



UNIVERSIDAD DE MURCIA

ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO

Aplicación de técnicas de remediación en
aguas y suelos contaminados por residuos
de herbicidas

D. Manuel Gambín Pozo
2021



TESIS DOCTORAL

Aplicación de técnicas de remediación en aguas y suelos contaminados por residuos de herbicidas

Manuel Gambín Pozo

Murcia, 2021

Directores:

Dr. Simón Navarro García

Catedrático de Química Agrícola de la Universidad de Murcia

Dr. Gabriel Pérez Lucas

Profesor Contratado Doctor de la Universidad de Murcia



D. **Simón Navarro García**, Catedrático de Química Agrícola y D. **Gabriel Pérez Lucas**, Profesor Contratado Doctor, ambos adscritos al Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología de la Universidad de Murcia

AUTORIZAN

La presentación, en la modalidad de compendio de publicaciones, de la Tesis Doctoral titulada **APLICACIÓN DE TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN EN AGUAS Y SUELOS CONTAMINADOS POR RESIDUOS DE HERBICIDAS**, realizada por D. **Manuel Gambín Pozo**, bajo nuestra inmediata dirección y supervisión, y que presenta para la obtención del Grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

En Murcia, a 15 de abril de 2021

Fdo.: Simón Navarro García

Fdo.: Gabriel Pérez Lucas

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer de todo corazón a las personas que han contribuido en el desarrollo de este manuscrito:

Al Dr. Simón Navarro García, por su confianza, y generosidad en este proyecto. Sin su experiencia, acompañamiento y fe no habría podido realizar este trabajo.

Al Dr. Gabriel Pérez Lucas, por su incansable trabajo, paciencia y dedicación para que este proyecto haya podido llevarse a cabo.

A mi madre, por la ternura, sacrificios y trabajo que ha hecho por mi crecimiento y educación. Por ser mi ejemplo de persona.

A mi hermano, por ser mi horizonte profesional y personal, la brújula que me ha guiado hasta aquí.

A Gemma, por su apoyo, cariño y motivación.

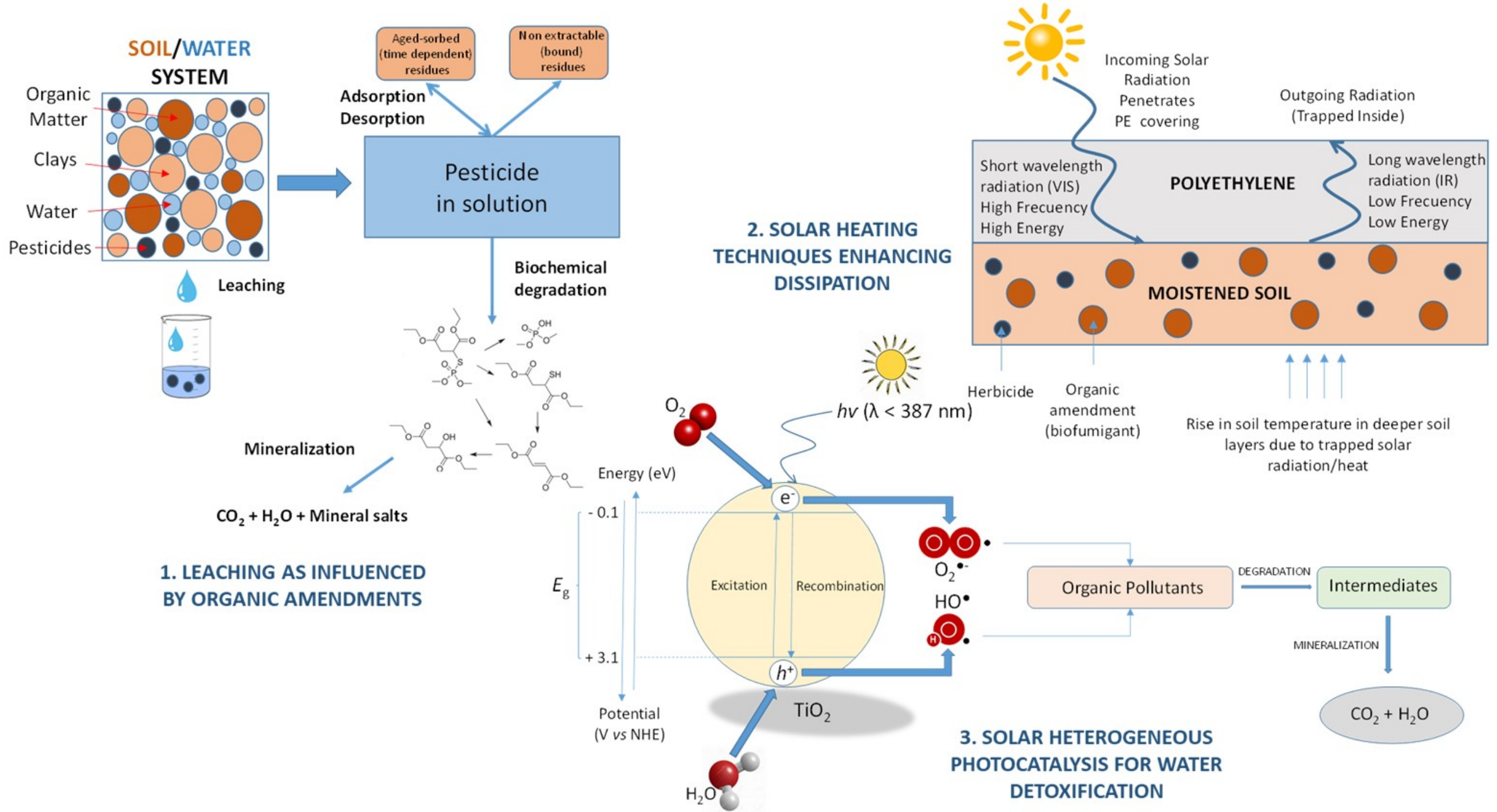
A la memoria de mi padre, por la fortaleza y fuerza que me ha dado.

A Dios † por haberme acompañado y mantenido constante en el trabajo.

A mi madre, hermano y Gemma,

Por su confianza

GRAPHICAL ABSTRACT - HERBICIDE RESIDUES IN SOIL AND WATER



Listado de abreviaturas y símbolos utilizados

ABV	Abono verde
AD	Agua desionizada
AF	Aclonifén
AL	Agua de lixiviación
AM	Agua mineral
ANOVA	Análisis de varianza
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflectance-Fourier Transformed Infrared Spectroscopy
BET	Brunauer-Emmet-Teller
C_0	Concentración inicial del herbicida
C_a	Concentración adsorbida
CA	Cantidad añadida (μg)
CAC	Cavitación acústica
C_e	Concentración en equilibrio
CE	Conductividad Eléctrica
C_i	Concentración inicial
CIC	Capacidad de Intercambio catiónico
CO	Carbono orgánico
COD	Carbono orgánico disuelto
COPs	Compuestos Orgánicos Persistentes
COT	Carbono orgánico Total
CP	Curva de penetración
CR	Clortoluron
CRL	Cantidad recuperada en lixiviados (μg)
CRS	Cantidad recuperada en suelo (μg)
C_t	Concentración del herbicida a un tiempo determinado
CTR	Cantidad total recuperada (μg)
DE	Desviación estándar
DM	Diferencia media
ECO	Estiércol de oveja
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
E_g	Ancho de banda (eV)
ELI	Experimental Leaching Index
ENH	Electrodo Normal de Hidrógeno
ERO	Especie Reactiva Oxigenada
ESC	Estiércol de cabra
FAO	Food Agricultural Organization
FE-SEM	Fiel Emission-Scanning Electron Microscopy
F_{map}	Factor (mean anual pluviometry)
GC	Gas Chromatography
GIP	Gestión Integrada de Plagas
GUN	Guano
GUS	Groundwater Ubiquity Store
h	Constante de Plank
HAPs	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos
HO^\bullet	Radical hidroxilo
HPLC-DAD	High Performance Liquid Chromatography-Diode Array Detector
IR	Isoproturon
JCR	Journal Citation Report

<i>k</i>	Constante de velocidad (tiempo ⁻¹)
<i>K</i>	Coeficiente de adsorción (L-H)
<i>K_d</i>	Coeficiente de distribución
<i>K_{OC}</i>	Coeficiente de adsorción normalizado al carbono orgánico
<i>K_{OC}</i>	Coeficiente de partición octanol/agua
LB	Lixiviación baja
LIX	Leachability Index
LLE	Liquid-Liquid Extraction
LM	Lixiviación media
LN	Lixiviación nula
LOD	Límite de detección
LOQ	Límite de Cuantificación
MLIX	Masa total recuperada [masa recuperada (μg)/masa adicionada (μg)]
MO	Materia orgánica
MOD	Materia orgánica disuelta
MOI	Materia orgánica insoluble
MON	Materia orgánica natural
MOS	Materia orgánica soluble
Ms	Masa de suelo (g)
MS	Material suplementario
MSD	Mass Spectrometer Detector
MZ	Metribuzin
NT	Nitrógeno Total
¹ O ₂	Oxígeno singlete
O ₂ ^{•-}	Anión superóxido
ODS	Objetivos de Desarrollo Sostenible
OF	Oxifluorén
PAN	Plan de Acción Nacional
PAOs	Procesos Avanzados de Oxidación
PCBs	Bifenilos Policlorados
PCC	Punto de carga cero
PDS	Peroxodisulfato
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidad
p <i>K_a</i>	Constante de disociación
PL	Pendimetalina
PM	Peso molecular
PDS	Peroxodisulfato
<i>P_{vc}</i>	Presión de vapor (mm Hg)
<i>R</i>	Reflectancia difusa
<i>R</i>	Coeficiente de determinación
RAF	Residuos Agroforestales
RAI	Residuos Agroindustriales
RCP	Recuperación (%)
RLPI	Relative Leaching Potential Index
RPD	Reproducibilidad (%)
RPT	Repetibilidad (%)
SB	Suelo biosolarizado
SC	Suelo control
SC	Semiconductor
SE	Significación estadística

S_{H_2O}	Solubilidad en agua
SLE	Solid-Liquid Extraction
$SO_4^{\bullet-}$	Radical anión sulfato
SS	Suelo solarizado
$S_{Y/X}$	Error Estándar de Estimación
$t_{1/2}$	Tiempo de vida media
TL	Trifluralina
TZ	Terbutilazina
UPLC	Ultra Performance Liquid Chromatography
UV	Ultravioleta
ν	Frecuencia
VP	Volumen de poro
VRC	Vermicompost
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction
ϕ	Rendimiento cuántico
\bar{X}	Media

Resumen	1
Abstract	2
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. AGUA Y SUELO: RECURSOS NATURALES IMPRESCINDIBLES	
PARA UNA AGRICULTURA SOSTENIBLE	5
1.1.1. Disponibilidad de agua y recursos hídricos	8
1.1.2. Calidad de agua vs contaminación	11
1.1.3. El suelo: Importancia agrícola y ambiental	13
1.1.4. Importancia de la materia orgánica del suelo	17
1.1.5. Contaminación del suelo	21
1.2. PLAGUICIDAS: CONCEPTO, CLASIFICACIÓN Y UTILIZACIÓN AGRÍCOLA	24
1.2.1. Herbicidas y malas hierbas	29
1.2.2. Problemática ambiental derivada del uso de herbicidas	30
1.2.3. Comportamiento de los herbicidas en el suelo:	
Procesos y factores responsables	32
1.3. DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS	34
1.3.1. Procesos convencionales de descontaminación de aguas.	
Potabilización vs depuración	35
1.3.2. Tecnologías Avanzadas de Oxidación	36
1.3.2.1. Procesos Fotoquímicos	38
1.3.2.1.1. Proceso Foto-Fenton	39
1.3.2.1.2. Fotocatálisis Heterogénea	40
1.3.2.1.3. Cavitación Acústica	46
1.4. DESCONTAMINACIÓN DE SUELOS	47
1.4.1. Técnicas de descontaminación y remediación de suelos	47
1.4.1.1. Ozonización	49
1.4.1.2. Solarización y Biosolarización	50
2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	55
2.1. JUSTIFICACIÓN	57
2.2. OBJETIVOS	60
2.3. NORMATIVA CITADA	61
3. MATERIAL Y MÉTODOS	63
3.1. MATERIA ACTIVAS	65

3.2. CATALIZADORES Y REACTIVOS.....	66
3.3. SUELO.....	66
3.4. ENMENDANTES UTILIZADOS EN LOS ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN Y LIXIVIACIÓN	67
3.5. BIOFUMIGANTES EMPLEADOS EN EL ESTUDIO DE BIOSOLARIZACIÓN.....	67
3.6. DETERMINACIÓN DE K_{oc}	68
3.7. ENSAYOS DE DEGRADACIÓN EN SUELO.....	68
3.8. PROCEDIMIENTO DE LIXIVIACIÓN.....	69
3.8.1. Índices de lixiviación	69
3.9. ENSAYO DE SOLARIZACIÓN Y BIOSOLARIZACIÓN	71
3.10. OZONIZACIÓN DEL SUELO	72
3.11. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA EN AGUA.....	72
3.11.1. Degradación de herbicidas en aguas mediante Fotocatálisis Solar Heterogénea	72
3.11.2. Cavitación Acústica	74
3.12. DETERMINACIONES ANALÍTICAS.....	75
3.12.1. Caracterización de los materiales semiconductores empleados como fotocatalizadores.....	75
3.12.2. Análisis de carbono orgánico disuelto y aniones.....	76
3.12.3. Extracción y análisis de residuos de herbicidas	76
3.12.3.1. Extracción	76
3.12.3.2. Análisis cromatográfico	77
3.13. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	78
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	79
4.1. DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE LOS HERBICIDAS OBJETO DE ESTUDIO.....	81
4.2. VALORES EXPERIMENTALES DE K_{oc}	85
4.3. DEGRADACIÓN DE HERBICIDAS EN SUELOS NO ENMENDADOS Y ENMENDADOS CON RAF, RAI Y ECO	86
4.4. LIXIVIACIÓN DE HERBICIDAS EN SUELOS NO ENMENDADOS Y ENMENDADOS CON RAF, RAI Y ECO	87
4.4.1. Índices de lixiviación calculados	93
4.5. EFECTO DE LOS PROCESOS DE SOLARIZACIÓN Y BIOSOLARIZACIÓN EN LA DEGRADACIÓN DE LOS HERBICIDAS EN EL SUELO	95

4.5.1. Efecto hidrotérmico de la solarización en la disipación de los herbicidas en el suelo	96
4.5.2. Cinética de disipación de los residuos de herbicidas durante la solarización del suelo	97
4.6. ELIMINACIÓN DE RESIDUOS MEDIANTE OZONIZACIÓN DEL SUELO.....	101
4.7. ELIMINACIÓN DE RESIDUOS DE HERBICIDAS EN AGUAS	103
4.7.1. Eliminación de residuos en las aguas seleccionadas mediante Fotocatálisis Solar Heterogénea	103
4.7.1.1 <i>Efecto de sustancias interferentes en el proceso fotocatalítico</i>	106
4.7.2. Eliminación de residuos en agua mediante cavitación acústica	109
5. CONCLUSIONES	111
6. BIBLIOGRAFÍA.....	117
7. MATERIAL SUPLEMENTARIO	151
8. ACTIVIDADES FORMATIVAS Y PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.....	173
ÍNDICE DE TABLAS.....	177
ÍNDICE DE FIGURAS.....	181
ARTÍCULOS PUBLICADOS.....	185

Resumen

Cuando un plaguicida es aplicado al medio ambiente, se distribuye entre los cuatro compartimentos medioambientales: suelo, agua, aire y organismos vivos (biota). Hay tres procesos fundamentales que condicionan su comportamiento: 1) Adsorción (unión a las partículas de suelo, principalmente arcillas y materia orgánica), 2) Transferencia (movimiento desde el lugar de aplicación a otros) y 3) Degradación fotoquímica (inducida por la radiación VIS/UV), química (reacciones de hidrólisis, oxidación, etc.) y microbiológica (producida por los microorganismos mediante acción metabólica o enzimática). Estos procesos condicionan su persistencia (tiempo requerido para reducir su concentración a la mitad) en el suelo.

