de los métodos electroquímicos con otros tratamientos, tales como electro-Fenton, foto-electro-Fenton, sono-electro-Fenton [53], [54], oxidación avanzada UV/H₂O₂ [55], electro-ozonación [56], electrooxidación con H₂O₂ [52], entre otros.

El tratamiento de oxidación electroquímica ha ganado popularidad en el tratamiento de aguas residuales por sus diversas ventajas. Entre las que se mencionan su facilidad de implementación y operación [43], [47], [49], el que no necesita la adición de nuevos químicos [43], [47]; su gran capacidad oxidante que le permite obtener altas eficiencias de remoción [43], [57]; el desarrollo y mejora de nuevos materiales para ánodos tiende a mejorar su eficiencia energética, lo que lo vuelve ambientalmente compatible [43], [47], [57], [58]; es un proceso versátil y seguro [47], [58]; la facilidad para inmovilizar los electrodos y que el costo de los equipos no es tan alto [49].

En cuanto a los electrodos, es bien sabido que el material es un factor primordial en el desarrollo de las técnicas electroquímicas y en la efectividad de la oxidación [45]. Para oxidar compuestos orgánicos en el agua residual, el material anódico debe tener un potencial de evolución de oxígeno alto [46]. Entre los electrodos más comunes se mencionan ánodos de platino (Pt), óxido de rutenio (IV) (RuO₂), óxido de plomo (IV) (PbO₂), óxido de estaño (IV) (SnO₂) y el diamante recubierto de boro (BDD), este último es el más utilizado debido a su gran capacidad química, estabilidad y larga vida útil, aunque es de alto costo y tiene limitaciones para ser aplicado a gran escala [46], [57].

Como alternativa a los ánodos tradicionales, se ha implementado el uso de electrodos de carbono debido a su alta sensibilidad, ventana de potencial amplia, inercia química, fuerza duradera y bajo costo [59], [60]. El principal problema asociado con los electrodos comerciales de carbón es la adherencia del analito o de los intermediarios formados durante la reacción electroquímica en su superficie [59]. Por ello, sea sustituido su uso por electrodos de lápiz de grafito (PGE, por sus siglas en inglés), ya que tienen un gran número de ventajas como su gran reactividad electroquímica, buena rigidez mecánica, fácil modificación, reproducible, baja toxicidad, alta estabilidad, calidad uniforme y extremadamente económico [59]–[61]. Los PGE cuando se combinan con técnicas voltamétricas más sensibles y exactas, tales como onda cuadrada o voltametría de pulso diferencial, pueden llevar a una técnica de análisis muy atractiva [60]. Por esta razón, se decidió el uso de PGE en este estudio.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

En esta sección se describen en detalle los procedimientos realizados en el presente estudio. En la ruta de investigación, se inició con el diseño y fabricación de una columna de biocarbón que permitiera un flujo continuo, así como una conexión para aplicar pulsos eléctricos. Posteriormente, se procedió a evaluar la capacidad del método electroquímico para degradar mancozeb en la columna. Las pruebas fueron realizadas en el Laboratorio de Síntesis y Química Aplicada y en el Centro de Investigación y de Servicios Químicos y Microbiológicos (CEQIATEC) del Tecnológico de Costa Rica.

4.1. MATERIALES

Mancozeb 94% (m/m) (estándar analítico, PESTANAL®) adquiridos a Sigma-Aldrich (San José, Costa Rica). Mancozeb 80% (m/m) (grado comercial: Titan 80 WP) comprado en Dow Agro Sciences (San José, Costa Rica). Ácido etilendiaminotetraacético tetrasódico (EDTA) de grado analítico comprado en Sigma-Aldrich (San José, Costa Rica). Biocarbón de bambú *Guadua Angustifolia* obtenido del Tecnológico de Costa Rica (Cartago, Costa Rica).

4.2. PREPARACIÓN DEL BIOCARBÓN

En el laboratorio, el tamaño del biocarbón fue reducido en un molino automático. Seguidamente, el material particulado fue tamizado en una configuración de tamices compuesta por mallas de 710 μm , 500 μm , 355 μm y 250 μm (Tabla 3). Se seleccionó el biocarbón retenido por la malla de 355 μm , debido a que su tamaño es lo suficientemente grande para no impedir el paso de disolución dentro de la columna y lo suficientemente pequeño para que haya gran área contacto entre las partículas.

Tabla 3. Distribución de tamaño de las partículas del biocarbón.

TAMAÑO DE PARTÍCULA (μm)	PROPORCIÓN (%)
>710	12
710-500	26

TAMAÑO DE PARTÍCULA (μm)	PROPORCIÓN (%)
500-355	19
355-250	31
<250	12

Cualquier partícula fina que se encuentre atrapada dentro del biocarbón podría tener un impacto en el estudio, por lo que se procedió a realizar la limpieza del material consistente de dos pasos: (1) tamizado en seco para remover partículas finas, seguido por (2) un tamizado húmedo con agua desionizada para eliminar cualquier fracción de material fino restante [62]. Ambos procesos de tamizaje fueron realizados con una malla de 150 μm . Luego de ser lavado, el biocarbón fue secado a 65°C hasta sequedad.

4.3. PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES DE MANCOZEB

Las disoluciones de mancozeb se prepararon diariamente al disolver una cantidad medida gravimétricamente del componente, en una disolución de EDTA (3%) y agua ultra pura a pH 7. Las disoluciones se mantuvieron en la oscuridad a 4 ± 1 °C hasta su uso. Las disoluciones de mancozeb se denominaron como MNZ_x, donde x = 0 a 100 μM dependiendo de la concentración, según previas experiencias [23].

4.4. CONFIGURACIÓN DE LA COLUMNA

En la Figura 5 se muestra la configuración de la columna utilizada en este estudio. Esta consiste en una columna de vidrio con un diámetro interno de 1,4 cm y un largo de 26 cm. Para evitar que el biocarbón se filtrara en el efluente y obstruyera la malla de vidrio en el fondo de la columna, se colocó una capa de 2 cm de algodón. Debido a la baja densidad del biocarbón en comparación a otros materiales como suelo, el biocarbón no se empacó en la columna por peso, se empacó a la longitud equivalente a 10 g de arena secada al aire [63], correspondiente a una altura de 8 cm. Para finalizar el empaque, se colocó una capa de 2 cm de arena (con un tamaño de partícula entre 1500-100 μm), con el objetivo de permitir condiciones de un flujo uniforme a través del biocarbón [62].

A partir de la capa de biocarbón, se colocó una lámina de teflón del ancho de la columna; de manera que se pudiera colocar un electrodo a ambos lados del empaque.

Los electrodos fueron barras de grafito de 4 mm de grosor con cables de cobre adheridos por cinta de carbón y resina epóxica. En la parte superior de la columna se colocó un tapón de hule, por el cual salen los cables de cobre y un codo de 90° para ingresar la disolución. El influente fue bombeado por una bomba peristáltica hacia la columna.

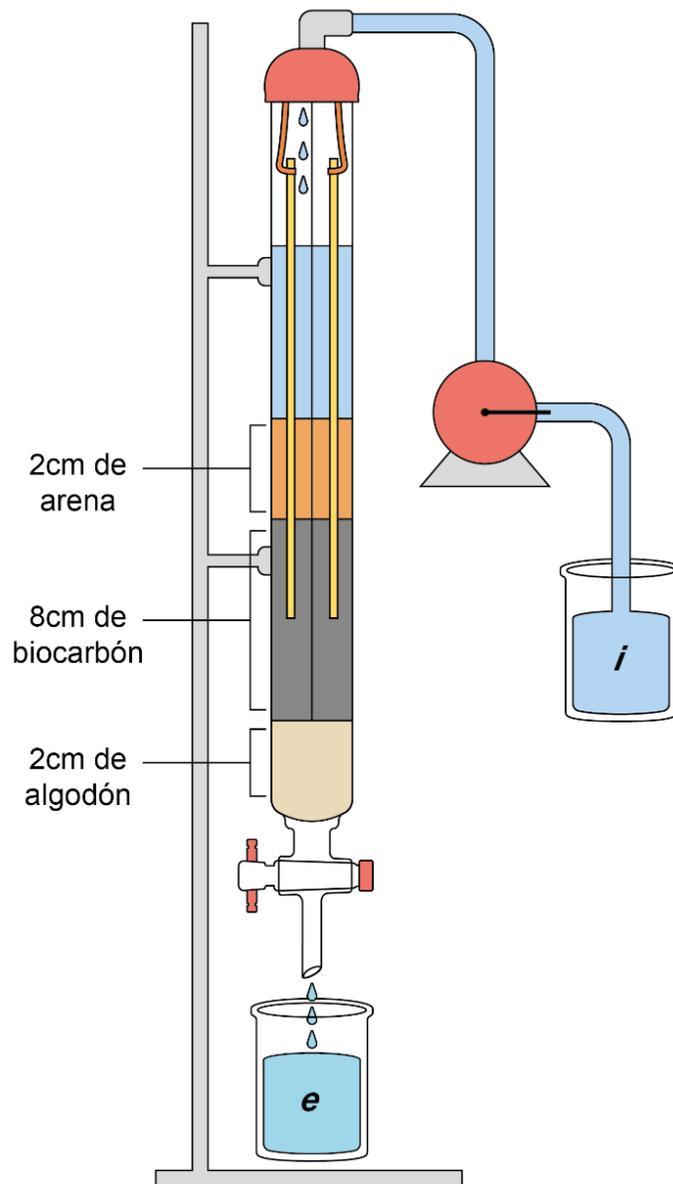


Figura 5. Esquema de la configuración de la columna (elaboración propia).

