



Introducción

Aspectos Generales

Introducción General

El efecto de la contaminación en el medio ambiente y principalmente en *aguas superficiales* y *suelos* recibe una creciente atención [1,2]. Por otra parte, la superficie terrestre y acuática contiene una diversidad de sustancias orgánicas e inorgánicas (solubles e insolubles) presentes en sus lechos naturales.

La materia orgánica puede clasificarse en dos tipos según su origen: *no húmicas* y *húmicas* [2]. Entre los *no húmicos* se incluyen carbohidratos, proteínas, grasas, taninos y derivados provenientes de residuos de animales y plantas muertas. La materia orgánica *húmica* se produce por la degradación química y enzimática (microbiana) de los materiales no húmicos [2]. Otra fuente importante de formación de sustancias húmicas (SH) es el *compostaje* producido en el tratamiento bio-oxidativo controlado

de residuos sólidos orgánicos urbanos o rurales [3,4], permitiendo el reciclado de desperdicios biodegradables en la enmienda y/o fertilización de suelos.

La relevancia fotoquímica de las SH está asociada con su actividad como *fotosensibilizadores* naturales presentes en aguas superficiales, siendo capaces de activar al O_2 generando especies reactivas oxidantes [5], como oxígeno singulete 1O_2 [6], radical anión superóxido $O_2^{\bullet-}$ [7], H_2O_2 [8], radical hidroxilo HO^{\bullet} [9], peróxidos orgánicos [10] y estados triplete reactivos [11]. Durante estos procesos, las SH sufren fototransformaciones como la fotodegradación [12], y fotomineralización [6].

Los cromóforos más comunes presentes en los SH son grupos fenólicos, quinónicos, amino,

carboxílicos y éteres, que posibilitan diversos caminos fotoquímicos [13]. Los diferentes grupos, incluyendo los carbonilos y quinonas se supone que son intermediarios responsables de la actividad fotosensibilizadora de las SH [14]. Sin embargo, debido al espectro de absorción no específico de las SH y a la variedad de cromóforos, una de las formas de dilucidar los mecanismos involucrados es mediante el uso de técnicas resueltas en el tiempo con excitación láser, aunque la interpretación de los resultados no resulte sencilla [15].

Por otra parte, los residuos sólidos urbanos y agropecuarios constituyen un gran reservorio de materia orgánica. Sin embargo, no pueden usarse directamente para enriquecer a los suelos, sino que hay que humificarlos (compostarlos) previamente. La aplicación de este tipo de tratamiento de remediación resulta benéfica siempre que el compost obtenido esté libre de contaminantes.

En tanto, se espera que la información obtenida en el marco de este trabajo de tesis doctoral relacionada a los métodos de compostaje a escala de laboratorio pueda emplearse en escalas mayores. Por otro lado, se busca realizar una caracterización completa de las SH obtenidas con vista a sus potenciales usos por ejemplo, como fotosensibilizadores

naturales, secuestrantes de iones. También se pretende entender de qué manera afecta a los procesos oxidativos avanzados (AOPs) la presencia de materia orgánica en suelos y aguas naturales (modelado por AH). En el caso de las sustancias húmicas extraídas de suelo marino la información es principalmente de interés ecológico.

En este sentido, nuestro punto de partida en este trabajo de tesis está dado por el estado de investigación, que especificamos en los antecedentes. Los resultados y la discusión son presentados conjuntamente para su mejor comprensión y subdivididos en cuatro partes. De manera adicional a la introducción general, en cada capítulo se realiza una introducción específica relacionada con la temática del mismo.

A continuación detallamos cómo es la organización en capítulos de este trabajo.

Capítulo 1: Se presentan los antecedentes que son nuestro punto de partida para el desarrollo de la tesis.

Capítulo 2: Se describen los métodos y equipos empleados.

En los capítulos 3-6 se presentan y discuten los resultados de:

Capítulo 3: La caracterización de las sustancias húmicas mediante diversas técnicas.

Capítulo 4: La cinética de oxidación de ácidos húmicos mediada por radicales inorgánicos.

Capítulo 5: Estudios resueltos en el tiempo de las especies generadas por fotólisis de sustancias húmicas.