Entre los procesos responsables de su movimiento, cabe destacar los siguientes: 1) Difusión, 2) Volatilización, 3) Deriva, 4) Erosión y escorrentía, 5) Absorción por la planta, 6) Acumulación en organismos y 7) Lixiviación. La lixiviación es elevada para aquellos plaguicidas que se adsorben débilmente y presentan elevada persistencia, sobre todo en zonas climáticas con elevado régimen pluviométrico y baja temperatura debido a la recarga del acuífero, y también en suelos con bajo contenido en materia orgánica y textura arenosa. Por lo tanto, la evaluación de la vulnerabilidad de las aguas subterráneas es de vital importancia. La mejor solución es prevenir la contaminación de las mismas para evitar una situación peligrosa, ya que la eliminación de residuos es compleja, cara y requiere bastante tiempo. Además de reducir el uso de plaguicidas, existen dos líneas de trabajo para resolver el problema de la contaminación. La primera, es evitar descargas incontroladas y la segunda, usar métodos físicos (adsorción, filtración por membrana, etc.), químicos (oxidación, precipitación etc.) y biológicos (filtros, lodo activado, etc.). En este contexto, el desarrollo de las aplicaciones de la Química Solar resulta de vital importancia, especialmente las derivadas de procesos fotoquímicos basados en las reacciones químicas que se producen tras la absorción de fotones sobre la superficie de los reactivos y/o catalizadores empleados. Entre ellos, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) han conseguido un gran protagonismo en los últimos años, especialmente la Fotocatálisis Heterogénea (Aceleración de una fotorreacción en presencia de un material semiconductor que actúa como fotocatalizador), ya que puede utilizar una fuente de energía renovable como es la luz solar. Así, los plaguicidas son oxidados “*in situ*” mediante la generación de especies muy oxidantes como los radicales hidroxilo (HO^{\bullet}), entre otros. La principal ventaja de las tecnologías fotoquímicas, es que son capaces de eliminar, o al menos reducir, la concentración de plaguicidas en el agua mediante mineralización, en lugar de traspasar el problema de un lado a otro, como ocurre con los procesos convencionales. Este tipo de tecnologías resultan especialmente interesantes en zonas con escasez de agua y caracterizadas por una agricultura intensiva y condiciones climáticas peculiares, donde los niveles anuales de radiación solar son muy elevados.

Teniendo en cuenta lo anterior, los principales objetivos perseguidos en este trabajo han sido los siguientes: i) Valorización de distintos enmendantes orgánicos (residuos agroforestales, agroindustriales y estiércol) en la adsorción, degradación y movilidad de ocho herbicidas comúnmente utilizados en los países mediterráneos y pertenecientes a cuatro familias diferentes (triazinas, fenil urea, difenil éter y dinitroanilinas); ii) Estimación del uso de la solarización y biosolarización como técnicas respetuosas con el medio ambiente para acelerar la degradación de los citados herbicidas y iii) Estimación de la eficacia de los PAOs (fotocatálisis heterogénea y cavitación acústica) en la fotodegradación de los herbicidas en diferentes matrices acuosas.

Los principales resultados obtenidos se pueden resumir en los siguientes: i) La adición de enmendantes orgánicos reduce, de manera significativa, la lixiviación de los herbicidas al aumentar su adsorción al suelo debido al aumento de materia orgánica en el mismo, ii) El empleo de técnicas de calentamiento del suelo (solarización y biosolarización) acelera de modo notorio la degradación de los herbicidas en el suelo, debido principalmente al aumento de temperatura del mismo y iii) El tratamiento de aguas mediante fotocatalisis heterogénea, empleando TiO_2 y ZnO en combinación con $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ y luz solar, y cavitación acústica con oxidantes y luz artificial, reduce de forma drástica la persistencia de los herbicidas en agua, aunque hay que tener en cuenta el efecto de los componentes disueltos en la matriz.

Palabras clave: Agua • Biosolarización • Comportamiento de herbicidas • Enmendantes orgánicos • PAOs • Solarización • Suelo

Abstract

When a pesticide is applied to the environment, it is dispersed among four major environmental compartments: soil, water, air and living organisms (biota). Three processes influence the fate of pesticides in the environment. They include: 1) adsorption (the binding to soil particles, mainly clays and organic matter), 2) transfer (movement away from the application site), and 3) degradation by photochemical (decomposition induced by UV/VIS radiant energy), chemical (hydrolysis, oxidation, etc.) and microbiological (breakdown by microorganisms through metabolic or enzymatic action) processes. These processes condition the persistence (the length of time required for one-half of the original amount to disappear) of a pesticide in the soil.

Several processes can move pesticides from the soil: 1) diffusion, 2) volatilization, 3) spray drift, 4) erosion and run-off, 5) plant uptake, 6) organisms accumulation and 7) leaching. Pesticide leaching is high for pesticides with weak adsorption and high persistence, in climatic areas with high rainfall regime and low temperatures due to great groundwater reloading and in soils with limited content of organic matter and sandy texture. Therefore, groundwater vulnerability must be assessed. Preventing groundwater pollution is the optimal solution to avoid a hazardous situation because if polluted with pesticides its cleaning is complex, time-consuming and expensive and usually cannot be easily amended. In addition to the reduction in the use of pesticides with high environmental toxicity, there are two main lines to resolve this problem. The first one is to avoid uncontrolled releases. The second one is the use of physical (membrane filtration, adsorption, etc.), chemical (precipitation, oxidation,) and biological (activated sludge, biological aerated filters, and others) methods to enhance the water quality. In this context, the development of Solar Chemistry Applications is considered to be of preferential importance, especially photochemical processes based on chemical reactions generated after the absorption of solar photons over the surface of some reactants and/or catalysts. Among them, Advanced Oxidation Processes (AOPs) have gained considerable interest and their applications have been recently increased, especially heterogeneous photocatalysis using a renewable source of energy as sunlight, defined as the acceleration of a photoreaction in the presence of semiconductor materials acting as photocatalysts. Pesticides are oxidized by “*in situ*” by generation of highly oxidant species such as hydroxyl (HO•) and other radicals. The main advantages of these technologies is that they achieve the removal or at least reduction of the pesticides by mineralization, in place of transferring them, as it happens with conventional processes. These technologies are especially interesting in regions characterized by an intensive agriculture and particular climatic conditions, where the annual levels of solar radiation are very high and water scarcity exists.

In view of the above, the main goals of this work were the following: i) Assessment of the influence of three different composted amendments (agro-forestry, agro-industrial and animal wastes) on the sorption, degradation and mobility of eight herbicides, commonly used in Mediterranean countries and belonging to four different families (triazine, phenylurea, diphenylether and dinitroaniline compounds); ii) Appraisal of the use of solarization and biosolarization as eco-friendly tools to enhance degradation of the herbicides, and; iii) Evaluation of AOPs (heterogeneous photocatalysis and acoustic cavitation) on the photodegradation of these herbicides in different water matrix.

The main findings achieved can be summarized as follows: i) Addition of organic amendments significantly decrease herbicide leaching by increased adsorption due to organic matter content, ii) Solar heating techniques (solarization and biosolarization) noticeably enhance herbicide degradation in the soil, mainly due to the increase in soil temperature, and iii). The water treatment by heterogeneous photocatalysis and acoustic cavitation using semiconductor materials (TiO₂ and ZnO) in tandem with an oxidant (Na₂S₂O₈), using natural and artificial light, drastically reduces the persistence of herbicides in water although the notorious effect of water matrix components must be considered.

Keywords: AOPs • Biosolarization • Herbicide Behaviour • Organic Amendments • Soil, Solarization • Water.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 AGUA Y SUELO: RECURSOS NATURALES IMPRESCINDIBLES PARA UNA AGRICULTURA SOSTENIBLE

El agua y el suelo son dos recursos estratégicos e imprescindibles para la vida que contribuyen a la nutrición humana y a la seguridad alimentaria a partir de alimentos de calidad procedentes de la producción agrícola. Por tanto, su correcto manejo, resulta clave para conseguir la ansiada Agricultura Sostenible.

La sostenibilidad es la base del nuevo modelo agrario europeo, modelo cuyo objetivo es crear un plan de acción global, donde la Agricultura se desarrolle en un contexto económicamente viable, pero a la vez socialmente aceptable, que asegure un respeto por el medio ambiente. El Comité Técnico Asesor de FAO ([TAC-FAO, 1978](#)) definió la Agricultura Sostenible como: *“Aquella que maneja o utiliza con éxito los recursos disponibles, para que la producción satisfaga las necesidades de la población humana al tiempo que mantiene o mejora la calidad del medio ambiente y conserva los recursos naturales”*. De hecho, el objetivo de la Directiva de Uso Sostenible (2009/128/EC) es *“garantizar un alto grado de protección de la salud humana, animal y del medio ambiente, del efecto de los productos fitosanitarios, incidiendo con especial énfasis en la protección del medio acuático, donde se promociona la Gestión Integrada de Plagas (GIP) que pretende conseguir el desarrollo de cultivos sanos con la mínima alteración posible de los agroecosistemas, e impulsar el uso racional y sostenible de los productos fitosanitarios”*. El artículo 4 de la Directiva exigía a los estados miembros planes de acción nacionales que incluyeran dichos objetivos. ([CE, 2009a](#)). Por

transposición de la citada Directiva, el estado español publicó el RD 1311/2012, donde se establece el marco de actuación para conseguir un uso sostenible de los productos fitosanitarios (BOE, 2012). Para ello, se elaboró un Plan de Acción Nacional 2013-2017 (PAN) donde se recogieron todas las actuaciones propuestas para el cumplimiento del mandato comunitario (PAN, 2012), actualmente en ejecución mediante el nuevo PAN 2018-2022 (PAN, 2020). Entre esas actuaciones, se encuentran, como objetivos generales, *“reducir los riesgos y efectos derivados de la utilización de productos fitosanitarios, especialmente en el ámbito de la salud humana y del medio ambiente”* y como objetivos específicos, entre otros, *“fomentar técnicas que minimicen el riesgo de la utilización de productos fitosanitarios”*, en consonancia con la Directiva 2013/39/UE (CE, 2013) que promueve el desarrollo de tecnologías innovadoras para el tratamiento del agua evitando soluciones costosas.

Nuestra propia existencia depende del agua, necesaria para beber y producir los alimentos. Es vital para reducir la carga mundial de enfermedades y mejorar la salud y el bienestar de la población. El agua es el centro del desarrollo sostenible y es indispensable para el progreso socioeconómico, la salud de los ecosistemas y para garantizar la vida humana en la Tierra. Se necesitan suministros de agua dulce no contaminada (agua potable) para garantizar todo lo anteriormente comentado. Por eso, dentro de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), el Objetivo 6 tiene por objeto *“garantizar la disponibilidad de agua limpia y su gestión sostenible y el saneamiento para todos”* (ONU, 2015). Pero, además, el agua está presente en muchos de los otros objetivos de la Agenda 2030.

En el escenario actual, con un aumento progresivo de la población (estimado en 9.700 millones en 2050) (ONU, 2019) y un mayor desarrollo socioeconómico (urbanización e industrialización) se necesita una mayor producción agrícola. La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) estima ese aumento en aproximadamente un 60 % para el 2050 (FAO, 2020). Así, además del aumento de la demanda, la contaminación del agua, producida principalmente por la Agricultura, es un gran problema de interés mundial (FAO, 2018), en especial para las aguas subterráneas, fuente cada vez más frecuente de agua potable. El cambio climático también ha contribuido a las alteraciones en los patrones de lluvia, provocando que según FAO (2020) *“los recursos de agua dulce disponibles por persona hayan disminuido más de un 20 % en lo que llevamos de siglo y 3.200 millones de personas viven en zonas agrícolas que experimentan niveles altos o muy altos de estrés hídrico”*.

El agua subterránea es un recurso natural de vital importancia con alto valor económico. De ella depende casi la mitad del suministro de agua potable en el mundo (WWAP, 2009), al tiempo que juega un papel clave en la producción de alimentos, representando más del 40 % del uso global

para riego agrícola (Siebert et al., 2010). El agua subterránea es la materia prima más extraída del mundo con una tasa de extracción en torno a $980 \text{ km}^3 \text{ año}^{-1}$. Concretamente, en la UE, la extracción de agua subterránea asciende a unos $53 \text{ km}^3 \text{ año}^{-1}$, lo que constituye una cantidad significativa del total de agua dulce en muchos países de Europa, que oscila entre el 9 % (Rumania) y casi el 100 % (Dinamarca). Una gran proporción se utiliza con fines agrícolas, con porcentajes que varían entre el 0 % (Polonia) a casi el 100 % (Luxemburgo). Además, el agua subterránea es un contribuyente muy importante para uso doméstico con porcentajes que oscilan entre el 16 % (Irlanda) y el 100 % (Austria). En la Figura 1.1 se muestran datos significativos en relación a la cantidad de agua subterránea a nivel mundial y al consumo en cada país de la UE (28).