4.5. ENSAYO DE RETENCIÓN

Para la prueba de retención se agregó 10 mL de disolución de mancozeb a 100 μM a la columna y se dejó reposar el sistema por 6 horas (tiempo aproximado en el que las columnas tuvieron contacto con las disoluciones durante el ensayo estático). Pasado ese tiempo, se tomó una muestra a la salida de la columna.

4.6. DEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA BAJO CONDICIONES GALVANOSTÁTICAS

Un potenciostato Autolab PGSTAT 101 (AUTOLAB, modelo PGSTAT-302, Utrecht, Holanda) fue utilizado en todos los experimentos de este estudio. Los experimentos de degradación se realizaron en disoluciones de mancozeb a 100 μM y disoluciones de EDTA al 3%, tanto en condiciones de flujo estáticas como dinámicas dentro de la columna.

4.6.1. ENSAYO ESTÁTICO

Se diseñó una configuración de procedimientos en el potenciostato para aplicar pulsos eléctricos a las disoluciones dentro de la columna. La configuración consistió en tres procesos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) y dos procesos de ciclovoltimetría (CV). Las EIS fueron realizadas con una señal sinusoidal alterna de 50 mV de amplitud a potencial de circuito abierto, combinado con un modelo FRA32M [23]. El espectro de impedancia fue recolectado al escanear el rango de frecuencia de 5 a 10 000 Hz. Las CV se realizaron con un perfil escalonado, un rango de potencial aplicado de -0,1 a 1 V y una tasa de escaneo de 0,3 V/s por 50 ciclos cada una. La configuración se aplicó 6 veces a 10 mL de disolución de EDTA y disolución de mancozeb (por separado) dentro de la columna. Se tomaron muestras del efluente de la columna cada 100 ciclos.

4.6.2. ENSAYO DINÁMICO

Tomando en cuenta los resultados obtenidos en el ensayo estático, se diseñó el ensayo dinámico. Se aplicaron pulsos de 0,100 A mientras se bombeaban 30 mL de disolución de mancozeb y 10 mL de disolución de EDTA (por separado) dentro de la columna. En total se emplearon 50 pulsos con una duración de 2,85 s; tiempo que le toma a 1 mL de disolución atravesar la columna con un flujo de 0,35 mL/s. Los 2,85 s se dividen en 0,31 s de aplicación de corriente y 2,54 s para que la disolución salga de la columna. Se realizó una saturación previa y posterior con EDTA para obtener los espectros de impedancia antes y después del tratamiento electroquímico; el cual se obtuvo bajo las mismas condiciones que en el ensayo estático. Se tomaron muestras de 10 mL del efluente de la columna mientras el experimento estaba en progreso.

4.7. MÉTODO DE ANÁLISIS

Se determinaron las absorbancias de las muestras de EDTA y mancozeb utilizando un espectrofotómetro UV-Vis (Thermo Scientific, model: Genesys 10 S, Waltham, MA, USA) a una longitud de onda de 283 nm. Adicionalmente, el espectro de absorción de las muestras se midió en un rango de 200 a 400 nm. Las lecturas de las muestras se realizaron en una celda de cuarzo con una trayectoria óptica de 1 cm por quintuplicado.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. ENSAYO DE RETENCIÓN

El ensayo de retención se realizó para evaluar a capacidad del biocarbón de retener físicamente el mancozeb. Se obtuvo la curva de calibración de concentración del mancozeb al utilizar los valores de absorbancia a 283 nm. Se obtuvo un valor R^2 de 0,99 para la concentración máxima de 100 μM . Utilizando el ajuste lineal, la curva de calibración tuvo un intercepto de 0,6428 unidades arbitrarias (U.A) de absorbancia y una pendiente de 0,0271 U.A/ μM .

En la Figura 6 se presenta la diferencia en la concentración del mancozeb luego de 6 horas de contacto con el biocarbón de la columna. Se aprecia como la concentración inicial disminuye de 100 a 45,32 μM . Ya se ha demostrado la capacidad del biocarbón en inmovilizar y retener sólidos suspendidos totales, nutrientes, metales selectos y otros tipos de contaminantes por lo que estos resultados concuerdan con investigaciones previas [62], [63].

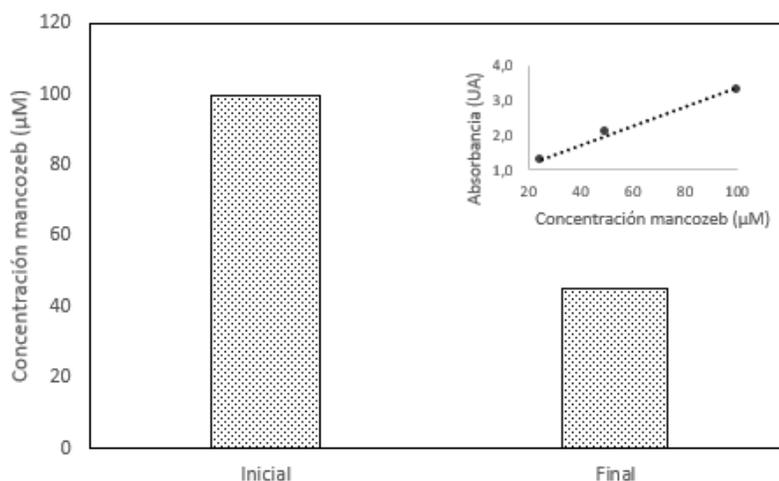


Figura 6. Concentración (μM) inicial y final de la disolución de mancozeb en el ensayo de retención.

Recuadro: absorbancia UV del mancozeb en función de la concentración.

5.2. ENSAYO ESTÁTICO

En la Figura 7 se presentan los resultados de la CV del mancozeb $100\ \mu\text{M}$ en condiciones estáticas, así como su espectro de absorbancia. La figura 7.a muestra como la columna de biocarbón junto con la disolución de mancozeb generan una matriz conductora que ofrece las condiciones necesarias para que se dé la degradación electroquímica. Por otra parte, el espectro de absorbancia de la disolución de mancozeb indica que su punto máximo de absorbancia se encuentra en la longitud de onda a 283 nm (figura 7.b).

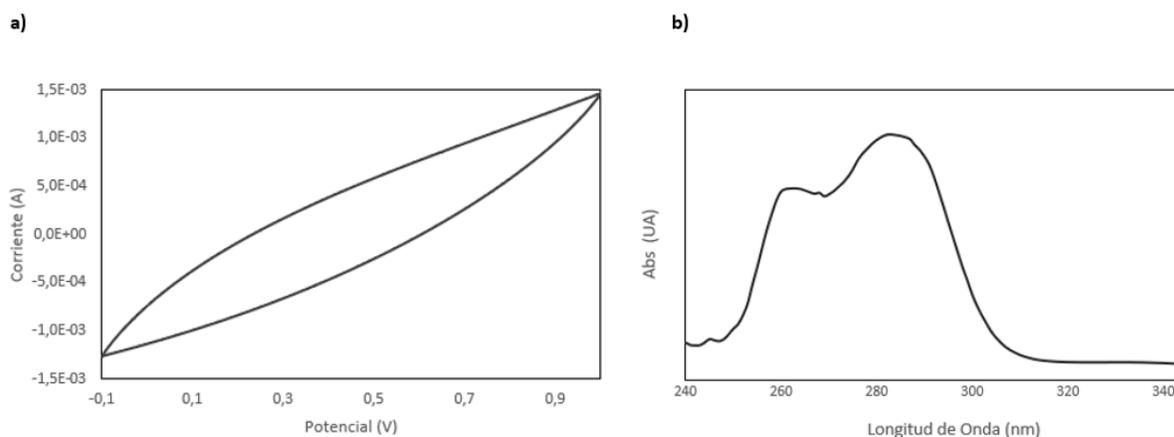


Figura 7. a) Ciclovoltimetría del mancozeb en condiciones estáticas y b) su espectro de absorbancia.