Capítulo 6: La influencia de las sustancias húmicas en el crecimiento de algas bentónicas.

En el **Capítulo 7** se presentan las conclusiones generales.

Por último, esperamos que nuestro trabajo aporte información útil, para la discusión sobre el uso de enmiendas y para la optimización de los procesos de descontaminación.



Referencias

1. Holt, M.S. Sources of chemical contaminations and routes into freshwater environment. *Food Chem. Toxicol.* **38** (2000) S21–S27
2. Bohn, H.L., Mc Neal, B.L., O'Connor, G.A. *Química del Suelo*, Limusa-Grupo Noriega Ed. (1993)
3. De Bertoldi, M., Ferranti, M.P., L'Hermite, P., Zucconi, F. Compost: production, quality and use. In: Proc Symp Commission of the European Communities, Elsevier Applied Science, London New York (1987)
4. Finstein, M.S., Miller, F.C., Strom, P.F., MacGregor, S.T., Psarianos K.M. Composting ecosystem management for waste treatment. *Biotechnol.* **1** (1983) 346
5. Bushaw, K. L., Zepp, R. G., Tarr, M. A., Schulz-Jander, D., Bourbonniere, R. A., Hodson, R. E., Miller, W. L., Bronk, D. A., Moran, M.A. Photochemical release of biologically available nitrogen from aquatic dissolved organic matter. *Nature.* **381** (1996) 404–407
6. a) Zepp, R.G., Wolfe, N.L., Baughmann, G.L., Hollis, R.C. Singlet oxygen in natural waters. *Nature.* **267** (1977) 421–423; b) Haag, W.R., Hoigné, J., Gassman, E., and Braun, A.M., Singlet oxygen in surface waters – Part II: quantum yields of its production by some natural humic materials as a function of wavelength. *Chemosphere.* **641** (1984) 641–650; c) Frimmel, F.H., Bauer, H., Putzlen, J., Murasecco, P., Braun, A.M., Laser flash photolysis of dissolved aquatic humic material and the sensitized production of singlet oxygen. *Environ. Sci. Technol.* **21** (1987) 541–545
7. Goldstone, J.V., Voelker, B.M. Chemistry of superoxide radical in seawater: CDOM associated sink of superoxide in coastal waters. *Environ. Sci. Technol.* **34** (2000) 1043–1048
8. Scully, N. M., Lean, D. R. S., Cooper, W. J., McQueen, D. J. Hydrogen peroxide formation interaction of UV radiation and dissolved organic carbon in lakewaters along a 43–75 °N gradient. *Limnol. Oceanogr.* **41** (1996) 540–548
9. Vaughan, P., Blough, N.V. Photochemical formation of hydroxyl radical by constituents of natural waters. *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 2947–2953
10. Cooper, W. J., Zika, R. G., Petasne, R. G, and Fischer, A. M. Sunlight-induced photochemistry of humic substances in natural waters: major reactive species. In *Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants*; Suffet, I. H., and P. MacCarthy, Eds.; American Chemical Society: Washington, DC (1989) pp. 333–362
11. Richard, C., Vialaton, D., Aguer, J.-P., and Andreux, F. Transformation of monuron photosensitized by soil extracted humic substances: energy or hydrogen transfer mechanism. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **111** (1997) 265–271
12. Schmitt-Koplin, P., Hertkorn, N., Schulten, H.R., Kettrup, A. Structural changes in a dissolved soil humic acid during photochemical degradation processes under O₂ and N₂ atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 2531–2541
13. Murray K., Linder P.W. Fulvic acids: structure and metal binding. *J. Soil Sci.* **35** (1984) 217–222

14. Vialaton, D, Pilichowski, JF, Baglio, D, Paya-Perez, A, Larsen, B, Richard, C. Phototransformation of propiconazole in aqueous media. *J Agric Food Chem.* **49** (2001) 5377–5382

15. Lang, K., Wagnerova, D.M., Klementova, S., Kubat, P. Humic substances-excited states, quenching by metal ions, and photosensitized degradation of chlorophenols. *Czech. Chem. Comm.* **62** (1997) 1159–1168

Capítulo 1