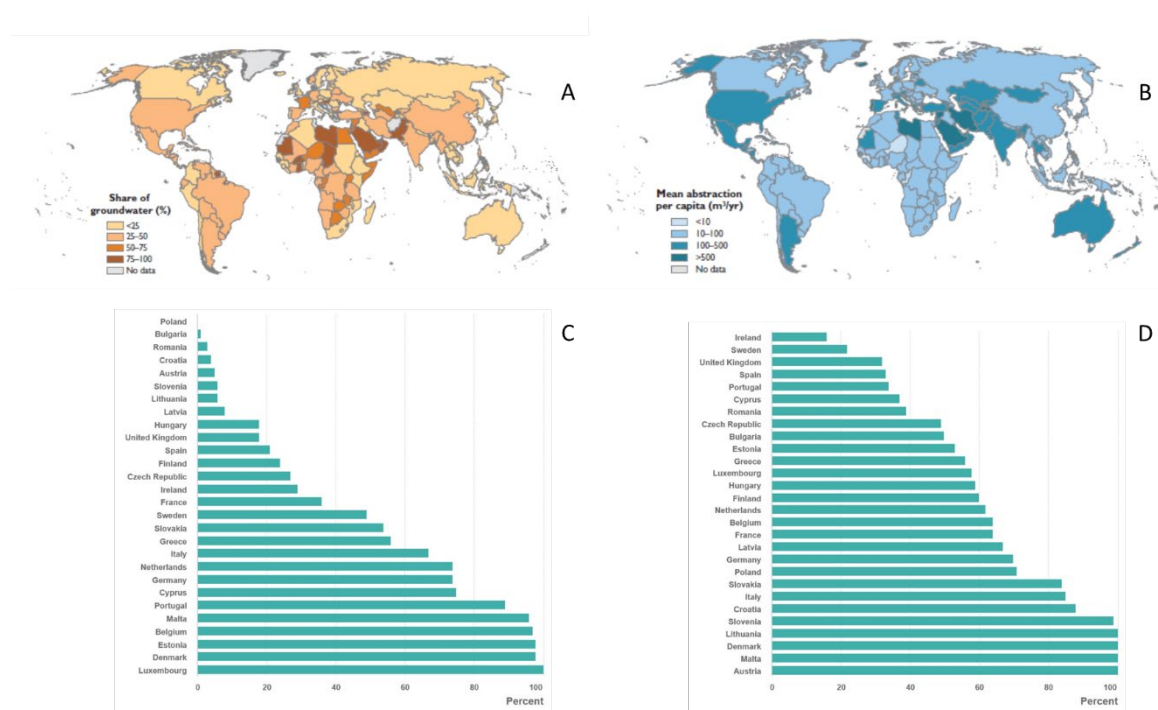


Figura 1.1: Porcentajes de agua subterránea (A) y extracción por habitante (B) en distintas zonas del globo, y porcentajes utilizados para riego agrícola (C) y suministro público (D) en los distintos países de la UE (28) (Margat y van der Gun, 2013).

Por lo tanto, el agua subterránea juega un papel clave en el sustento de la vida y las actividades humanas, aunque actualmente, se ve amenazada por la sobreexplotación y la degradación de su calidad. El cambio climático y de uso de la tierra y el crecimiento de la población plantean serias amenazas para las aguas subterráneas, lo que afecta tanto a la cantidad como a la calidad de las mismas, siendo la Agricultura, en particular, la mayor causante de su contaminación debido al excesivo empleo de productos agroquímicos en muchas zonas.

Por otra parte, el suelo es un recurso insustituible que sustenta la vida en el planeta, ya que nos provee de materias primas, facilita la reserva de agua, es almacén de nutrientes, fuente de energía

(biomasa) y reserva de la biodiversidad pero también está en peligro por la alta demanda de alimentos y energía de una población en constante aumento. Al igual que el agua, los suelos saludables son un requisito previo básico para garantizar todas estas necesidades en el mundo. Una mejora de la fertilidad y productividad del suelo contribuirá a lograr varios de los ODS (Nº 2 “Hambre Cero” y Nº 3 “Salud y Bienestar”), además de conservar la biodiversidad (Nº 15 “Vida de ecosistemas terrestres”), aumentar la resistencia de los ecosistemas ante el cambio climático (Nº 13 “Acción por el clima”) y almacenar agua de mayor salubridad (Nº 6 “Agua limpia y saneamiento”). Sin embargo, la Humanidad se enfrenta a una presión continua sobre la viabilidad de este recurso. En particular, a diversos tipos de degradación (física, química y biológica), que evidencian una reducción de la calidad del suelo, lo que provoca una disminución de su fertilidad y, por tanto, el empobrecimiento de las cosechas (FAO, 2018).

En este contexto, donde necesitamos “*producir más con menos*”, la Agricultura juega un papel preponderante en el camino hacia la sostenibilidad, ya que la forma en la que se gestione el uso del suelo y el agua, será crucial para garantizar la nutrición mundial y la seguridad alimentaria. La Agricultura de regadío, según FAO (2021), “*representa más del 70 % de las extracciones mundiales de agua y está considerada como la principal fuente de contaminación tanto del agua como del suelo*” debido, sobre todo, al uso intensivo de los agroquímicos, en especial los productos fitosanitarios, y más concretamente los herbicidas (aplicados directamente al suelo), que si bien, son necesarios para asegurar un rendimiento agrícola que permita producir alimentos de buena calidad a precios razonables, provocan riesgos adversos que pueden tener efectos perjudiciales, tanto para la salud humana como para el medio ambiente.

En los últimos años, la sociedad está tomando conciencia de que los recursos naturales, el agua y el suelo en particular, son limitados y deben utilizarse de forma racional para garantizar el desarrollo sostenible de todos los seres humanos, al objeto de garantizar las demandas de la población, tanto del presente como del futuro. Por ello, actualmente muchos esfuerzos van dirigidos a la identificación de riesgos y a la búsqueda de técnicas de descontaminación sostenibles que garanticen la protección de ambos recursos naturales.

1.1.1 Disponibilidad de agua y recursos hídricos

El agua es uno de nuestros recursos naturales más valiosos ya que, en su ausencia, no sería posible la vida en la Tierra. De hecho, el agua representa entre el 50-90 % de la masa de todos los seres vivos y además es fundamental para sustentar nuestro desarrollo económico, social y vital.

Del total de agua que existe en el planeta (1,4 millones de Km^3), el 97,5 % se encuentra en océanos y mares (agua salada), y sólo el 2,5 % corresponde a agua dulce. De este 2,5 %, el 69 % se encuentra en forma de hielo en los glaciares, el 30 % bajo tierra en forma de agua subterránea y tan solo el 0,014 % corresponde al agua líquida existente en lagos, ríos, embalses, suelo y atmósfera (Gleick, 1996). (Figura 1.2).

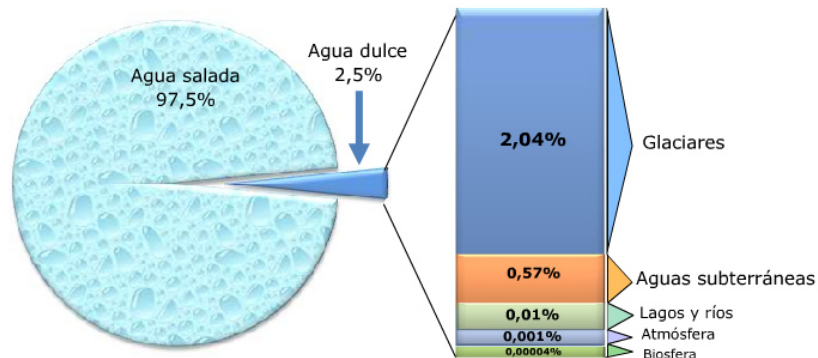


Figura 1.2: Distribución del agua en la Tierra.

La lluvia constituye nuestra principal fuente de agua. De los 110.000 km^3 de precipitación que caen sobre la Tierra, no toda es aprovechable, ya que se estima que casi el 60 % se pierde por evapotranspiración a través de las zonas naturales, vuelve al mar por escorrentía o queda retenida por el suelo y la vegetación, como muestra la Figura 1.3.

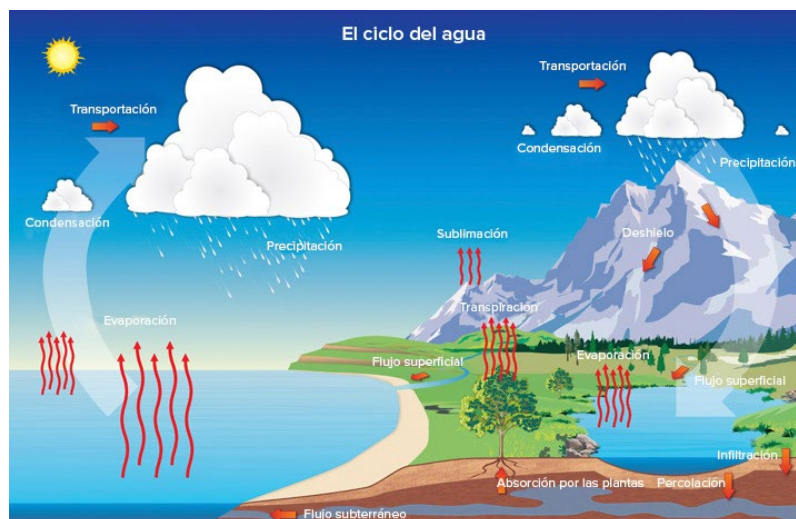


Figura 1.3: Ciclo del agua. (US National Weather Service, 2021).

Se ha calculado, que este ciclo deja sólo unos 43.000 km^3 de agua utilizable anualmente, pero además, está distribuida de forma irregular por lo que no siempre y en todos los lugares es fácil acceder a ella (FAO, 2021).

Sin embargo, el impacto actual que la Humanidad ejerce sobre el ciclo del agua, es una causa de preocupación a nivel mundial. El uso del agua ha ido creciendo (1 % anual) en los últimos cien años en todo el planeta, y las estimaciones prevén que siga haciéndolo hasta 2050, lo que supondría un aumento del consumo entre 20-30 %, debido fundamentalmente, al incremento demográfico, el desarrollo económico y los cambios en los modelos de consumo que provocan una alteración en el balance hídrico natural (UNESCO, 2020). La escasez de agua, es ya un hecho consumado. Actualmente, más de un cuarto de la población mundial (2.000 millones) padecen escasez de agua permanente y casi la mitad (4.000 millones) la sufren al menos un mes al año (UNESCO, 2020). Según Kölbl et al., (2018) *“en 2050, el 52 % de la población mundial vivirá en regiones que sufran estrés hídrico”*. Además, hay evidencias de que las reservas de agua subterránea están disminuyendo y se estima que un 20 % de los acuíferos del mundo están ya sobreexplotados y algunos, de forma crítica (EOI, 2014). Como se ha comentado, el agua subterránea es una fuente vital de agua para las actividades agrícolas, industriales y domésticas. También ayuda a reponer arroyos, lagos, humedales y otros ecosistemas acuáticos.

Este déficit está influenciado en gran medida por el cambio climático, que está afectando a la intensidad y frecuencia de los fenómenos meteorológicos y climáticos, provocando cambios bruscos en los patrones de temperaturas y lluvias que, según las estimaciones climatológicas, producen un aumento de la evaporación de la superficie terrestre (IPCC, 2018), así como el riesgo de inundaciones (Hirabayashi et al., 2013), de sequías más intensas (Trenberth et al., 2014) y de una aceleración del deshielo de los glaciares, provocando una disminución del volumen global de nieve y hielo. Todo ello afectará directamente a las reservas de agua en la Tierra (Huss et al. 2017) (Schewe et al., 2014), y por lo tanto a los recursos de agua destinados para la Agricultura, industria o uso doméstico y de ocio, agravando de esta manera su impacto en el medio ambiente, así como en todos los sectores que dependen de su uso, destacando principalmente la producción alimentaria y la generación de energía. Así, esta alteración del ciclo del agua planteará riesgos directos sobre nuestra sociedad a través de la seguridad alimentaria, la salud humana y el desarrollo económico, poniendo en peligro varios de los Objetivos de Desarrollo Sostenible anteriormente comentados. El Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo 2020 se centra en *“los desafíos, las oportunidades y las posibles respuestas al cambio climático, en términos de adaptación, mitigación y mejora de la resiliencia que pueden abordarse mejorando la gestión del agua”* (UNESCO, 2020).

Esta necesidad de aumentar la provisión de agua, no sólo es debida al aumento del uso y pérdida de reservas, sino que también es producto de una degradación de la calidad de la misma,

provocada, al igual que el resto de factores, por la acción del ser humano y representada en gran medida porque una buena proporción de las aguas superficiales y subterráneas, fuente directa de agua aprovechable para la población (Bear y Cheng, 2010), están contaminadas por la actividad antropogénica, causando importantes alteraciones en el ciclo hidrológico debido al vertido y liberación de residuos generados especialmente por la Agricultura, considerada una de las actividades humanas más contaminantes. El agua contaminada no es útil para ninguno de sus usos habituales (consumo, industria o agricultura), reduciendo de esta forma la cantidad de agua disponible en una determinada zona.

1.1.2 Calidad de agua vs contaminación

De acuerdo con la Directiva 2000/60/CE (CE, 2000), la contaminación del agua se puede definir como *“la acción y el efecto de introducir materias o formas de energía, o inducir condiciones en el agua que, de modo directo o indirecto, impliquen una alteración perjudicial de su calidad en relación con los usos posteriores o con su función ecológica”*. Así, según esta definición, el origen de la contaminación es principalmente antropogénico, es decir, son las actividades producidas por el ser humano las que provocan tal efecto. Entre ellas se pueden destacar; las actividades mineras, los efluentes de aguas y residuos sólidos de origen industrial o urbano, las prácticas agrícolas incorrectas como el empleo desmesurado de fertilizantes y plaguicidas, el uso de enmendantes orgánicos contaminados, el mal uso de los excedentes fitosanitarios, el manejo inadecuado de residuos procedentes de la ganadería (Bird, 2018), así como la lluvia ácida, la sobreexplotación de acuíferos, los vertidos radiactivos, etc. Sin embargo, su origen también puede ser natural debido a ciertos fenómenos naturales como son las erupciones volcánicas, los incendios forestales, etc. Indistintamente a su origen, las causas de la contaminación hídrica se pueden dividir en dos grandes categorías:

1) Fuentes puntuales: Vierten contaminantes en espacios específicos a través de ciertos canales de conducción (tuberías y alcantarillas). Ej; Zonas industriales, pozos de extracción de petróleo, minas, etc.