La carga aplicada, tiene un papel importante en los procesos de degradación, pues el número de electrones involucrados en la reacción es medido en términos de carga total (q) [64]. En la Figura 8 se presenta la carga acumulada aplicada durante la CV de la disolución de mancozeb en condiciones estáticas en función de la cantidad de ciclos aplicados. Se observa que el aumento de la carga inyectada al sistema no presenta una tendencia continua en cada grupo de ciclos, lo que puede atribuirse a cambios en el área de los electrodos, reducción de los iones disponibles y/o menor cantidad del analito.

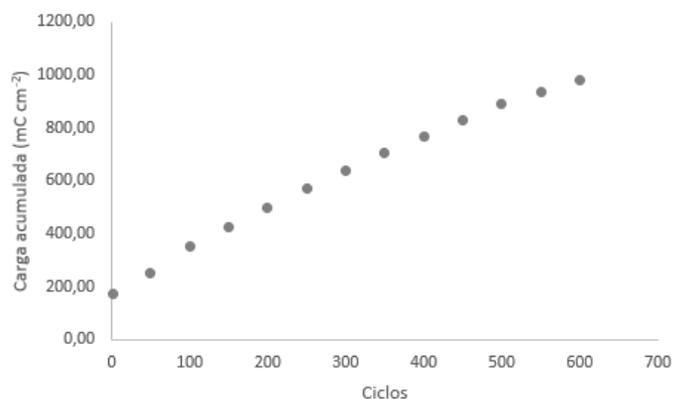


Figura 8. Carga acumulada aplicada (mC cm^{-2}) en función del número de ciclos para la disolución de mancozeb en condiciones estáticas.

En la Figura 9 se muestra la absorbancia de la disolución de mancozeb en relación a la carga acumulada que se aplicó al sistema. Los resultados de la CV indican que hasta alcanzar una carga aplicada aproximada de 172 mC cm^{-2} se da una disminución de la absorbancia registrada por la disolución de mancozeb. Esta disminución representa la degradación electroquímica de la sustancia presente en el sistema. Sin embargo, en los ciclos posteriores se da un aumento gradual de la absorbancia. Este comportamiento podría indicar la aparición de un producto cuyo espectro de absorbancia se traslapa con el espectro del mancozeb. Por este motivo, no se puede calcular la concentración del mancozeb resultante de este ensayo.

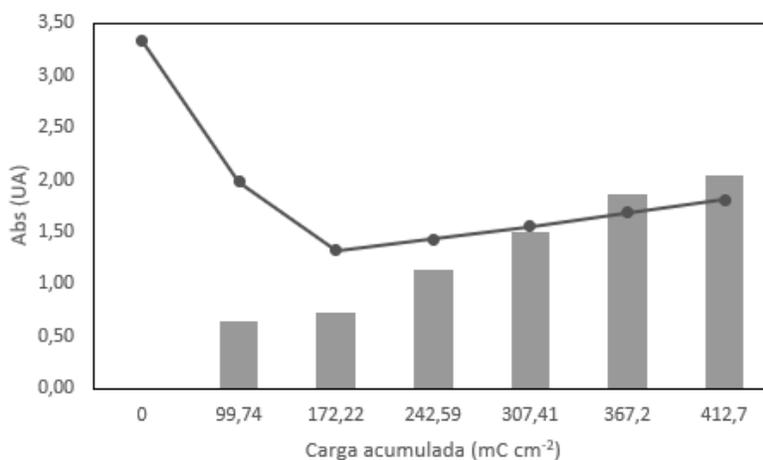


Figura 9. Absorbancia (UA) en función de la carga acumulada (mC cm^{-2}) para las disoluciones de mancozeb (línea sólida) y EDTA (barras).

Por consiguiente, se aplicó el mismo análisis ciclovoltométrico a la disolución de EDTA (3%) sin presencia del analito mancozeb. En la Figura 10 se aprecia como la columna de biocarbón y el EDTA genera una matriz conductora, de igual manera que el mancozeb. Para la disolución de EDTA también se obtuvieron los valores de absorbancia en relación a la carga acumulada aplicada al sistema (Figura 9). Se observa que al no aplicarse corriente no hay absorción del EDTA, mientras que dicha absorbancia aumenta conforme más carga se aplique.

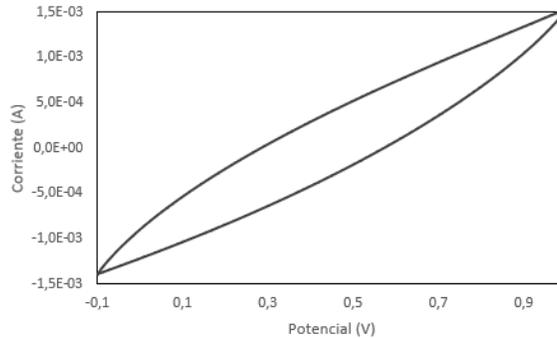


Figura 10. Ciclovoltimetría del EDTA en condiciones estáticas.

Según la Figura 11, la carga aplicada al sistema tampoco tiene un aumento constante conforme se aplican más ciclos; lo que indica la reducción de los iones disponibles y/o de la cantidad del EDTA. Este comportamiento permite asumir que el aumento en la absorbancia de las mediciones de la disolución de mancozeb es causada por la formación de una sustancia producto de la degradación del EDTA.

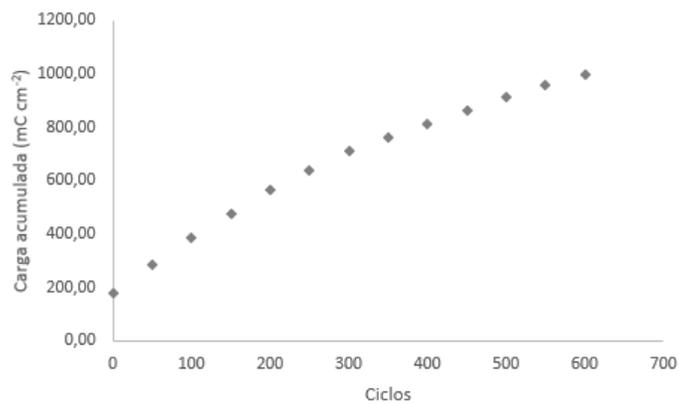


Figura 11. Carga aplicada (mC cm⁻²) en función del número de ciclos para la disolución de EDTA.

Para la identificación del producto de la degradación del EDTA que se estaba generando, se procedió a medir el espectro de absorbancia de la muestra de EDTA luego del proceso de CV (es decir, después de aplicar 600 ciclos). Como se presenta en la Figura 12, la disolución de EDTA sin ningún proceso electroquímico aplicado, muestra una señal de absorbancia casi entre los 230 y 320 nm. Mientras que la disolución de EDTA degradado tiene su punto máximo en 268 nm. La mejor manera para identificar el producto formado durante el proceso de degradación es comparando los espectros de absorbancia de los compuestos mencionados en el mecanismo de degradación electroquímica del EDTA.

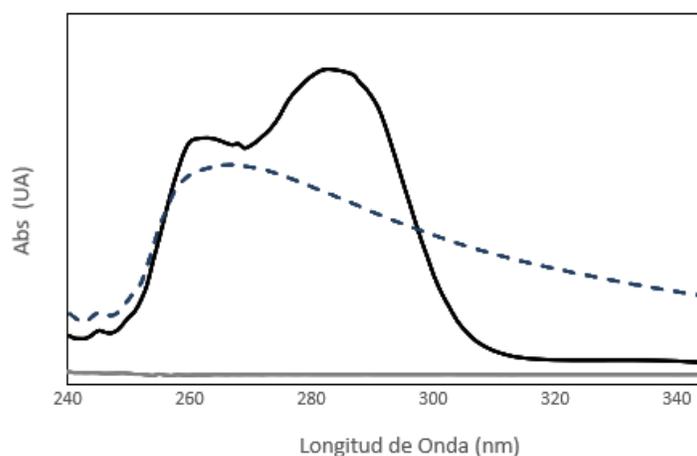


Figura 12. Espectro de absorbancia UV-Vis de la disolución de mancozeb 100 μ M (línea negra continua), EDTA (3%) (línea gris continua) y EDTA después de 600 ciclos (línea punteada azul).

No se pudo determinar un mecanismo de degradación electroquímico del EDTA en la literatura, por lo que en este estudio se utiliza el esquema de mecanismo de degradación fotocatalítico del EDTA (Figura 16) según Babay *et al.* [33]. Este estudio resulta una opción viable, ya que los mecanismos asociados a la degradación fotocatalítica del EDTA son muy complejos, especialmente por la cantidad de intermediarios que pueden formarse durante la reacción, además de la formación de intermediarios recalcitrantes que vuelven más compleja la mineralización total [30], [33].

Siguiendo el mecanismo anteriormente mencionado, se hizo una revisión bibliográfica de los espectros de absorbancia de los siguientes compuestos: ácido inmunodiacético (IMDA), glicina, ácido glioxílico, ácido glicólico, ácido oxámico, ácido oxálico y ácido fórmico. Se encontró que

de dichos compuestos, la glicina tiene el punto máximo de absorbancia más cercano al mancozeb, siendo este a 280 nm (Figura 17) [65]. La glicina (Figura 14) es de los aminoácidos más importantes, simples y no esenciales en seres humanos y muchos otros mamíferos [66]. Su función principal es como neurotransmisor inhibitorio de muchas interneuronas en la médula espinal, tronco encefálico, y otras partes del cerebro donde se den procesos de motora [67].

Según el mecanismo de degradación del EDTA, la glicina está entre los primeros compuestos en los que se degrada esta sustancia. Así mismo, la glicina se menciona como uno de los productos menores en la degradación de mancozeb [23]. Por ello, se sugiere que el producto encontrado en el ensayo estático es glicina.

Aun cuando la glicina es un aminoácido simple, el exceso de concentración puede ser tóxico para los vertebrados en las últimas etapas de desarrollo, generando defectos en la motora, en el sistema respiratorio, e incluso la muerte [68]. Del mismo modo se ha encontrado que concentraciones de al menos 10 mM de glicina causan una marcada hiperexcitabilidad y neurotoxicidad en cultivos del hipocampo de los humanos [69]. Teniendo esto en cuenta, se debe considerar también la neutralización de los productos que se generen de la degradación del EDTA.

En el caso de los aminoácidos, estos pueden ser fermentados por bacterias anaerobias. Estas bacterias pueden ser clasificadas en 5 grupos (I-V) (Tabla 5) basados en su intervención en las reacciones de Stickland (dos aminoácidos que actúan como donador y receptor de electrones para degradarse) y los aminoácidos que normalmente utilizan. La glicina puede ser fermentada por los organismos presentes en los grupos I y II [70]. Se ha encontrado evidencia de la reducción de concentración de los aminoácidos en los efluentes de las plantas de tratamiento municipales [71]. Esto indica que los aminoácidos, principalmente la glicina, serán degradados si son descargados en un sistema de tratamiento anaerobio de aguas residuales.

5.3. ENSAYO DINÁMICO

En la Tabla 4 se muestra la absorción de las muestras del efluente de la columna. La muestra EDTA1 corresponde a la fracción de disolución de EDTA que se hizo pasar por la columna antes de la aplicación de corriente y que se mantuvo allí hasta que el ensayo dio inicio. Las muestras de

MNZ (1-3) corresponden a los 30 mL de disolución de mancozeb que se bombearon en la columna. Por último, la muestra EDTA2 corresponde a los 10 mL de disolución de EDTA que se hicieron pasar al final.

Tabla 4. Absorción de las muestras de mancozeb y EDTA para el ensayo dinámico.

CÓDIGO	ABSORBANCIA (U.A)
EDTA1	$0,239 \pm 0,002$
MNZ1	$2,231 \pm 0,002$
MNZ2	$2,850 \pm 0,003$
MNZ3	$2,989 \pm 0,005$
EDTA2	$0,994 \pm 0,004$

Como se mencionó en el ensayo estático, la disolución de EDTA no presenta absorbancia alguna a los 283 nm sin recibir estímulo eléctrico. Sin embargo, las muestras EDTA1 y EDTA2 presentan una lectura de absorbancia mayor a cero. Esto se debe a que las muestras se les aplicó la corriente de 0,100 A lo que generó una degradación del EDTA. Se aprecia que la absorbancia de la muestra EDTA2 es mucho mayor que la de EDTA1, pues esta tuvo un tiempo de retención mayor en la columna mientras se aplicaba la corriente.

Por otra parte, la muestra MNZ1 es la que presenta la menor absorbancia entre las muestras de mancozeb. El valor de absorbancia bajo se debe probablemente a un remanente de EDTA de la fracción anterior que diluyó la concentración de la muestra. En el caso de MNZ2 Y MNZ3, los valores de absorbancia no varían en gran manera uno del otro. Lo cual podría ser indicador de la degradación consistente del ensayo. No obstante, los valores no disminuyen comparados a la absorbancia de la disolución original, la cual fue de $(3,171 \pm 0,009)$ unidades arbitrarias (U.A).

Los resultados previos evidencian que efectivamente se realiza una degradación del mancozeb por efecto del proceso electroquímico, sin embargo, la absorción que presentan los subproductos de la degradación del EDTA en el rango de estudio hacen que la técnica UV-Vis no sea selectiva para el mancozeb. Por esta razón, no es posible estimar la degradación específica obtenida por la metodología empleada.

En cuanto a los análisis de EIS (Figura 13), se evidencia que durante el ensayo estático la resistencia eléctrica de contacto (R_c) ejercida por el biocarbón se mantuvo constante ($R_c \approx 23 \Omega$), lo que indica una estabilidad del biocarbón como sustractor de electrones. También se logra apreciar la resistencia de transferencia (R_{rte}) de electrones con una magnitud de 7Ω seguido de un sistema difusivo [11]. Por otro lado, en el ensayo dinámico se observa que la resistencia de contacto (R_c) del sistema dinámico está cercano a los 35Ω . Mientras que la resistencia de transferencia de electrones (R_{rte}) no se logra apreciar, debido al dominio de los fenómenos de difusión asociados al sistema en movimiento.

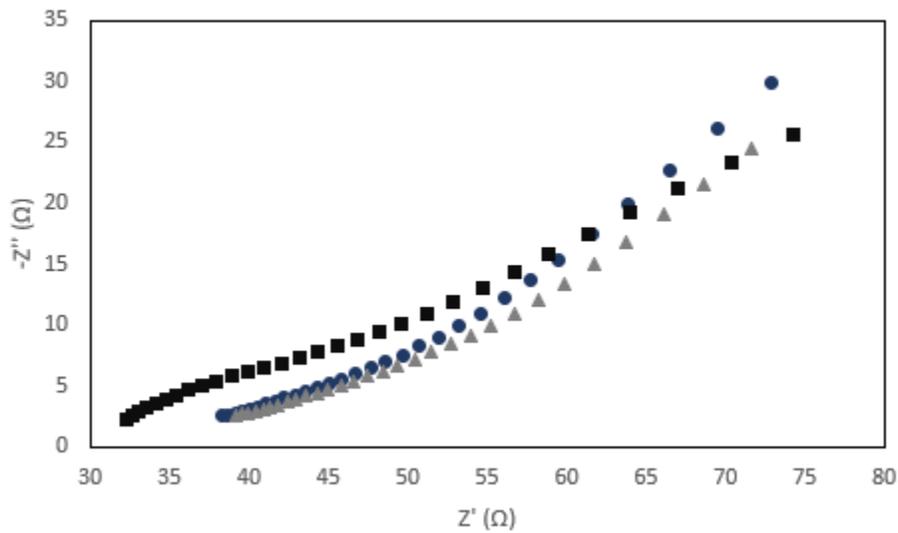


Figura 13. Espectroscopía de impedancia electroquímica en el ensayo estático (cuadros), así como EIS previa (círculos) y posterior (triángulos) al experimento de degradación en el ensayo dinámico.