2) Fuentes no puntuales o difusas: Se corresponden con grandes espacios de terreno, que liberan contaminantes al agua sobre una zona extensa. La principal fuente de contaminación difusa del agua es la Agricultura como resultado de prácticas agrícolas desacertadas que descargan contaminantes y sedimentos sobre aguas superficiales y/o subterráneas, además por la pérdida neta de suelo, la salinización y el anegamiento de las tierras de regadío. A la vez, la Agricultura es víctima de su propia acción, ya que utiliza las mismas fuentes de agua contaminadas para su propio abastecimiento aportando, de nuevo, más sustancias tóxicas perjudiciales para los cultivos.

En la [Tabla 1.1](#) se resumen los principales contaminantes (físicos, químicos y biológicos) que se pueden encontrar en los ecosistemas acuáticos.

Tabla 1.1: Principales contaminantes en el medio hídrico.

Contaminante	Fuente	Efectos
 <p><i>“Microorganismos patógenos</i> Bacterias, virus, protozoos y otros organismos”</p>	<p>“Aguas negras domésticas. Drenaje de granjas”</p>	<p>“Hepatitis, poliomelitis (virus). Tifus, cólera, disentería (bacterias). Esquistosomiasis (nemátodos)”</p>
 <p><i>“Desechos orgánicos</i> Materia orgánica disuelta y en suspensión”</p>	<p>“Aguas negras domésticas. Granjas e instalaciones agrícolas”</p>	<p>“Agotamiento del oxígeno y muerte de los animales. Aguas putrefactas y malolientes”</p>
 <p><i>“Sustancias químicas inorgánicas</i> Ácidos, sales que contienen metales pesados (mercurio, plomo y cadmio)”</p>	<p>“Residuos industriales. Escorrentía urbana”</p>	<p>“Defectos congénitos (mercurio, plomo y cadmio). Se acumulan en los niveles superiores de las cadenas tróficas (peces)”</p>
 <p><i>“Nutrientes vegetales inorgánicos</i> Nitratos y fosfatos”</p>	<p>“Escorrentía de campos cultivados”</p>	<p>“Crecimiento excesivo de algas, eutrofización de ríos y lagos. Acumulación de materia orgánica muerta, cuya descomposición elimina el oxígeno disuelto y, por lo tanto, la vida animal”</p>
 <p><i>“Sedimentos y materiales suspendidos</i> Partículas arrancadas del suelo y materiales en suspensión”</p>	<p>“Erosión del suelo. Residuos urbanos e industriales”</p>	<p>“Enturbia el agua, impide la fotosíntesis, destruye los fondos, rellena los embalses y lagos”</p>
 <p><i>“Sustancias radiactivas</i> Isótopos radiactivos solubles”</p>	<p>“Instalaciones nucleares”</p>	<p>“Defectos genéticos, cancer”</p>
 <p><i>“Calor</i> Agua caliente”</p>	<p>“Refrigeración de industrias, especialmente en centrales eléctricas”</p>	<p>“Aumenta la temperatura y disminuye el oxígeno disuelto. Los seres vivos son más vulnerables a agentes tóxicos o patógenos”</p>
 <p><i>“Compuestos orgánicos</i> Petróleo, gasolina, plásticos, plaguicidas, detergentes, dioxinas, hidrocarburos aromáticos policíclicos, bifenilos policlorados, etc.”</p>	<p>“Residuos industriales. Escorrentía urbana y rural y lixiviación. Aguas domésticas”</p>	<p>“Desde trastornos leves de la salud hasta diversos tipos de cáncer. También pueden producir alteraciones genéticas”</p>

Ambas fuentes de contaminación han traído como consecuencia que, en la actualidad, se puedan encontrar en el medio ambiente una gran variedad de xenobióticos (sustancias químicas ajenas a la naturaleza, o naturales que están por encima de su nivel ambiental, y que por lo tanto también provocan problemas de contaminación), capaces de causar efectos adversos sobre el hombre, los animales, las plantas o los materiales expuestos, a dosis que sobrepasan los niveles aceptables en la Naturaleza (Capó, 2007). Lo que parece claro, es que los procesos de degradación de los ecosistemas acuáticos afectan a todos los seres vivos. El compromiso que debe adquirirse es el de promover la mejora y conservación de tales recursos con el fin de asegurar la demanda de agua y que, además, ésta esté en niveles óptimos de calidad, preocupación que queda manifiesta en diversos documentos como la Carta Europea del Agua, el Libro Blanco del Agua, los Boletines de Suelos y Aguas de FAO y el proyecto PNUMA (PNUMA, 2000), que concluye con la necesidad del tratamiento de las aguas residuales y la conservación de los suelos fértiles.

1.1.3 El suelo: Importancia agrícola y ambiental

El suelo (del latín *solum* = piso) se puede definir como *“la capa superior de la corteza terrestre, situada entre el lecho rocoso y la superficie, compuesto por partículas minerales, materia orgánica, agua, aire y organismos vivos y que constituye la interfaz entre la tierra, el aire y el agua, lo que le confiere capacidad de desempeñar tanto funciones naturales como de uso”* (BOE, 2005).

La formación del suelo se debe a un largo proceso en el que intervienen, de forma conjunta el clima, los organismos vivos, la vegetación, el relieve y el tiempo sobre la roca madre a partir de su meteorización. Los fragmentos de roca se van entremezclando con componentes orgánicos del suelo (restos vegetales, pequeños organismos vivos, muertos o en descomposición, etc.) y, con el paso del tiempo, todos estos materiales se van estratificando y terminan por formar los distintos horizontes del suelo (Echarri, 1998). Así, el suelo conforma una matriz heterogénea de naturaleza mineral (arena, limo, arcillas, etc.) y orgánica (ácidos húmicos y fúlvicos, carbohidratos, proteínas, etc), que constituye una red porosa por donde fluyen líquidos y gases (Navarro y Navarro, 2013), proporcionando el hábitat a numerosas clases de organismos en continuo equilibrio (Figura 1.4). La textura y composición mineralógica son propiedades inherentes del suelo, heredadas del material original que lo forman y que cambian de manera muy lenta con el tiempo, mientras que la materia orgánica (MO), responde rápidamente a los cambios inducidos por el hombre y, por lo tanto, su gestión es fundamental para la sostenibilidad del suelo.

Por otra parte, la mayoría de la biomasa viva de nuestro planeta se encuentra en el suelo, donde los microorganismos emplean la MO y mineral como fuente de nutrientes y energía. Por esta razón los microorganismos desempeñan un papel estratégico en el suelo, al ser los últimos responsables

del estado en que se encuentra la MO y, en consecuencia, del desarrollo y funcionalidad de un determinado ecosistema terrestre (Smith y Panpendick, 1993). La capacidad de un suelo para descomponer restos vegetales y animales está estrechamente relacionada con la abundancia, tipo (hongos, bacterias, etc.) y actividad de las poblaciones microbianas del suelo, así como por la interacción microorganismos-suelo-planta (Ochoa-Hueso *et al.*, 2019). De esta manera, los hongos descomponen residuos de baja calidad y compuestos orgánicos recalcitrantes más eficientemente que las bacterias (Van der Wal *et al.*, 2013) y, por lo tanto, se asocian a suelos más secos y con menor fertilidad (Schwinning y Sala, 2004). Por contra, las bacterias prosperan en ambientes donde predominan las formas de carbono más lábil (Fierer *et al.*, 2012). Los microorganismos participan activamente en los ciclos geoquímicos de los nutrientes (C, N, P y S), estableciendo así las condiciones más apropiadas para el desarrollo de una cobertura vegetal estable. Además, tras la finalización de su ciclo vital, enriquecen el suelo, aumentando la fertilidad del mismo.

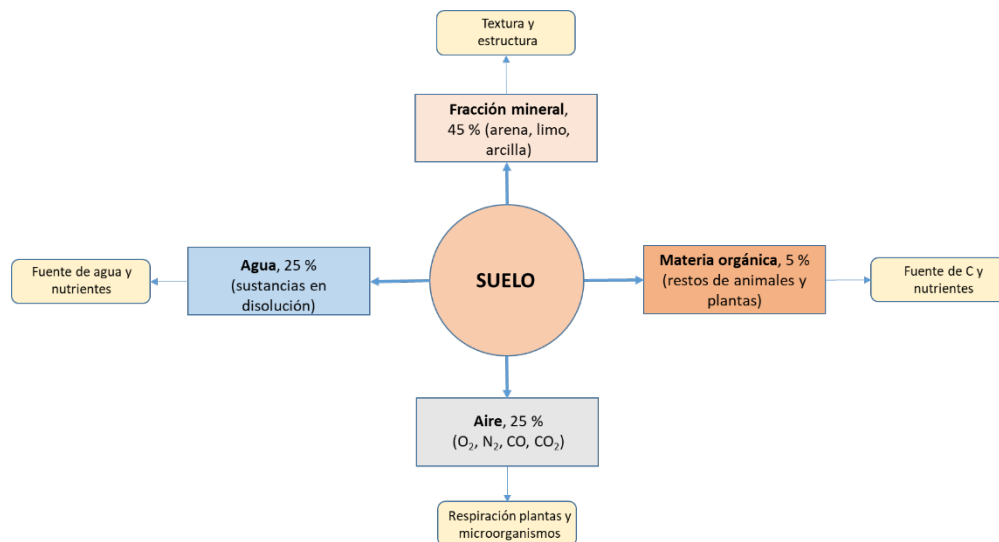


Figura 1.4: Composición del suelo y funciones de sus fracciones.

El suelo constituye un recurso natural único, no renovable e irremplazable, de difícil y costosa recuperación por lo que es necesario cuidar, conservar y mantener debido a que es el encargado de dar soporte y nutrientes a las plantas, imprescindibles para la vida. Por todo ello, es necesario conocer y utilizar los mecanismos adecuados para conseguir un manejo racional y sostenible del suelo.

El suelo, según Seoáñez-Calvo (1999) “es un recurso vital y soporte físico sobre el que se asientan todos los seres vivos”. Desde hace siglos el hombre ha utilizado el suelo como sustento de todos los procesos de producción (agrícola, industrial, urbanístico, etc.) para evolucionar y mejorar sus condiciones de vida. La función más reconocida del suelo es servir como medio de desarrollo de la

Agricultura y fuente de nuestra alimentación. De hecho, según [FAO \(2015a\)](#) *“el 95 % de nuestros alimentos se produce directa o indirectamente en nuestros suelos”*.

El suelo también desarrolla otras importantes funciones ambientales. Es almacén de nutrientes para las plantas, alberga MO procedente de restos de biota y sirve de hábitat para multitud de organismos que transforman la MO que contiene ([Arroyave et al., 2009](#)). Además, no sólo actúa como un soporte vital para el crecimiento vegetativo y su regulación, sino también como aprovisionamiento del flujo hídrico en el medio ambiente, controlando el transporte de elementos y sustancias químicas a la atmósfera y al agua e incluso como sumidero de xenobióticos generados por procesos físicos, químicos y biológicos. Así, el suelo desempeña muchas funciones críticas en casi cualquier ecosistema (ya sea una granja, bosque, pradera, pantano o cuenca hidrográfica suburbana).

En la celebración del Año Internacional del Suelo, organizado por la Unión Internacional de Ciencias del Suelo (IUSS) junto con FAO y el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), los participantes proclamaron la “Declaración del Suelo de Viena” donde se promulgó que *“el suelo es esencial para los seres humanos y los ecosistemas”*. *“Los suelos del mundo, extremadamente distintos y dinámicos, proporcionan numerosas funciones y servicios que requieren los seres humanos y son esenciales en la mayoría de los aspectos de nuestras vidas”*. Entre estas funciones podemos destacar las siguientes ([FAO, 2015b](#)):

- *“Piedra angular del medio ambiente y base para la vida de microorganismos, plantas y animales”*.
- *“Importante reservorio de biodiversidad, antibióticos para la salud humana y una reserva de genes”*.
- *“Filtrador de agua, fundamental para el suministro de agua potable y otros recursos hídricos”*.
- *“Almacén de agua para el uso por las plantas y amortiguador para frenar la escorrentía rápida”*.
- *“Contenedor y liberador de nutrientes para las plantas y transformador de muchos compuestos, incluidos los contaminantes”*.
- *“Base para la mayor parte de los alimentos producidos en el mundo”*.
- *“Productor de biomasa, tal como madera, fibra y cultivos energéticos”*.
- *“Concentrador de carbono, pudiendo ayudar a mitigar el cambio climático”*.
- *“Recurso finito, no renovable en la escala de la vida humana”*.