6. CONCLUSIONES

La degradación electroquímica realizada en conjunto con biocarbón, es un tratamiento complejo, en los que interactúan distintos procesos, como la sorción/desorción de los contaminantes y la electroxidación de los mismos.

La metodología utilizada tanto en el ensayo estático como en el ensayo dinámico demostró tener un amplio rango; ya que no se enfoca únicamente en la sustancia objetivo (mancozeb), sino que tiene la capacidad de degradar otras moléculas orgánicas cargadas presentes en el influente.

Se dio la degradación de mancozeb y EDTA en ambos ensayos de degradación; no obstante, en el ensayo estático se pudo identificar que la degradación del EDTA se vuelve significativa a partir de la aplicación de una carga de 243 mC cm^{-2} aproximadamente.

Se evidenció que el biocarbón de bambú producido por el Carbotec, además de tener la función de sustractor de electrones en el tratamiento electroquímico, posee una gran capacidad de reducir la concentración de la disolución de mancozeb. Se puede concretar que se da una retención significativa por parte del biocarbón a pesar de su baja área superficial y porosidad comparado a otros biocarbones.

Durante los ensayos estáticos y dinámicos se demostró la generación de productos por la degradación electroquímica del EDTA. Se sugiere que este producto es glicina, la cual puede ser tratada por sistemas de tratamiento anaerobios convencionales de aguas residuales.

El tratamiento electroquímico empleado con biocarbón demostró tener potencial para ser utilizado como método de tratamiento primario en la remoción de mancozeb en agua residual.

7. RECOMENDACIONES

Realizar un análisis por cromatografía líquida de ultra-alta resolución/masas (UHPLC-MS) para establecer la cinética de degradación del mancozeb, al aislar la concentración de glicina presente en las muestras. También, se recomienda este análisis para establecer si se da la producción de ETU durante la degradación del mancozeb al seguir la metodología empleada.

Realizar un análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) del biocarbón recuperado de las columnas, para establecer las concentraciones de manganeso y zinc remanente en el material y el contenido de cenizas.

Evaluar la capacidad de degradación del método en otro tipo de moléculas orgánicas cargadas, como fármacos; de tal manera que se pueda crear un sistema integral que permita la degradación de más contaminantes orgánicos emergentes en sistemas de tratamiento domésticos o agrícolas.

8. REFERENCIAS

- [1] M. Roser, “Pesticides,” 2019. [En línea]. Disponible en: <https://ourworldindata.org/pesticides>.
- [2] F. Ramírez Muñoz, “IMPORTACION DE PLAGUICIDAS EN COSTA RICA: Periodo 2007-2009,” Heredia, 2011.
- [3] S. Humbert, M. Margni, R. Charles, O. M. T. Salazar, A. L. Quirós, y O. Jolliet, “Toxicity assessment of the main pesticides used in Costa Rica,” *Agric. Ecosyst. Environ.*, vol. 118, no. 1–4, pp. 183–190, 2007, doi: 10.1016/j.agee.2006.05.010.
- [4] INEC, *VI Censo Nacional Agropecuario: Resultados Generales*. 2015.
- [5] Ministerio de Agricultura y Ganadería, “Recomendaciones para el manejo seguro de los plaguicidas,” en *Aspectos Técnicos sobre Cuarenta y Cinco Cultivos Agrícolas de Costa Rica*, San José: Dirección General de Investigación y Extensión Agrícola, 1991.
- [6] M. Arias-Estévez, E. López-Periago, E. Martínez-Carballo, J. Simal-Gándara, J. C. Mejuto, y L. García-Río, “The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources,” *Agric. Ecosyst. Environ.*, vol. 123, no. 4, pp. 247–260, 2008, doi: 10.1016/j.agee.2007.07.011.
- [7] S. Echeverría-Sáenz, F. Mena, M. Pinnock, C. Ruepert, K. Solano, E. de la Cruz, B. Campos, J. Sánchez-Ávila, S. Lacorte, y C. Barata, “Environmental hazards of pesticides from pineapple crop production in the Río Jiménez watershed (Caribbean Coast, Costa Rica),” *Sci. Total Environ.*, vol. 440, pp. 106–114, 2012, doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.07.092.
- [8] A. Espinoza, B. Vaquerano, R. Torres, y H. Montiel, *Efectos de los plaguicidas en la salud y el ambiente en Costa Rica*. San José, 2003.
- [9] T. R. Rainwater, T. H. Wu, A. G. Finger, J. E. Cañas, L. Yu, K. D. Reynolds, G. Coimbatore, B. Barr, S. G. Platt, G. P. Cobb, T. A. Anderson, y S. T. McMurry, “Metals and organochlorine pesticides in caudal scutes of crocodiles from Belize and Costa Rica,” *Sci. Total Environ.*, vol. 373, pp. 146–156, 2007, doi: 10.1016/j.scitotenv.2006.11.010.

- [10] M. L. Guillino, F. Tinivella, A. Garibaldi, G. Kemmitt, L. Bacci, y B. Sheppard, “Mancozeb: Past, Present, and Future,” *Am. Phytopathol. Soc.*, vol. 94, no. 9, pp. 1076–1087, 2010, doi: 10.1094 / PDIS-94-9-1076.
- [11] R. Zamora, F. Masís-Meléndez, H. Phillips, L. A. Alvarado-Marchena, y R. Starbird, “Development of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene(PEDOT)/carbon nanotube electrodes for electrochemical detection of Mancozeb in water,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 13, no. 2, pp. 1931–1944, 2018, doi: 10.20964/2018.02.20.
- [12] D. Kwon, H. K. Chung, W. S. Shin, Y. S. Park, S. C. Kwon, J. S. Song, y B. G. Park, “Toxicological evaluation of dithiocarbamate fungicide mancozeb on the endocrine functions in male rats,” *Mol. Cell. Toxicol.*, vol. 14, no. 1, pp. 105–112, 2018, doi: 10.1007/s13273-018-0013-5.
- [13] L. Hoffman, L. Trombetta, y D. Hardej, “Ethylene bisdithiocarbamate pesticides Maneb and Mancozeb cause metal overload in human colon cells,” *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 2015, doi: 10.1016/j.etap.2015.11.002.
- [14] B. Van Wendel De Joode, B. Barbeau, M. F. Bouchard, A. M. Mora, A. Skytt, L. Córdoba, R. Quesada, T. Lundh, C. H. Lindh, y D. Mergler, “Manganese concentrations in drinking water from villages near banana plantations with aerial mancozeb spraying in Costa Rica: Results from the Infants’ Environmental Health Study (ISA),” *Environ. Pollut.*, vol. 215, pp. 247–257, 2016, doi: 10.1016/j.envpol.2016.04.015.
- [15] A. M. Mora, J. C. Cano, D. Hernández-Bonilla, L. Pardo, L. Schnaas, D. R. Smith, J. A. Menezes-Filho, D. Mergler, C. H. Lindh, B. Eskenazi, y B. Van Wendel De Joode, “Prenatal Mancozeb Exposure, Excess Manganese, and Neurodevelopment at 1 Year of Age in the Infants’ Environmental Health (ISA) Study,” *Environ. Health Perspect.*, vol. 126, no. 5, p. 057007, 2018, doi: 10.1289/EHP1955.
- [16] B. R. Babu, K. M. S. Meera, y P. Venkatesan, “Removal of pesticides from wastewater by electrochemical methods: A comparative approach,” *Sustain. Environ. Res.*, vol. 21, no. 6, pp. 401–406, 2011.
- [17] A. D. Barbosa, L. F. Silva, H. M. De Paula, L. L. Romualdo, G. Sadoyama, y L. S.

- Andrade, "Combined use of coagulation (*M. oleifera*) and electrochemical techniques in the treatment of industrial paint wastewater for reuse and/or disposal," *Water Res.*, vol. 145, no. 15, pp. 153–161, 2018, doi: 10.1016/j.watres.2018.08.022.
- [18] M. Sala y M. C. Gutiérrez-Bouzán, "Electrochemical Techniques in Textile Processes and Wastewater Treatment," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, pp. 1–12, 2012, doi: 10.1155/2012/629103.
- [19] O. Farghaly, R. Abdel Hameed, y A. A. Abu-Nawwas, "Analytical Application Using Modern Electrochemical Techniques," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 9, pp. 3287–3318, 2014.
- [20] I. Sirés y E. Brillas, "Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review," *Environ. Int.*, vol. 40, pp. 212–229, 2012, doi: 10.1016/j.envint.2011.07.012.
- [21] C. A. Damalas e I. G. Eleftherohorinos, "Pesticide exposure, safety issues, and risk assessment indicators," *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 8, no. 5, pp. 1402–1419, 2011, doi: 10.3390/ijerph8051402.
- [22] S. Mostafalou y M. Abdollahi, "Pesticides and human chronic diseases: Evidences, mechanisms, and perspectives," *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 268, no. 2, pp. 157–177, 2013, doi: 10.1016/j.taap.2013.01.025.
- [23] R. Zamora, F. Alvarado-Hidalgo, D. Robles-Chaves, G. Sáenz-Arce, E. D. Avendano-Soto, A. Sánchez-Kopper, y R. Starbird-Pérez, "Electrochemical Characterization of Mancozeb Degradation for Wastewater Treatment Using a Sensor Based on Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Modified with Carbon Nanotubes and Gold Nanoparticles," *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 9, 2019, doi: 10.3390/polym11091449.
- [24] L. Elizabeth Ruiz Suárez, V. Geissen, A. Jarquín Sánchez, R. A. Castro Chan, y R. Bello-Mendoza, "Formation and decay of ethylenethiourea (ETU) in soil and water under tropical conditions," *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, vol. 176, no. 1, pp. 40–46, 2013, doi: 10.1002/jpln.201200014.
- [25] R. Paro, G. M. Tiboni, R. Buccione, G. Rossi, V. Cellini, R. Canipari, y S. Cecconi, "The

- fungicide mancozeb induces toxic effects on mammalian granulosa cells,” *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 260, no. 2, pp. 155–161, 2012, doi: 10.1016/j.taap.2012.02.005.
- [26] G. S. Araujo, C. Pinheiro, J. L. T. Pestana, A. M. V. M. Soares, D. M. S. Abessa, y S. Loureiro, “Toxicity of lead and mancozeb differs in two monophyletic *Daphnia* species,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 178, no. Marzo, pp. 230–238, 2019, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.03.095.
- [27] L. S. Camargo Carniel, J. C. Niemeyer, L. C. Iuñes de Oliveira Filho, D. Alexandre, L. Gebler, y O. Klauberg-Filho, “The fungicide mancozeb affects soil invertebrates in two subtropical Brazilian soils,” *Chemosphere*, vol. 232, pp. 180–185, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.05.179.
- [28] F. Fatma, S. Verma, A. Kamal, y A. Srivastava, “Phytotoxicity of pesticides mancozeb and chlorpyrifos: correlation with the antioxidative defence system in *Allium cepa*,” *Physiol. Mol. Biol. Plants*, vol. 24, no. 1, pp. 115–123, 2018, doi: 10.1007/s12298-017-0490-3.
- [29] C. Piel, C. Pouchieu, C. Carles, B. Béziat, M. Boulanger, M. Bureau, A. Busson, A. Grüber, Y. Lecluse, L. Migault, M. Renier, V. Rondeau, X. Schwall, S. Tual, P. Arveux, S. Bara, A. M. Bouvier, T. Busquet, M. Colonna, G. Coureau, M. Delanoé, P. Grosclaude, A. V. Guizard, P. Herbrecht, J. J. Laplante, B. Lapotre-Ledoux, G. Launoy, D. Lenoir, E. Marrer, E. Marcotullio, M. Maynadié, F. Molinié, A. Monnereau, A. Paumier, P. Pouzet, J. M. Thibaudier, X. Troussard, M. Velten, E. Wavelet, A. S. Woronoff, P. Lebailly e I. Baldi, “Agricultural exposures to carbamate herbicides and fungicides and central nervous system tumour incidence in the cohort AGRICAN,” *Environ. Int.*, vol. 130, no. Mayo, p. 104876, 2019, doi: 10.1016/j.envint.2019.05.070.
- [30] G. Ghiselli, W. F. Jardim, M. I. Litter, y H. D. Mansilla, “Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 167, no. 1, pp. 59–67, 2004, doi: 10.1016/j.jphotochem.2004.02.005.
- [31] P. Laine y R. Matilainen, “Simultaneous determination of DTPA, EDTA, and NTA by UV-visible spectrometry and HPLC,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 382, no. 7, pp. 1601–

- 1609, 2005, doi: 10.1007/s00216-005-3315-0.
- [32] S. Balaji, V. V. Kokovkin, S. J. Chung, e I. S. Moon, “Destruction of EDTA by mediated electrochemical oxidation process: Monitoring by continuous CO₂ measurements,” *Water Res.*, vol. 41, no. 7, pp. 1423–1432, 2007, doi: 10.1016/j.watres.2006.12.003.
- [33] P. A. Babay, C. A. Emilio, R. E. Ferreyra, E. A. Gautier, R. T. Gettar, y M. I. Litter, “Kinetics and mechanisms of EDTA photocatalytic degradation with TiO₂ under different experimental conditions,” *Water Sci. Technol.*, vol. 44, no. 5, pp. 179–185, 2001, doi: 10.2166/wst.2001.0281.
- [34] J. Lehmann, M. C. Rillig, J. Thies, C. A. Masiello, W. C. Hockaday, y D. Crowley, “Biochar effects on soil biota-A review,” *Soil Biol. Biochem.*, vol. 43, no. 9, pp. 1812–1836, 2011, doi: 10.1016/j.soilbio.2011.04.022.
- [35] A. PrévotEAU, F. Ronsse, I. Cid, P. Boeckx, y K. Rabaey, “The electron donating capacity of biochar is dramatically underestimated,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. Agosto, pp. 1–11, 2016, doi: 10.1038/srep32870.
- [36] F. Verheijen, S. Jeffery, A. Bastos, M. Van der Velde, e I. Diafas, “Biochar Application to Soils. A critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions,” Luxembourg, 2010.
- [37] E. Y. Pérez Martínez, “Evaluación de un carbonizador portátil de bajo costo en la valorización de residuos biomásicos lignocelulósicos,” 2015.
- [38] A. Downie, A. Crosky, y P. Munroe, “Physical Properties of Biochar,” en *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, 1era ed., J. Lehmann y S. Joseph, Eds. Londres: Earthscan, 2009, pp. 13–34.
- [39] D. Woolf, J. E. Amonette, F. A. Street-perrott, J. Lehmann, y S. Joseph, “Sustainable biochar to mitigate global climate change,” *Nat. Commun.*, vol. 1, no. 5, pp. 1–9, 2010, doi: 10.1038/ncomms1053.
- [40] D. Dickinson, L. Balduccio, J. Buysse, F. Ronsse, G. Van Huylenbroeck, y W. Prins, “Cost-benefit analysis of using biochar to improve cereals agriculture,” *Glob. Chang. Biol. Bioenergy*, pp. 1–15, 2014, doi: 10.1111/gcbb.12180.

- [41] E. R. Graber, L. Tsechansky, Z. Gerstl, y B. Lew, "High surface area biochar negatively impacts herbicide efficacy," *Plant Soil*, vol. 353, no. 1–2, pp. 95–106, 2012, doi: 10.1007/s11104-011-1012-7.
- [42] C. Baldisserrri, S. Ortelli, M. Blosi, y A. L. Costa, "Pilot- Plant Study for the Photocatalytic/Electrochemical Degradation of Rhodamine B," *Environ. Chem. Eng.*, 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.02.008.
- [43] J. M. Aquino, G. F. Pereira, R. C. Rocha-Filho, N. Bocchi, y S. R. Biaggio, "Electrochemical degradation of a real textile effluent using boron-doped diamond or β -PbO₂ as anode," *J. Hazard. Mater.*, vol. 192, pp. 1275–1282, 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.06.039.
- [44] B. A. Wols, C. H. M. Hofman-Caris, D. J. H. Harmsen, y E. F. Beerendonk, "Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H₂O₂," *Water Res.*, vol. 47, no. 15, pp. 5876–5888, 2013, doi: 10.1016/j.watres.2013.07.008.
- [45] A. Yaqub, M. H. Isa, S. R. M. Kutty, y H. Ajab, "Electrochemical Degradation of PAHs in Produced Water Using Ti/Sb₂O₅-SnO₂-IrO₂ Anode," *Electrochem. Soc. Japan*, vol. 11, no. 82, pp. 979–984, 2014.
- [46] W. Liu, Y. Chen, H. Li, y Q. Zhong, "Electrochemical degradation of 2,5-dichloro-1,4-phenylenediamine by anodic oxidation," *Water Sci. Technol.*, vol. 67, no. 10, pp. 2177–2183, 2013, doi: 10.2166/wst.2013.089.
- [47] X. Liu, H. Lu, W. Huang, H. Kong, X. Ren, y H. Lin, "Electrochemical Degradation of Nitrobenzene," *Curr. Org. Chem.*, vol. 16, no. 17, pp. 1967–1971, 2012, doi: 10.2174/138527212803251677.
- [48] M. Zhang, Q. Shi, X. Song, H. Wang, y Z. Bian, "Recent electrochemical methods in electrochemical degradation of halogenated organics: a review," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, no. 11, pp. 10457–10486, 2019, doi: 10.1007/s11356-019-04533-3.
- [49] G. R. P. Malpass, D. W. Miwa, S. A. S. Machado, y A. J. Motheo, "SnO₂-based materials for pesticide degradation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 180, no. 1–3, pp. 145–151, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.006.