Todas las funciones llevadas a cabo por el suelo desempeñan, claramente, un papel fundamental en el equilibrio global de la Tierra. Además, el suelo hace posible la vida en este planeta, permitiendo que las plantas crezcan proporcionándoles anclaje, agua y nutrientes. Sin embargo, varias actividades humanas dañinas, junto con factores ambientales negativos como el cambio climático, han contribuido a la degradación gradual del suelo en muchas regiones del planeta, aun siendo capaz de mantener un nivel aceptable de cualidades. De hecho, la lentitud con que los suelos han perdido su función ha llevado a un cierto "descuido" por parte de las instituciones que deberían garantizar la conservación de nuestros recursos naturales. En las últimas décadas, el suelo ha cobrado gran interés en muchos países donde la continua expansión urbana exige una garantía para su protección. Sin embargo, debido al cambio global y a los factores humanos resultantes del crecimiento demográfico, es probable que las presiones sobre el suelo se vuelvan aún más pronunciadas en los próximos años, afectando tanto al medio ambiente como a la salud humana. De ahí su importancia en la producción de alimentos, pero si no tenemos cuidado y no usamos métodos de producción sostenibles, podemos arriesgar la sostenibilidad del mismo. Por lo tanto, es necesario estimar la calidad del suelo, entendida como *"la capacidad para mantener su productividad, promoviendo al mismo tiempo la salud de la biota y de la propia Humanidad"*. Sin embargo, otras definiciones no sólo incluyen un uso específico, sino también se basan en varias de sus funciones. Así, el Comité para la Salud del Suelo de la *Soil Science Society of America* sintetizó esta definición como *"la capacidad del suelo para funcionar dentro de los límites de un ecosistema natural o manejado, sostener la productividad de las plantas y los animales, mantener o mejorar la calidad del aire y del agua, y sostener la salud humana y el hábitat"* (García et al., 2012). Debido a que en el suelo se producen multitud de procesos biológicos y geoquímicos con un alto grado de heterogeneidad, espacial y temporal, existen tres tipos de indicadores para cuantificar la calidad del suelo (Syers et al., 1995): Químicos (pH, CE, MO, CIC, etc), físicos (textura, profundidad, densidad aparente, etc.) y biológicos (biomasa microbiana, respiración edáfica, etc.), los cuales varían de acuerdo con las características predominantes del lugar y el tipo de manejo. La identificación de indicadores adecuados para evaluar la calidad del suelo depende del objetivo, considerando los múltiples componentes de la función del suelo, en particular, el productivo y el ambiental (Bautista et al., 2004). Las propiedades bioquímicas y biológicas son las más apropiadas para estimar la calidad del suelo debido a su alta susceptibilidad a las variaciones químicas que se producen en los nutrientes del suelo como N, P, C y S. Estas actividades enzimáticas nos proporcionan información sobre el estado microbiológico del suelo y sus propiedades fisicoquímicas, reflejando con rapidez los cambios en la calidad del suelo (Aon y Colaneri, 2001).

1.1.4 Importancia de la materia orgánica del suelo

El suelo constituye la mayor reserva de carbono de la biosfera. El concepto de materia orgánica del suelo (MOS) incluye todas las formas de carbono orgánico (CO) que la constituyen. La MOS es la principal fuente de carbono (C) en la Tierra (Kögel-Knabner, 1993). Según Manlay *et al.* (2007) “*el almacén de C en el suelo es tres veces superior al de la atmósfera*”. Este C, se puede encontrar tanto en forma orgánica como inorgánica (Allison, 1965; Jobbagy y Jackson, 2000). En las zonas áridas y semiáridas, el C inorgánico es aproximadamente de dos a diez veces mayor que la cantidad de C orgánico almacenado (Eswaran *et al.*, 2000; Batjes, 2004). A pesar de la gran cantidad de C inorgánico presente en el suelo (originado por la descomposición, precipitación y disolución de los carbonatos) y ser un importante regulador del CO₂ atmosférico a largo plazo (Berner *et al.*, 1983), es la MO del mismo la que se considera el componente fundamental en la sostenibilidad y el buen funcionamiento del suelo. Esto se debe a que los procesos de degradación y mineralización de la MO que se producen en el suelo son tremendamente relevantes en el mantenimiento del equilibrio entre la producción y el consumo de CO₂ de la biosfera, reciclando el CO₂ atmosférico y formando MO (Doran *et al.*, 1999). Ambos tipos deben ser considerados como reservas de C en el suelo.

Tanto la calidad como la cantidad de MO desempeña un papel decisivo en el correcto desarrollo y funcionamiento de los ecosistemas terrestres. La calidad está directamente relacionada con el proceso implicado en su formación y con el material de procedencia, mientras que la cantidad en el suelo debería ser casi constante, existiendo un balance entre el aporte de restos de origen animal y vegetal dirigidos al proceso de humificación y las pérdidas de MO por mineralización, originando CO₂+H₂O (Bastida *et al.*, 2008a). La principal fuente de MOS es el material vegetativo procedente de la actividad fotosintética (raíces, tallos y hojas), así como restos de flores y frutos, seguida por los restos animales. También hay que considerar otras fuentes de procedencia externa no naturales generadas por la acción del hombre y utilizadas como enmendantes (compost, lodos de depuradoras, subproductos urbanos e industriales, etc.), sobre todo en regiones áridas y semiáridas como el SE español. En la MOS también se distingue según Galantini (2002) “*una fracción lábil, que mantiene las características químicas de su material de origen (hidratos de carbono, ligninas, proteínas, taninos, ácidos grasos), y una fracción húmica, más estable, constituida por ácidos fúlvicos, ácidos húmicos y humina*” Además, podemos encontrar grasas, resinas, ceras, y pigmentos, y otras sustancias de menor peso molecular. (Figura 1.5). Esta fracción de carbono lábil es un reflejo de las características fisicoquímicas del suelo (Bell *et al.*, 1998).

Su contenido, según Schnitzer (1991) “*puede ser muy variable, abarcando valores desde menos de un 10 g kg⁻¹ en suelos semiáridos, hasta cerca del 800 g kg⁻¹ en suelos orgánicos*”. De esta forma

podríamos resumir que la MOS está formada por:

- Material particulado en descomposición procedente de material vegetal.
- Microorganismos y microflora cubiertos en la descomposición.
- Subproductos del desarrollo microbiano.
- Material orgánico en proceso de humificación.

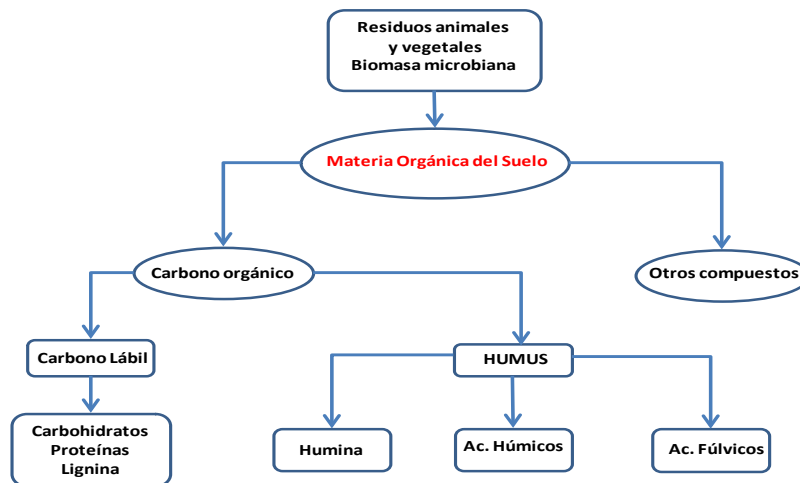


Figura 1.5: Clasificación de la MOS.

Así, esta MO fomenta la actividad biológica del suelo y es fundamental para el progreso de la vida en el mismo, al tiempo que proporciona recursos energéticos a los organismos que viven en él, en su mayoría heterótrofos. Estos organismos, a su vez, descomponen la MO y participan activamente en el ciclo de muchos elementos utilizados por las plantas, ayudando en la formación y estructuración del suelo (Krull *et al.*, 2004).

Las sustancias húmicas representan aproximadamente la mitad de la MOS (Simpson *et al.*, 2007) y constituyen el componente orgánico mayoritario en la corteza terrestre (Hayes y Clapp, 2001). Aunque no existe una definición universal de humus, de manera general, el término se emplea para designar a la totalidad de variados y complejos polímeros orgánicos, de naturaleza amorfa, relativamente modificados y de aspecto amarronado o negruzco, producto de multitud de transformaciones de origen químico y biológico que tienen lugar en los ecosistemas terrestres, procedentes de biomasa en descomposición (plantas, animales y microorganismos) en distinta proporción y biodiversidad y en unas determinadas condiciones medioambientales de formación.

Su capacidad de adsorción es superior a la de cualquier arcilla y su caracterización química nos da información acerca de la calidad, estabilidad, y fertilidad del suelo (Stevenson, 1994). Está constituida, según Schroeder (1984) por “ácidos fúlvicos, ácidos húmicos y huminas”:

- “Ácidos húmicos, formados por macromoléculas heteropolicondensadas con tamaños moleculares que alcanzan los 10^6 Dalton y de estructura tridimensional flexible y poco conocida. Suelen ser compuestos aromáticos (20-60 %) y estructuras alquílicas lineales (10-40 %) de carácter anfótero. Sus radicales suelen ser grupos carboxilo, hidroxilo y quinonas, normalmente estables. Son insolubles en pH ácido o en presencia de iones polivalentes”.
- “Ácidos fúlvicos, de estructura más sencilla y menor peso molecular, los cuales poseen mayor contenido de grupos funcionales oxigenados. Son solubles en todo el rango de pH, no obstante, pueden precipitar en presencia de iones metálicos”.
- “Humina, formada por sustancias de color negro con un 60 % de carbono, en parte formadas a partir de los ácidos húmicos y fúlvicos, y conforman la MO íntimamente unida a la fracción mineral”.

El CO de estas sustancias húmicas no es tan biodisponible para los microorganismos y las enzimas del suelo como el carbono lábil. Este tipo de estabilización del CO depende del tipo de suelo y su manejo, la vegetación y las condiciones ambientales (Jastrow *et al.*, 2007). La mayoría de las sustancias húmicas del suelo no se encuentran en estado libre, sino que están unidas a las arcillas y a iones minerales. En la Figura 1.6, se muestran las posibles formas en las que las sustancias húmicas se combinan con la fracción mineral del suelo.

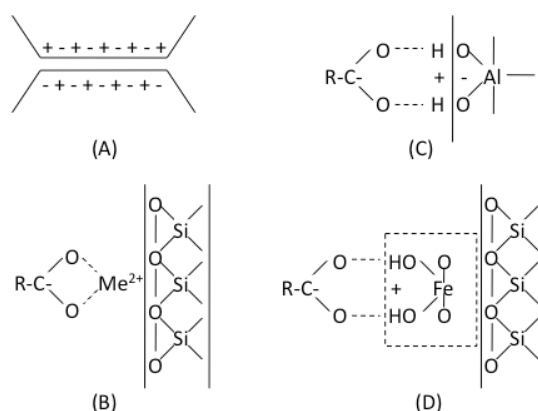


Figura 1.6: Distintas formas de adsorción de las sustancias húmicas a los componentes minerales del suelo. (A): Fuerzas de Van der Waals; (B) Adsorción por puente metálico; (C): Adsorción por puente de hidrógeno; y (D) Adsorción por asociación con oxihidróxidos de Fe^{3+} y Al^{3+} .

La MO afecta a la mayoría de las propiedades fisicoquímicas y microbiológicas del suelo relacionadas con su calidad, sostenibilidad y capacidad productiva. Por lo tanto, las prácticas de manejo del suelo deben ir encaminadas a mantener o aumentar los niveles de MO (Sánchez *et al.*,

2004), ya que tiene muchos beneficios positivos para los suelos, incluida una mayor actividad microbiana (Paustian et al., 2016).

Según Van der Wal y de Boer (2017) “la MOS es fundamental para la estabilización de la estructura del suelo, la retención y liberación de nutrientes de las plantas, y el mantenimiento de la capacidad de retención de agua, lo que la convierte en un indicador clave no sólo para la productividad agrícola sino también para la resiliencia ambiental. La descomposición de la MOS libera nutrientes minerales, lo que los hace disponibles para el crecimiento de las plantas”. De esta manera se favorece un mayor rendimiento agrícola. En la Figura 1.7 se resumen las principales funciones de la MO en el suelo.

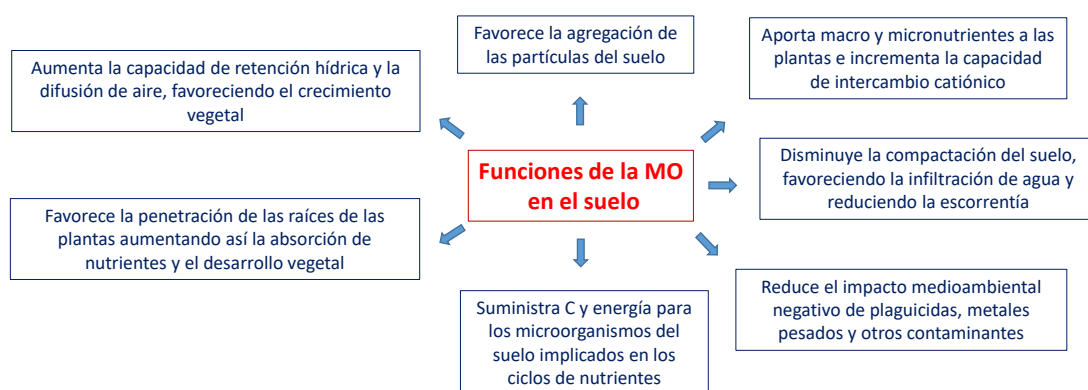


Figura 1.7: Principales funciones de la MO en el suelo.

Así, la renovación de la MOS es fundamental para garantizar el buen funcionamiento del suelo, aunque los cambios en la misma sean muy lentos. Sin embargo, hay evidencia de que las propiedades biológicas de un suelo tienen el potencial de ser indicadores sensibles de estrés ecológico o restauración del ecosistema (Bastida et al., 2006, 2008b; Zornoza et al., 2015).

La disminución en el contenido de MO de muchos suelos conlleva una importante degradación de los mismos, especialmente en las regiones mediterráneas semiáridas (Diacono y Montemurro, 2010). Por lo tanto, la adición de nueva MO y el mantenimiento de la originaria del suelo, disminuirá, sin duda, el nivel de CO₂ en la atmósfera. En este sentido, el Informe sobre MO y biodiversidad de la European Strategy for Soil Protection (preámbulo a una nueva directiva), identifica la pérdida de MO como una de las principales causas de la degradación del suelo, y destaca que la MO exógena es considerada actualmente una fuente orgánica de gran valor para el suelo, al favorecer el desarrollo de una cobertura vegetal estable (García et al., 2017). Existen muchas fuentes de MO que pueden ser usadas para mejorar las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo, al tiempo que pueden contrarrestar el efecto del calentamiento global, especialmente en zonas semiáridas. Teniendo en cuenta la gran cantidad de residuos orgánicos

generados por la actividad humana e industrial, su utilización constituye una opción a considerar en estrategias de restauración. Así, residuos orgánicos tales como lodos de depuradora, estiércol animal, abono verde y otros residuos de origen agro-industrial son cada vez más empleados como fuente de MO, ya que mejoran la calidad y fertilidad de los suelos degradados y, de manera paralela, se reciclan de una forma racional y respetuosa con el medio ambiente, contribuyendo al concepto de Economía Circular (Hernández et al., 2015).