- [50] A. Medaglia-Mata, R. Starbird-Pérez, E. Sánchez-Chacón, y C. Rodríguez, “Disinfection of surfaces contaminated with *Clostridioides difficile* endospores using NaCl-derived electrochemically activated solutions,” *J. Hosp. Infect.*, 2020, doi: 10.1016/j.jhin.2020.04.023.
- [51] S. Rondinini y A. Vertova, “Electroreduction of Halogenated Organic Compounds,” en *Electrochemistry for the Environment*, C. Cominellis y G. Chen, Eds. Nueva York: Springer, 2010, pp. 279–306.
- [52] H. Barrera, G. Roa-Morales, P. Balderas-Hernández, C. E. Barrera-Díaz, y B. A. Frontana-Uribe, “Catalytic Effect of Hydrogen Peroxide in the Electrochemical Treatment of Phenolic Pollutants using a BDD Anode,” *ChemElectroChem*, vol. 6, no. 8, pp. 2264–2272, 2019, doi: 10.1002/celec.201900174.
- [53] A. Babuponnusami y K. Muthukumar, “Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes,” *Chem. Eng. J.*, vol. 183, pp. 1–9, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2011.12.010.
- [54] E. Brillas, E. Mur, R. Sauleda, L. Sánchez, J. Peral, X. Domènech, y J. Casado, “Aniline mineralization by AOP’s: Anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 16, no. 1, pp. 31–42, 1998, doi: 10.1016/S0926-3373(97)00059-3.
- [55] E. J. Rosenfeldt y K. G. Linden, “Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 20, pp. 5476–5483, 2004, doi: 10.1021/es035413p.
- [56] S. Esplugas, D. M. Bila, L. G. T. Krause, y M. Dezotti, “Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 149, no. 3, pp. 631–642, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.073.
- [57] H. Lin, J. Niu, S. Ding, y L. Zhang, “Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by Ti/SnO₂-Sb, Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ and Ti/SnO₂-Sb/MnO₂ anodes,” *Water*

- Res.*, vol. 46, no. 7, pp. 2281–2289, 2012, doi: 10.1016/j.watres.2012.01.053.
- [58] A. Fabiańska, A. Białk-Bielińska, P. Stepnowski, S. Stolte, y E. M. Siedlecka, “Electrochemical degradation of sulfonamides at BDD electrode: Kinetics, reaction pathway and eco-toxicity evaluation,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 280, pp. 579–587, 2014, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.08.050.
- [59] Annu, S. Sharma, R. Jain, y A. N. Raja, “Review—Pencil Graphite Electrode: An Emerging Sensing Material,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 3, pp. 1–10, 2020, doi: 10.1149/2.0012003jes.
- [60] W. Gao, J. Song, y N. Wu, “Voltammetric behavior and square-wave voltammetric determination of trepibutone at a pencil graphite electrode,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 576, no. 1, pp. 1–7, 2005, doi: 10.1016/j.jelechem.2004.09.026.
- [61] A. Levent, Y. Yardim, y Z. Senturk, “Voltammetric behavior of nicotine at pencil graphite electrode and its enhancement determination in the presence of anionic surfactant,” *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 1, pp. 190–195, 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2009.08.035.
- [62] K. R. Reddy, T. Xie, y S. Dastgheibi, “Evaluation of biochar as a potential filter media for the removal of mixed contaminants from urban storm water runoff,” *J. Environ. Eng. (United States)*, vol. 140, no. 12, pp. 1–10, 2014, doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000872.
- [63] L. Beesley y M. Marmiroli, “The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar,” *Environ. Pollut.*, vol. 159, no. 2, pp. 474–480, 2011, doi: 10.1016/j.envpol.2010.10.016.
- [64] A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. 2001.
- [65] H. Kumar e I. Behal, “Volumetric, ultrasonic and UV absorption studies on interactions of antibiotic drug chloramphenicol with glycine and its dipeptide in aqueous solutions at T= (298.15–318.15) K,” *J. Chem. Thermodyn.*, 2016, doi: 10.1016/j.jct.2016.03.040.
- [66] M. A. Razak, P. S. Begum, B. Viswanath, y S. Rajagopal, “Multifarious Beneficial Effect

- of Nonessential Amino Acid, Glycine: A Review,” *Oxid. Med. Cell. Longev.*, vol. 2017, 2017, doi: 10.1155/2017/1716701.
- [67] J. Gomeza, S. Hülsmann, K. Ohno, V. Eulenburg, K. Szöke, D. Richter, y H. Betz, “Inactivation of the Glycine Transporter 1 Gene Discloses Vital Role of Glial Glycine Uptake in Glycinergic Inhibition,” *Neuron*, vol. 40, pp. 785–796, 2003.
- [68] E. Dumitrescu, D. P. Karunaratne, M. K. Prochaska, X. Liu, K. N. Wallace, y S. Andreescu, “Developmental toxicity of glycine-coated silica nanoparticles in embryonic zebrafish,” *Environ. Pollut.*, vol. 229, pp. 439–447, 2017, doi: 10.1016/j.envpol.2017.06.016.
- [69] D. W. Newell, A. Barth, T. N. Ricciardi, y A. T. Malouf, “Glycine Causes Increased Excitability and Neurotoxicity by Activation of NMDA Receptors in the Hippocampus,” *Exp. Neurol.*, no. 145, pp. 235–244, 1997.
- [70] I. R. Ramsay y P. C. Pullammanappallil, “Protein degradation during anaerobic wastewater treatment: Derivation of stoichiometry,” *Biodegradation*, vol. 12, no. 4, pp. 247–256, 2001, doi: 10.1023/A:1013116728817.
- [71] F. E. Scully, G. D. Howell, H. H. Penn, y K. Marina, “Small Molecular Weight Organic Amino Nitrogen Compounds in Treated Municipal Waste Water,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 10, 1988.

9. ANEXOS

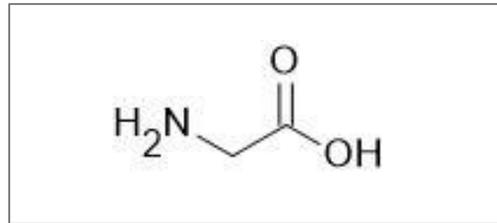


Figura 14. Estructura química del aminoácido glicina (elaboración propia).

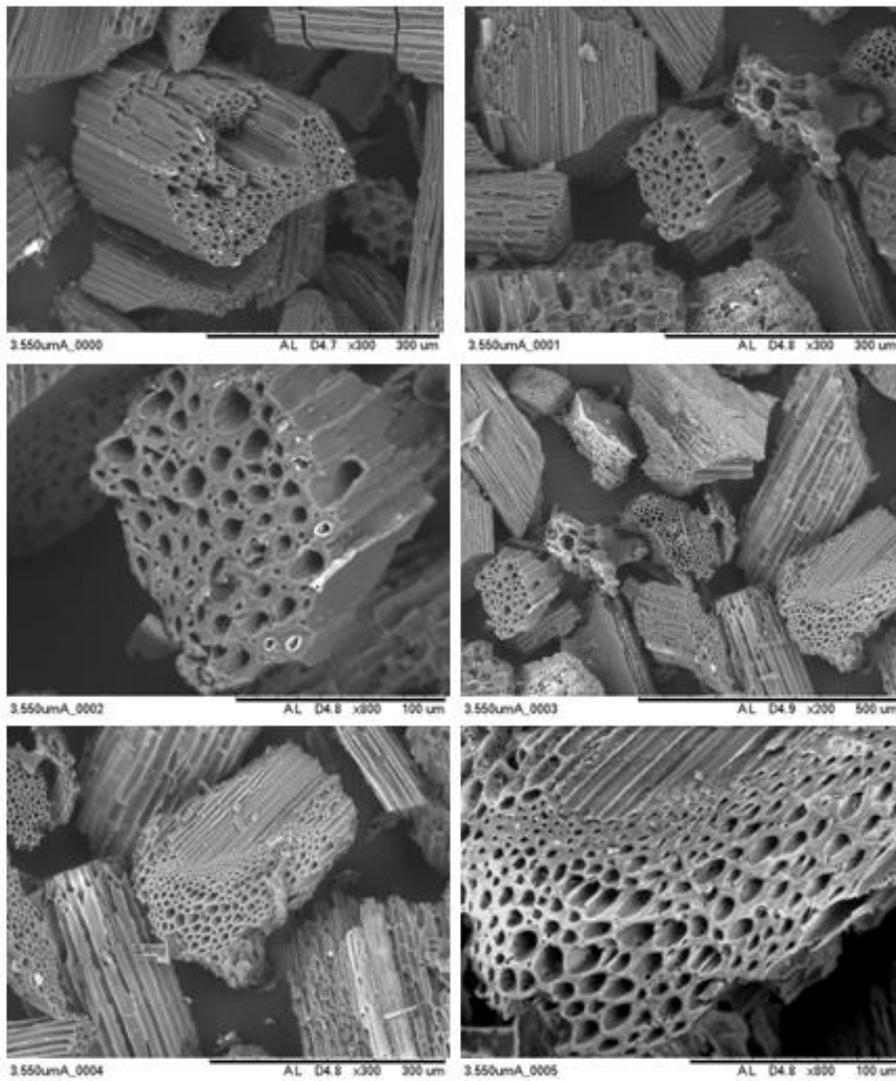


Figura 15. Caracterización inicial del biocarbón en tiempo 0.

10. APÉNDICES

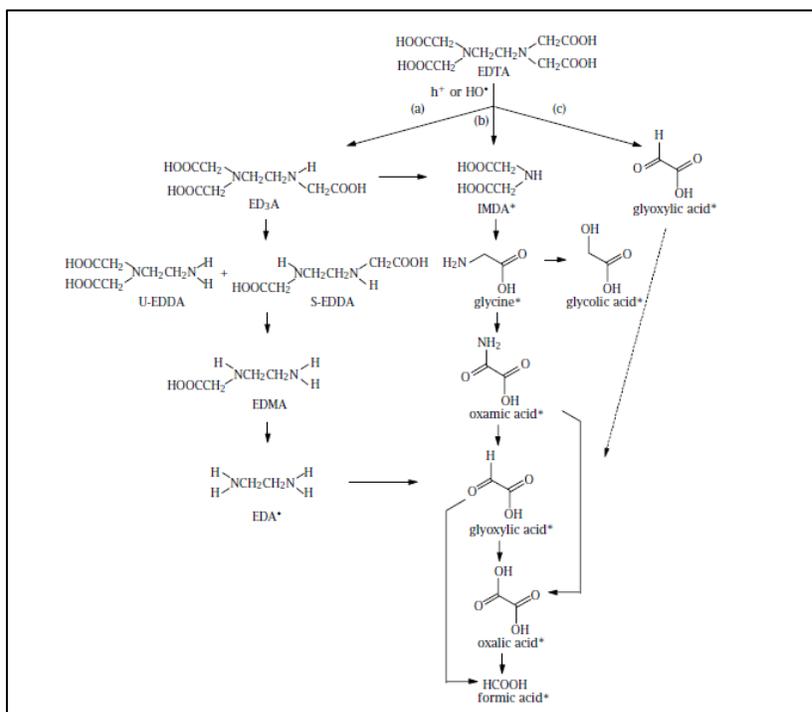


Figura 16. Posible mecanismo de degradación fotocatalítica del EDTA. *Productos identificados.

Otros productos detectados: amonio y formaldehído.

Tomado de: [33]

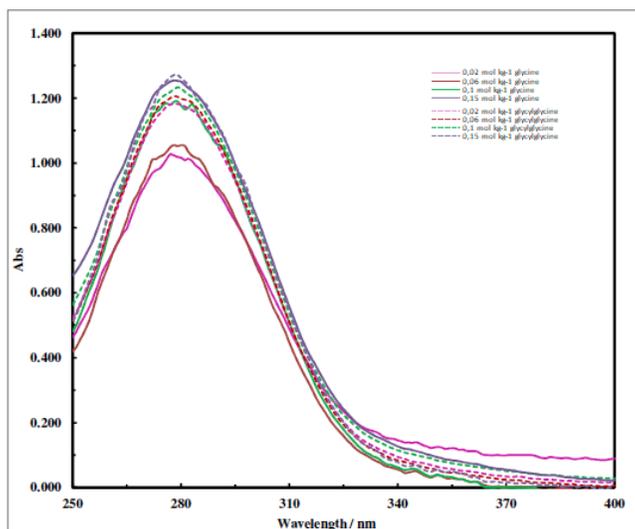


Figura 17. Espectro de absorbancia para diferentes composiciones de glicina (líneas sólidas) y glicil-glicina (líneas punteadas) en 0,0005 mol kg⁻¹ cloranfenicol.

Tomado de: [65]

Tabla 5. Clasificación de bacterias anaerobias que degradan aminoácidos.

Group	Species	Enzyme production*	Amino acids utilised	Characteristics
I	<i>C. bif fermentans</i>	proteo/saccharolytic	proline, serine, arginine, glycine, leucine, isoleucine, valine, ornithine, lysine, alanine, cysteine, methionine, aspartate, threonine, phenylalanine, tyrosine, tryptophan, and glutamate	organism that carry out Stickland reaction; proline utilised by all species; δ -aminovalerate, α -aminobutyrate and γ -aminobutyrate produced.
	<i>C. sordellii</i>	proteo/saccharolytic		
	<i>C. botulinum types A, B, F</i>	proteo/saccharolytic		
	<i>C. caloritolerans</i>	–		
	<i>C. sporogenes</i>	proteo/saccharolytic		
	<i>C. cochlearium – one strain.</i>	specialist		
	<i>C. difficile</i>	saccharolytic		
	<i>C. putrificum</i>	proteo/saccharolytic		
	<i>C. sticklandii</i>	specialist		
	<i>C. ghoni</i>	proteolytic		
	<i>C. manganotii</i>	proteolytic		
	<i>C. scatologenes</i>	saccharolytic		
	<i>C. lituseburensis</i>	proteo/saccharolytic		
	<i>C. aerofoetidum</i>	–		
	<i>C. butyricum</i>	saccharolytic		
	<i>C. caproicum</i>	–		
	<i>C. carnofoetidum</i>	–		
	<i>C. indolicum</i>	–		
	<i>C. mitelmanii</i>	–		
<i>C. saprotoxicum</i>	–			
<i>C. valerianicum</i>	–			
II	<i>C. botulinum types C</i>	proteo/saccharolytic	glycine, arginine, histidine and lysine	glycine used by all species; δ -aminovalerate not produced,
	<i>C. histolyticum</i>	proteolytic		
	<i>C. cochlearium – one strain</i>	specialist		
	<i>C. subterminale</i>	proteolytic		
	<i>C. botulinum types G</i>	–		
	<i>P. anaerobius</i>	–		
	<i>P. variabilis</i>	–		
	<i>P. micros</i>	–		
III	<i>C. cochlearium – one strain.</i>	Specialist	glutamate, serine, histidine, arginine, aspartate, threonine, tyrosine, tryptophan and cysteine	δ -aminovalerate not produced; histidine, serine and glutamate used by all species.
	<i>C. tetani</i>	Proteolytic		
	<i>C. tetanomorphum</i>	Saccharolytic		
	<i>C. lentoputrescens</i>	–		
	<i>C. limosum</i>	proteolytic		
	<i>C. malenomenatum</i>	specialist		
	<i>C. microsporium</i>	–		
	<i>C. perfringens</i>	proteo/saccharolytic		
	<i>C. butyricum</i>	saccharolytic		
	<i>P. asaccharolyticus</i>	–		
	<i>P. prevotii</i>	–		
<i>P. activus</i>	–			
IV	<i>C. putrefaciens</i>	proteolytic	serine and threonine	δ -aminovalerate not produced
V	<i>C. propionicum</i>	specialist	alanine, serine, threonine, cysteine and methionine	δ -aminovalerate not produced

Tomado de: [70]