1.1.5 Contaminación del suelo

Al suelo, como ya se ha señalado anteriormente, se le considera un recurso esencial para el desarrollo de la vida, pero *“es vulnerable y, además, como posee una difícil y larga recuperación, constituye un recurso natural no renovable en el curso de una vida humana, por lo que la salud del suelo se ha definido como su capacidad para funcionar como un sistema vivo”* (FAO, 2015a).

De esta manera y debido al fuerte impacto negativo que la Humanidad está ejerciendo sobre el suelo afectando o reduciendo las funciones intrínsecas del mismo, FAO y El Grupo Técnico Intergubernamental de Suelos (FAO, 2015b) en su último informe, exponen las principales amenazas que influyen en las funciones del suelo: 1) Erosión, 2) Pérdida de CO₂, 3) Desequilibrio de nutrientes, 4) Acidificación, 5) Contaminación, 6) Anegamiento, 7) Compactación, 8) Sellado, 9) Salinización y 10) Pérdida de la biodiversidad. Este informe llega a la abrumadora conclusión de que *“la mayoría del recurso suelo del mundo está en una condición aceptable, pobre o muy pobre, e identifica la contaminación del suelo como una de las principales amenazas que afectan a los suelos del mundo y los servicios a los ecosistemas que éstos proporcionan”*. En esta situación actual, si no se implantan medidas correctoras encaminadas a una gestión sostenible del suelo, se pueden producir daños irreversibles, de difícil solución, que pueden comprometer el desarrollo futuro de nuestra sociedad.

De manera general, la Directiva 2000/60/CE (CE, 2000) define la contaminación como *“la introducción directa o indirecta, como consecuencia de la actividad humana, de sustancias o calor en la atmósfera, el agua o el suelo, que puedan ser perjudiciales para la salud humana o para la calidad de los ecosistemas acuáticos o de los ecosistemas terrestres que dependen directamente de ecosistemas acuáticos, y que causen daños a los bienes materiales o deterioren o dificulten el disfrute y otros usos legítimos del Medio Ambiente”*.

La contaminación del suelo se puede definir como *“la presencia de una determinada sustancia, fuera de sitio y/o presente en una concentración más alta de lo normal que tiene efectos adversos sobre cualquier organismo al que no está destinada”* (Rodríguez-Eugenio et al. 2019).

En 2005, nuestra legislación establece una metodología normalizada para la caracterización de suelos contaminados (BOE, 2005), definiendo suelo contaminado; como *“aquel cuyas características han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes químicos de carácter peligroso de origen humano, en concentración tal que comporte un riesgo inaceptable para la salud humana o el medio ambiente”*.

De la definición anterior se deduce que, la responsabilidad es eminentemente antrópica, es decir, debida a procesos ocasionados por el hombre, lo que genera una concentración de contaminantes en el suelo que puede alcanzar niveles preocupantes (Cachada *et al.* 2018). Las causas antropogénicas incluyen desechos radiactivos, metales pesados y productos químicos y provienen principalmente de residuos industriales, municipales, domésticos y agrícolas.

No obstante, esta contaminación puede ser originada por causas naturales como terremotos (liberando energía), erupciones volcánicas (lava y ceniza con alta concentración de metales pesados), tsunamis (alteración de los patrones lluvia que altera el pH y la composición MOS, arrastrando y concentrando contaminantes), etc., provocando cambios en la composición del suelo, favoreciendo su infertilidad y/o acumulando contaminantes. Estas sustancias peligrosas, de naturaleza extrínseca y de elevada persistencia son almacenadas, y se acumulan en el suelo aumentando su concentración hasta niveles potencialmente tóxicos para todos los seres vivos a través de la cadena trófica (biomagnificación).

Independientemente del origen, podemos clasificar la contaminación del suelo en dos tipos, como se puede observar en la [Figura 1.8](#).

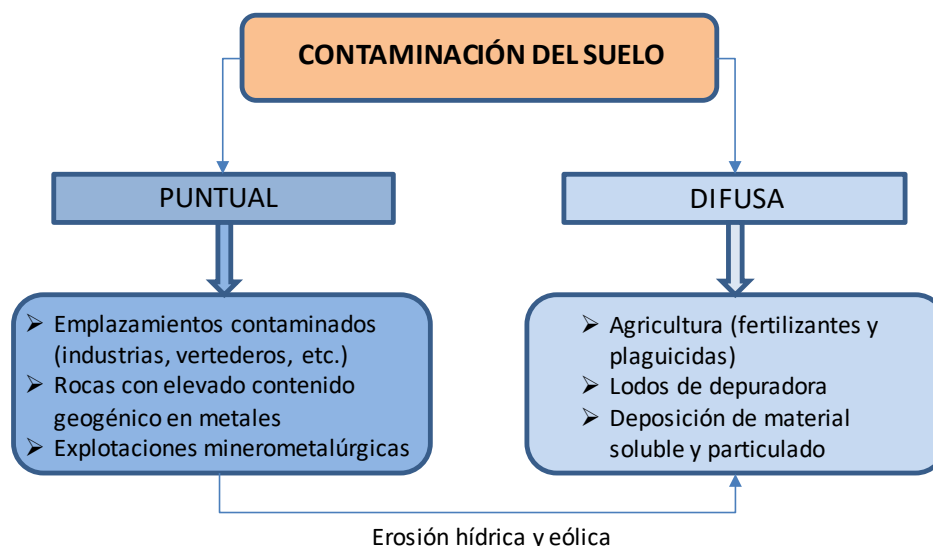


Figura 1.8: Contaminación puntual y difusa del suelo.

Entre los principales grupos responsables de la contaminación del suelo, cabe destacar los siguientes:

- Metales: Pb, Cd, Cu, Ni, Hg, Sn y Zn, y otros no metales como As, Sb y Se que, con frecuencia, son considerados conjuntamente con los anteriores (Kemp, 1998). Pueden formar en el suelo compuestos de naturaleza lipídica, fácilmente acumulables en los tejidos de organismos vivos e incorporarse a la cadena trófica ya que, a diferencia de la mayoría de los compuestos orgánicos, no sufren degradación metabólica.
- Fertilizantes: Especialmente de N y P, donde el exceso de estos nutrientes puede producir eutrofización de las aguas y toxicidad por acumulación de nitratos (Frumin y Gildeeva, 2014).
- Gases de naturaleza ácida: Como SO₂, NO_x, que reducen fertilidad del suelo por modificación del pH ya que afecta a la disponibilidad de nutrientes.
- Contaminantes orgánicos:
 - Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs): Constituyen más de cien moléculas diferentes que tienen en común una baja solubilidad en agua y alta persistencia e hidrofobicidad, por lo que se pueden acumular en el suelo durante largos periodos de tiempo.
 - Contaminantes orgánicos persistentes (COPs): Son compuestos altamente tóxicos, bioacumulables debido a su naturaleza lipofílica y muy persistentes. Se incluyen en este grupo los policlorobifenilos (PCB), las dioxinas y furanos policlorados, y algunos plaguicidas entre otros compuestos.
 - Plaguicidas: Moléculas de diversa naturaleza química, debido a la gran cantidad de familias de compuestos con actividad biocida. Son utilizados para controlar plagas, enfermedades y malas hierbas y pueden contaminar el suelo, aguas superficiales y subterráneas, además de ser muchos de ellos bioacumulables y persistentes.
 - Contaminantes emergentes: Fármacos, compuestos perfluorados, hormonas, drogas de abuso y productos de higiene personal entre otros, con capacidad, en muchos casos para crear disrupción endocrina, así como aquellos de naturaleza biológica (virus y bacterias). Constituyen un grupo de reciente preocupación por su efecto a largo plazo en el medio ambiente y la salud humana (Sauvé y Desrosiers, 2014).
- Sales solubles: Principalmente las sales de sodio que producen la dispersión tanto de las arcillas como del humus provocando la destrucción de la estructura del suelo y un aumento

del pH, indisponibilidad de los nutrientes y elevada toxicidad. Esta situación es especialmente problemática en zonas áridas.

- Sustancias radiactivas: Presentes en el medio ambiente, tanto de forma natural como antropogénica, y que pueden incorporarse a la cadena trófica y causar serios problemas ambientales (Mehra *et al.*, 2010).

De esta manera, las directrices de FAO, publicadas en la Carta Mundial de los Suelos revisada, (FAO, 2015b) van encaminadas a adoptar medidas a todos los niveles y por todos los implicados (estados, organizaciones internacionales, individuos, empresas, etc.) que aseguren una gestión sostenible de los suelos y promuevan la recuperación de las zonas afectadas. De esta manera, se hace necesario el empleo de técnicas y propuestas de remediación, para paliar, en la medida de lo posible, la contaminación de los suelos (Castelo-Grande *et al.*, 2010).

Como ya se ha comentado, de entre todas las actividades de origen antropogénico responsables de la liberación de contaminantes al suelo, la Agricultura es una de las de mayor responsabilidad y la principal en el caso de los plaguicidas (Geissen *et al.*, 2021). Además, es una de las pocas actividades donde se aportan intencionadamente en el medio ambiente dichas sustancias químicas. Una vez que dichos productos llegan al complejo ecosistema denominado suelo, sufren multitud de interacciones de tipo físico, químico y biológico, tanto con los componentes del suelo, principalmente el material edafológico, como con las poblaciones de origen animal, vegetal y microbiano integrantes del mismo, que conviven entre sí juntos en un equilibrio dinámico, generando finalmente un residuo y alterando, en mayor o menor medida. Dicho ecosistema con el consecuente riesgo ecotoxicológico. Además, debemos de saber que, aunque el destino primero de los plaguicidas se encuentre en el suelo, estos pueden ser arrastrados por el viento o mediante escorrentía superficial, lixiviación e incluso a través de las cadenas biológicas de la flora y la fauna a otras zonas mucho más alejadas. Por todo ello se hace necesario evaluar adecuadamente todo este tipo de interacciones para conocer el destino probable o mayoritario de cada uno de los plaguicidas y así remediar en la medida posible el riesgo toxicológico, tanto para el medio ambiente como para la salud humana, que este tipo de sustancias pueda causar.

1.2 PLAGUICIDAS: CONCEPTO, CLASIFICACIÓN Y UTILIZACIÓN AGRÍCOLA

El Código Internacional de Conducta para la Distribución y Utilización de Plaguicidas, en su última versión, define plaguicida como *“cualquier sustancia o mezcla de sustancias con ingredientes químicos o biológicos destinados a repeler, destruir o controlar cualquier plaga o a regular el crecimiento de las plantas”* (FAO-WHO, 2016).

La legislación europea, a través del Reglamento [1107/2009 CE \(CE, 2009b\)](#), regula la comercialización y el uso de los productos fitosanitarios. El artículo 2 del citado reglamento, define a los productos fitosanitarios como *“los productos, en la forma en que se suministren al usuario, que contengan o estén compuestos de sustancias activas, protectores o sinergistas, y que estén destinados a uno de los usos siguientes”*:

- a) *“Proteger los vegetales o los productos vegetales de todos los organismos nocivos o evitar la acción de éstos, excepto cuando dichos productos se utilicen principalmente por motivos de higiene y no para la protección de vegetales o productos vegetales”*.
- b) *“Influir en los procesos vitales de los vegetales como, por ejemplo, las sustancias que influyen en su crecimiento, pero de forma distinta de los nutrientes”*.
- c) *“Mejorar la conservación de los productos vegetales, siempre y cuando las sustancias o productos de que se trata no estén sujetos a disposiciones comunitarias especiales sobre conservantes”*.
- d) *“Destruir vegetales o partes de vegetales no deseados, excepto las algas, a menos que los productos sean aplicados en el suelo o el agua para proteger los vegetales”*.
- e) *“Controlar o evitar el crecimiento no deseado de vegetales, excepto las algas, a menos que los productos sean aplicados en el suelo o el agua para proteger los vegetales”*.

Los productos fitosanitarios son, por tanto, mezclas de una o varias sustancias activas y otros ingredientes químicos denominados, de manera general, coadyuvantes. Las sustancias activas son autorizados a nivel comunitario por la UE después de una estricta evaluación de riesgos, mientras que los productos fitosanitarios formulados con esas sustancias activas, son autorizados por los distintos estados miembros.

Los criterios de clasificación para estos productos fitosanitarios son muy variados y están fundamentados en distintas características (familia química, plaga sobre la que actúan, modo de acción, comportamiento en la planta, especificidad contra la plaga, toxicidad, forma de presentación, etc.).

Así, de acuerdo con la plaga sobre la que actúan pueden ser: insecticidas (insectos), herbicidas (malas hierbas), fungicidas (hongos), nematocidas (nemátodos), rodenticidas (roedores), etc. De igual manera, pueden ser de naturaleza inorgánica (oxicloruro de cobre o los compuestos arsenicales) u orgánica, (organoclorados, organofosforados, carbamatos, triazinas, uréicos, dinitroanilinas, benzimidazoles, etc.). Atendiendo a su estructura química, la clasificación es muy

extensa, ya que, en la actualidad, y debido al desarrollo de la ciencia y de la industria química, el número de familias supera las 60 clases (PAN, 2016).

En cuanto al modo de presentación, los productos fitosanitarios se emplean “formulados”, es decir, junto a otras sustancias de diversa naturaleza, que permiten obtener la máxima efectividad en su uso y se comercializan en diferentes presentaciones según el estado químico en el que se encuentren, líquido, sólido y gaseoso, aunque las principales formulaciones, debido a su versatilidad, se emplean en estado líquido. En la Figura 1.9 se identifican los componentes de cualquier tipo de formulación.

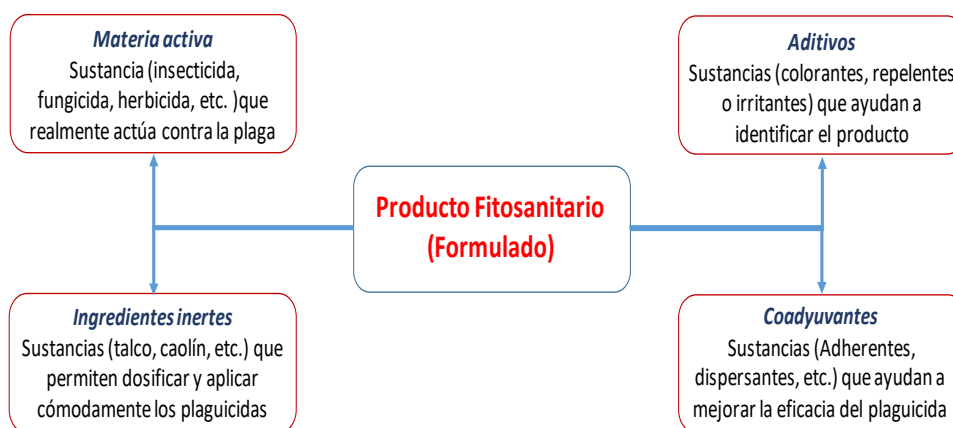


Figura 1.9: Componentes de los productos fitosanitarios.

Dependiendo de su comportamiento en la planta, los plaguicidas se pueden clasificar como 1) *Sistémicos*, absorbidos por la planta (hojas o raíces) y traslocados a una concentración efectiva al resto del vegetal, o 2) *De Contacto*, donde el producto solamente es letal cuando entra en contacto directo con la plaga. En este caso se necesita una mayor seguridad de la aplicación para garantizar su efectividad. Otro criterio de clasificación (Tabla 1.2), es de acuerdo a su grado de toxicidad, es decir, en función de sus peligros crónicos para la salud y el medio ambiente de acuerdo a la clasificación establecida por WHO-IPCS (2010).

Tabla 1.2: Clasificación del riesgo toxicológico de los plaguicidas según la OMS.

Clasificación de los plaguicidas según el riesgo	Dosis letal media (DL50) para eliminar el 50% de los animales experimentados (mg kg ⁻¹)			
	Forma líquida		Forma sólida	
	Oral	Dérmica	Oral	Dérmica
Clase I a. Sumamente peligroso	≤ 20	≤ 40	≤ 5	≤ 10
Clase I b. Muy peligroso	20-200	40-400	5-50	10-100
Clase II. Moderadamente peligroso	200-2000	400-4000	50-500	100-1000
Clase III. Poco peligroso	2000-3000	>4000	500-2000	> 1000
Clase IV. Generalmente no peligroso	> 3000		> 2000	

De entre todos los posibles usos de los plaguicidas (horticultura, silvicultura, áreas de recreo y jardines públicos y domésticos), como ya hemos comentado anteriormente, la Agricultura es su principal destino, con un consumo del 85 % de la producción mundial de estos productos (Ramírez y Lacasaña, 2001).

La Agricultura se basa, en gran manera, en el uso de los productos fitosanitarios, entre otras herramientas, para proteger la salud de las plantas con el fin de controlar las plagas que provocan una reducción en la producción de las mismas. Hasta el 40 % de las posibles cosechas de alimentos se pierde a nivel mundial por plagas, enfermedades y malas hierbas, lo que implica pérdidas anuales de más de 220.000 millones de US\$ del comercio agrícola (FAO, 2019), siendo las malas hierbas el principal motivo de preocupación a escala mundial, aunque muchos cultivos también sufren pérdidas significativas debido a plagas animales (principalmente insectos) y enfermedades microbianas especialmente originadas por hongos patógenos (Oerke, 2006; Savary *et al.*, 2019).

Por lo tanto, su uso se hace necesario para, teniendo en cuenta la situación demográfica actual, alrededor de $7,795 \times 10^3$ millones de ciudadanos en 2020 (UNFPA, 2020) asegurar la demanda alimenticia de la población, aumentando cualitativa y cuantitativamente el rendimiento de los cultivos. Además, el progreso de la sociedad del bienestar hace que el consumidor exija que sus alimentos no sólo sean sanos y de un adecuado valor nutritivo, sino que no tengan síntomas de ataques de parásitos, presenten un aspecto atractivo, y se suministren regularmente a lo largo de todo el año. Indefectiblemente, lo anterior sólo se logra con la utilización de los plaguicidas. Además, todo ello facilita a toda la población el acceso a los mercados, en especial en los países en desarrollo.

Así, el comercio mundial de plaguicidas alcanzó aproximadamente 4,12 millones de toneladas en 2018, con un valor de 37.600 millones de US\$, donde Asia y Europa fueron responsables de más del 80 % del comercio mundial en el período 2010-2018. Los dos países principales, en términos de totales de consumo de plaguicidas en 2018, fueron China (1774 kt) y USA (408 kt), siendo España, con 61 kt, el noveno consumidor. Como se muestra en la Figura 1.10, los herbicidas constituyen el tipo predominante de los plaguicidas utilizados en Agricultura y representaron más de la mitad del total de plaguicidas aplicados en la década de 2010, manteniendo la misma tendencia en 2018. (FAOSTAT, 2021). En términos del consumo mundial actual, el 47,5 % de los plaguicidas son herbicidas, el 29,5 % son insecticidas y el 17,5 % son fungicidas, representando el resto el 5,5 % (De, 2014). Desde 2007, los herbicidas asumieron el primer lugar entre las tres principales categorías de plaguicidas (insecticidas, fungicidas/bactericidas, herbicidas) (Zhang *et al.*, 2011). Sin embargo, el número de nuevos herbicidas introducidos en el mercado ha sido limitado a partir del siglo XXI,

mientras que la producción de nuevos fungicidas e insecticidas ha tenido un ritmo relativamente constante, especialmente durante los últimos 20 años (Sparks y Bryant, 2021).

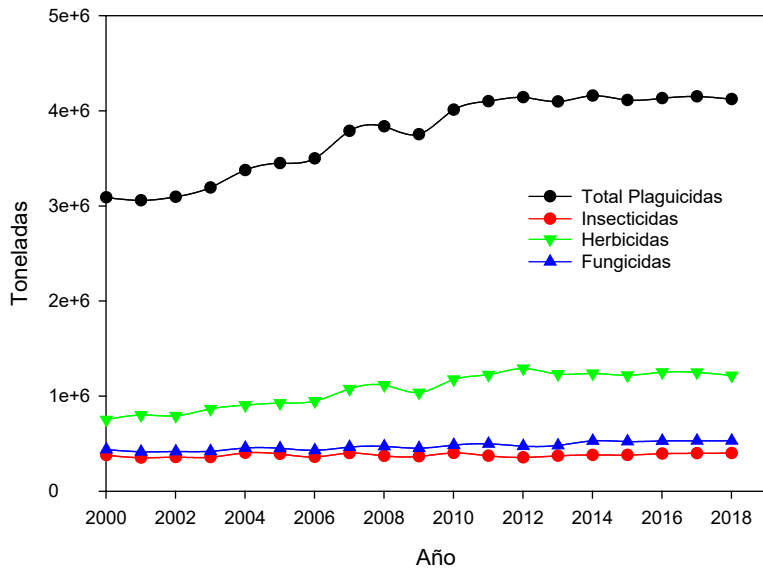


Figura 1.10: Evolución del uso de plaguicidas a nivel mundial durante las dos últimas décadas (Faostat, 2021).

En este contexto, como se muestra en la Figura 1.11 (A), Francia, España, Italia y Alemania fueron los principales consumidores (68 % del total de la UE) de plaguicidas en 2018 (41 % fungicidas y bactericidas, 38 % herbicidas y 13 % insecticidas), (FAOSTAT, 2021). Aunque el consumo ha disminuido significativamente en las últimas décadas, se utilizaron 478×10^3 toneladas en la UE (28) en 2018 (Figura 1.11 B).

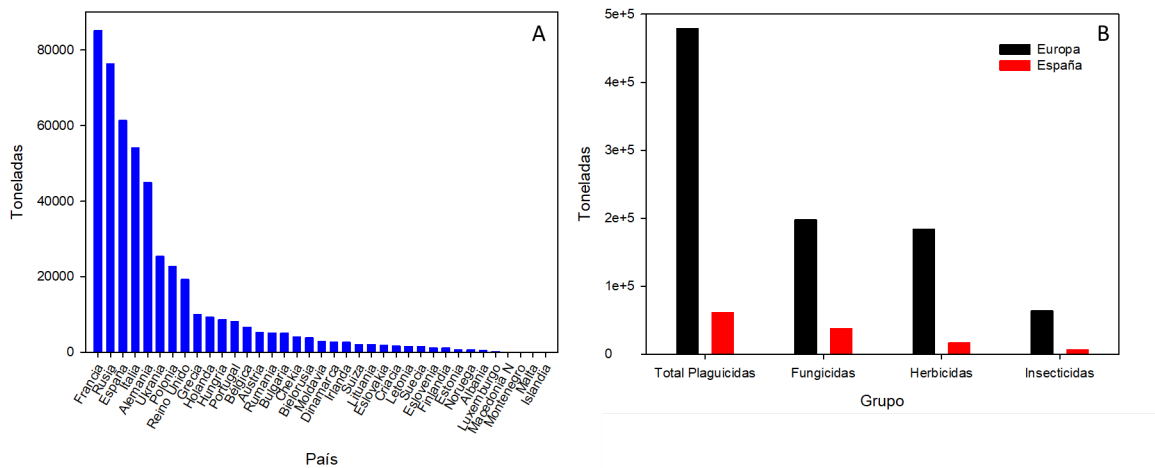


Figura 1.11: (A): Consumo de plaguicidas para uso agrícola en los distintos países europeos en 2018; (B): Principales grupos de plaguicidas utilizados en Europa y España en 2018 (FAOSTAT, 2021).

1.2.1 Herbicidas y malas hierbas

Realmente no existe ninguna característica específica que permita catalogar de forma objetiva a una planta como mala hierba. Por ello, quizás, la definición más apropiada es la dada por [Pujadas y Hernández \(1988\)](#): *“Planta que crece siempre o de forma predominante en situaciones marcadamente alteradas por el hombre y que resulta no deseable por él en un lugar y momento determinado”*. La principal razón por la que una planta puede ser considerada como indeseable es el hecho de que pueda interferir en el desarrollo de un determinado cultivo, disminuyendo sustancialmente el rendimiento del mismo.

Los efectos negativos de las malas hierbas incluyen dos fenómenos distintos: Competencia y alelopatía. La *competencia*, entendida como la manera simultánea de competir por los recursos disponibles (agua, luz y nutrientes) por dos plantas que crecen en el mismo lugar. Por otra parte, la *alelopatía* se refiere a la producción de sustancias tóxicas por parte de determinadas plantas, principalmente en la zona de la rizosfera, con la consiguiente inhibición del crecimiento en plantas próximas ([García-Torres y Fernández Quintanilla, 1991](#)).

Para reducir estos efectos, el agricultor dispone de determinadas herramientas como son los programas de contención (establecimiento del umbral económico de daños), reducción (rotaciones, labranza, sistemas de barbecho, etc.), y erradicación (tratamientos herbicidas). Los herbicidas fueron ganando popularidad a partir de la década de los cuarenta del pasado siglo debido a la introducción de herbicidas selectivos (eliminan hierbas indeseables mientras mantienen la cosecha indemne) y potenciados en las décadas siguientes al proporcionar a los agricultores una herramienta muy poderosa para la protección de sus cosechas. Actualmente, en todo el mundo, los herbicidas se utilizan ampliamente para controlar el crecimiento de plantas nocivas o indeseables generalmente conocidas como “malezas” en zonas cultivadas y no cultivadas, contribuyendo en gran medida al desarrollo de la agricultura moderna ([Wang et al., 2018](#)). Según [Vasilescu y Medvedovici \(2005\)](#), *“un herbicida se define como cualquier sustancia, individual o formando parte de una mezcla, cuya función es controlar, destruir, repeler o mitigar el crecimiento de malas hierbas en un cultivo”*. El mecanismo de acción de estos compuestos está basado en la interferencia en los procesos fisiológicos y bioquímicos produciendo un desequilibrio en el normal funcionamiento de sus procesos vitales, consistentes en la inhibición de la fotosíntesis, síntesis de lípidos, aminoácidos, pigmentos fotosintéticos e inhibidores de la división celular y los que afectan a la síntesis de fitohormonas ([Anzalone, 2008](#)).

Los herbicidas son designados por nombres comunes aprobados por la Weed Science Society of America (WSSA) o por la British Standards Institution ([Moreland, 1980](#)). Se pueden clasificar

utilizando diversos criterios según usos (especies anuales o perennes), método de aplicación (suelo y aplicación foliar) y pueden ser de presembrado, preemergencia y postemergencia. Según [Jurado et al \(2011\)](#), todos los herbicidas aplicados en presembrado y preemergencia se clasifican como de aplicación al suelo y los de postemergencia como de aplicación foliar. También se pueden clasificar según su comportamiento en la planta (selectivos y no selectivos), en el suelo (poco, medianamente o muy persistentes) y en función de su estructura química (fenoxiacéticos, dinitroanilinas, triazinas, sulfonilureas, etc.).

1.2.2 Problemática ambiental derivada del uso de herbicidas

Por desgracia, los beneficios aportados por los plaguicidas en general y los herbicidas en particular, vienen acompañados de una serie de perjuicios. Sus riesgos potenciales para la salud humana y el medio ambiente son bien conocidos ([Hayes y Laws, 1991](#); [Pavlis et al., 2010](#); [FAO-WHO, 2016](#); [Zaller, 2020](#)), y han sido numerosos los estudios e informes realizados para evaluar el alcance y gravedad de la exposición, así como códigos, convenios y legislaciones creadas para restringir y controlar su uso. La Comisión Europea (CE) en un informe relativo a las estadísticas de plaguicidas reconoce que *“son una causa de contaminación y tienen consecuencias directas especialmente en el estado de la biodiversidad, las masas de agua y los suelos”* ([CE, 2017](#)). A su vez, recientemente, el informe de la [ONU \(2017\)](#) elaborado por la Relatora Especial sobre el derecho a la alimentación pone de relieve *“los efectos adversos del uso de plaguicidas sobre los derechos humanos, la salud humana (de trabajadores, sus familias, circunstantes, residentes, consumidores) y el medio ambiente”*. Alguno de ellos tan graves que, hoy en día, representan una seria amenaza para la supervivencia a largo plazo de los ecosistemas. Además, es bastante larga la lista de plaguicidas prohibidos a nivel internacional debido a su alta toxicidad (cancerígena, mutágena o tóxica para la reproducción). La CE a través de la *“Pesticides Database”* informa de todas las sustancias activas de uso prohibido o *“no aprobadas”* para su uso como plaguicidas en la UE. Desde 1971, el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer de Naciones Unidas ha evaluado toxicológicamente más de 1000 materias activas, de las que 121 han sido catalogadas como carcinogénicas para humanos, 89 con alta probabilidad y 315 con posibilidad de serlo, excluyendo a 497 restantes ([IARC-WHO, 2021](#)). Además, en los últimos años un gran número de plaguicidas han sido etiquetados como disruptores endocrinos ([Mnif et al., 2011](#)).

En el caso concreto de los herbicidas, si bien como hemos comentado anteriormente son una herramienta muy eficaz en el control de las malas hierbas, debido a su uso ampliamente extendido y generalizado a lo largo de los años, pueden acumularse en el medio ambiente, principalmente en los recursos hídricos y en el suelo ([Bolognesi y Merlo, 2011](#)), además de en la atmósfera o incluso

en productos cosechados (Kudsk y Streibig, 2003), causando contaminaciones alarmantes en los ecosistemas (Parsons y Witt, 1988) por sus efectos negativos en la biota, tanto para las especies objetivo como para las no objetivo, especialmente aquellos que viven en ambientes acuáticos, pero también para los seres humanos (Bolognesi y Merlo, 2011; Nwani, *et al.*, 2011; Hasanuzzaman, *et al.*, 2020). Estos efectos biológicos pueden no causar efectos detectables inmediatos, pero a largo plazo pueden afectar a la vida útil, reduciendo la longevidad del organismo (Nehls, y Segner, 2001). En el caso de la biota son de especial importancia los cambios significativos en la población microbiana y su actividad al inducir un desequilibrio ecológico microbiano que afecta a la fertilidad del suelo (Enerijiofi *et al.*, 2017) pero también en la composición fitosociológica de las hierbas y a una selección de biotipos resistentes a los herbicidas (Marin-Morales *et al.*, 2013).

En este sentido, de especial interés creciente, en la mayoría de los países europeos es el problema de la contaminación de las aguas subterráneas definidas como "*el agua situada debajo de la superficie de la tierra en los espacios porosos del suelo y en las fracturas de formaciones rocosas*" (GWF, 2018), ya que entre el 60 % de los ciudadanos de la UE (alrededor de 300 millones) utilizan como fuente de agua potable un elevado porcentaje de las mismas, aumentando así, de manera considerable, los riesgos para la salud de los consumidores. De esta manera, se han observado residuos de plaguicidas en las aguas subterráneas de algunas zonas de la UE a niveles más elevados que los que marca la legislación para agua potable (0,1 mg L⁻¹ para plaguicidas de forma individual y 0,5 mg L⁻¹ para la suma de todos) establecido en la Directiva 2006/118/CE (CE, 2006) sobre la protección de aguas residuales frente a la contaminación y el deterioro (Balderacchi *et al.*, 2013). La lixiviación de los herbicidas aplicados en campo es la principal vía de contaminación de aguas subterráneas (contaminación difusa) seguida de la producida en las áreas de lavado o eliminación de residuos (fuentes puntuales) (Reichenberger *et al.*, 2007). En los núcleos urbanos, esta agua es normalmente procesada en las plantas de tratamiento de agua potable (ETAP), ya que está dirigida a la población. En zonas rurales, puede obtenerse desde pozos de abastecimiento alimentados por acuíferos contaminados.

Sin embargo, a pesar los estudios toxicológicos realizados para cuantificar los impactos de estos contaminantes y conocer sus mecanismos de acción, existe una gran necesidad de ampliar aún más el conocimiento sobre los efectos de los diferentes herbicidas en los ecosistemas acuáticos y terrestres. Por esta razón, la investigación es necesaria para conocer el comportamiento y dinámica de estos productos en el medio ambiente, para garantizar el bajo riesgo potencial de estos compuestos y ayudar a prevenir y reducir los efectos nocivos de dichos compuestos, al objeto de

realizar una Agricultura respetuosa con el mismo, saludable, económicamente viable y socialmente responsable, es decir, sostenible.

1.2.3 Comportamiento de los herbicidas en el suelo: Procesos y factores responsables

La presencia de los herbicidas en el suelo se produce de dos maneras. En algunos casos, se aplican directamente a la planta, estimándose que un 50 % se deposita en el suelo. En otros, la aplicación se realiza directamente en el suelo con lo que su concentración en el mismo es más alta. El herbicida, una vez incorporado al suelo, se dispersa entre cuatro compartimentos ambientales principales: suelo, agua, aire y organismos vivos (biota). El porcentaje de herbicida que se moverá en cada uno de ellos, depende principalmente de sus propiedades fisicoquímicas (Linde., 1994), aunque los riesgos dependen de otros muchos factores: cantidad aplicada, tipo de formulación, método y momento de aplicación, toxicidad del compuesto, y por supuesto, la movilidad en el aire y el agua, la persistencia y/o transformación del mismo en los diferentes compartimentos y finalmente su posible biomagnificación. En la [Tabla 1.3](#) se resumen las principales propiedades fisicoquímicas y los factores que intervienen en el comportamiento y el destino de los plaguicidas en el medio ambiente.

Tabla 1.3: Propiedades fisicoquímicas y factores involucrados en el comportamiento de los plaguicidas en el medio ambiente.

Propiedades de los herbicidas	Principales factores
Solubilidad en agua	Polaridad, Enlaces de hidrógeno, Tamaño molecular, Temperatura, pH, Simetría molecular
Coefficiente de partición Octanol-agua (K_{ow})	Polaridad y factores físicos (área superficial, punto de ebullición, volumen molar, peso molecular y densidad)
Hidrólisis	Tipo de sustituciones, Temperatura, pH
Coefficiente de adsorción del suelo (K_d)	Contenido de carbono orgánico, polaridad, pH, Salinidad, Materia orgánica disuelta
Factor de bioconcentración (FBC)	Solubilidad en agua, Polaridad, Contenido de lípidos y metabolismo del organismo, hábitat
Volatilización	Viento, Características del terreno, Propiedades químicas, Temperatura, Solubilidad en agua, Composición del suelo, Propiedades moleculares, Presión de vapor (P_v) y Constante de Henry (H)
Fotólisis	Tiempo atmosférico, Radicales presentes, Unión a partículas coloidales, Profundidad del agua
Metabolismo microbiano	Tasa de movilidad, Profundidad del agua, Metabolismo (primario/secundario), Persistencia y concentración del plaguicida, Condiciones ambientales (pH, humedad del suelo, cantidad de O_2 , temperatura y salinidad)

La interacción “*herbicida-suelo-planta*” es muy compleja ([Figura 1.12](#)). Una vez que el herbicida es liberado en el medio ambiente, entra en una dinámica donde sufre una serie de transformaciones, producto de diversos procesos de tipo químico, físico y microbiológico, todos

ellos relacionados entre sí (Rajmohan *et al.*, 2020). Tres grandes procesos afectan el destino y al comportamiento de los herbicidas en el medio ambiente (Borgesen *et al.*, 2015): Adsorción, degradación y movimiento.

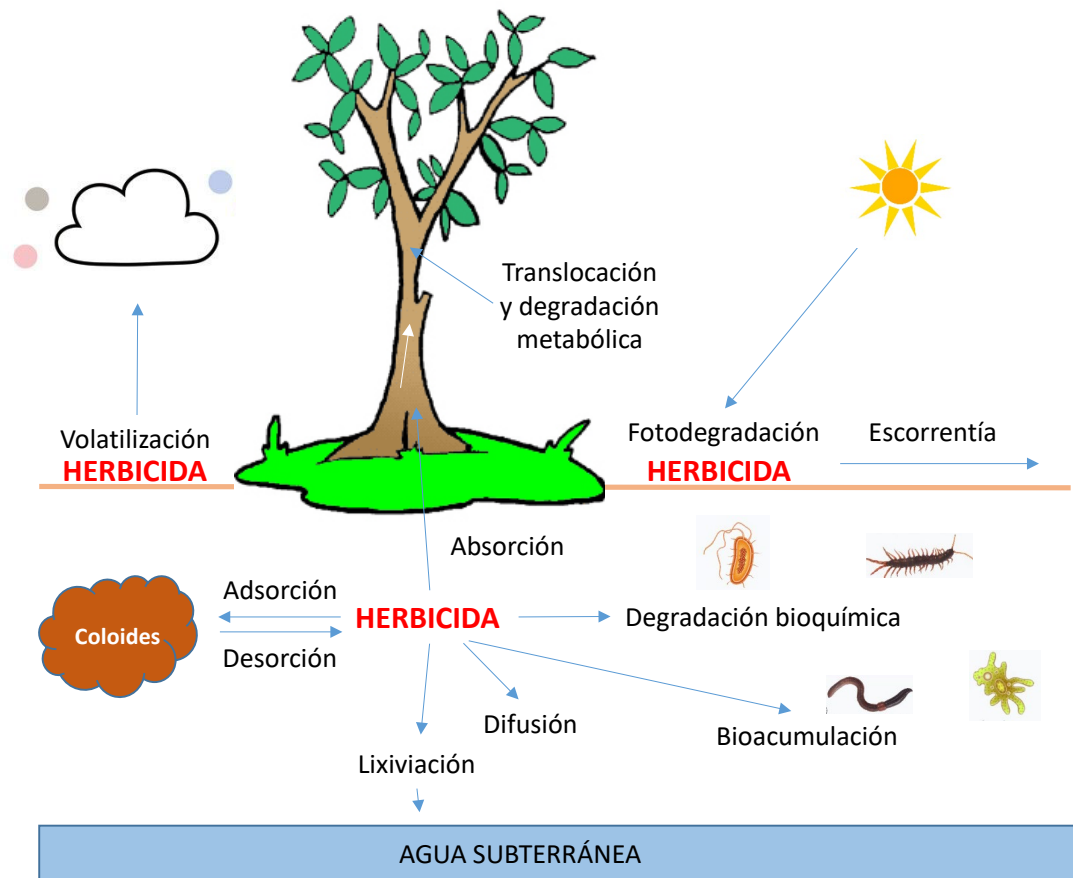


Figura 1.12: Representación esquemática de la dinámica de los herbicidas en el suelo.

- 1. Adsorción:** Fenómeno fisicoquímico por el cual los plaguicidas se unen a las partículas coloidales del suelo, principalmente arcillas y materia orgánica (humus) debido a la gran cantidad de cargas negativas que poseen ambas (Cornejo *et al.*, 2008).
- 2. Degradación:** Mecanismo responsable de la desaparición del herbicida, inducido principalmente por tres procesos: fotoquímicos (energía radiante UV/VIS), químicos (oxidación, hidrólisis, etc.) y microbiológicos (descomposición por microorganismos) a través de mecanismos de acción metabólica o enzimática. Estos tres procesos condicionan “su persistencia”, definida como el tiempo necesario para que la mitad de la cantidad original del plaguicida en el suelo desaparezca. Se suele expresar en función del tiempo de vida media ($t_{1/2}$) (Navarro *et al.*, 2007; Durães *et al.*, 2018).

3. *Movimiento* del plaguicida desde el sitio de aplicación a otros lugares. Varios procesos son responsables del movimiento de los herbicidas en el suelo:

3.1 Difusión: Transferencia a través del suelo desde un lugar con mayor concentración a otro de menor.

3.2 Volatilización: Conversión de un sólido o un líquido en un gas, moviéndose a través del espacio interporoso y pudiendo pasar a la atmósfera.

3.3 Erosión y escorrentía: Desplazamiento a través de las partículas del suelo que están expuestas, al transporte por agua cuando la superficie es inclinada, al viento, o a los organismos vivos.

3.4 Absorción: Movimiento de los herbicidas mediante su acumulación en organismos y plantas.

3.5 Lixiviación: Movimiento de los herbicidas en el agua a través del suelo que se produce de manera vertical y horizontal (Navarro *et al.*, 2007).

Los factores concretos que afectan en la tendencia de los herbicidas a lixiviar hacia las aguas subterráneas incluyen: a) Factores fisicoquímicos tanto del suelo como del herbicida, b) Textura y contenido de MOS, c) Permeabilidad del suelo, d) Capacidad de volatilización del herbicida, e) Carga microbiana del suelo, f) Capacidad de absorción del cultivo a través de las raíces, g) Temperatura y pluviometría de la zona, h) Método aplicación y cantidad aplicada y i) Cambio climático (Lammoglia *et al.*, 2018; Pérez-Lucas *et al.*, 2019). El contenido de CO del suelo es un factor determinante, ya que influye en gran manera en la adsorción de los plaguicidas y, por lo tanto, en su movilidad (Gámiz *et al.*, 2012; Navarro *et al.*, 2012; Vela *et al.*, 2017a). Así, la lixiviación es mayor cuando la adsorción es débil (Tiryaki y Temur, 2010). Según Gavrilesco (2005) el riesgo es más elevado cuando el plaguicida posee alta solubilidad en agua (> 30 ppm), alta persistencia en suelo ($t_{1/2} > 3$ meses), y baja adsorción en el suelo ($\log K_{oc} < 2$).

A partir de los datos físico-químicos obtenidos en los ensayos de adsorción, movilidad y degradación a nivel de laboratorio, es posible prever, con una alta probabilidad, el comportamiento de los herbicidas en el suelo.

1.3 DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS

Teniendo en cuenta la problemática existente con los recursos hídricos, tal y como se ha indicado anteriormente, la Agricultura es una de las principales actividades responsables tanto de la contaminación en aguas superficiales debida a la escorrentía como, de las aguas subterráneas mediante lixiviación. De esta manera, se hace imprescindible desarrollar técnicas sostenibles para eliminar, en la medida de lo posible, este tipo de contaminantes, la mayoría recalcitrantes, de las

fuentes de agua potable que habitualmente no consiguen las técnicas de tratamiento habituales o convencionales.

1.3.1 Procesos convencionales de descontaminación de aguas. Potabilización vs depuración

El agua existente en la Naturaleza debe ser captada y posteriormente tratada para eliminar partículas en suspensión, sustancias disueltas y microorganismos patógenos que pueden ser dañinos para la salud, al objeto de que finalmente pueda ser aprovechada para el consumo humano sin que entrañe un riesgo para la salud. De esta forma, una vez utilizada, se altera su estado natural y tiene que ser devuelta al medio ambiente con calidad suficiente para evitar ser perjudicial para el resto de seres vivos que puedan hacer uso de la misma. Por lo tanto, una vez usada debe ser depurada. De esta manera es necesario distinguir entre procesos de depuración y potabilización de agua (Figura 1.13).

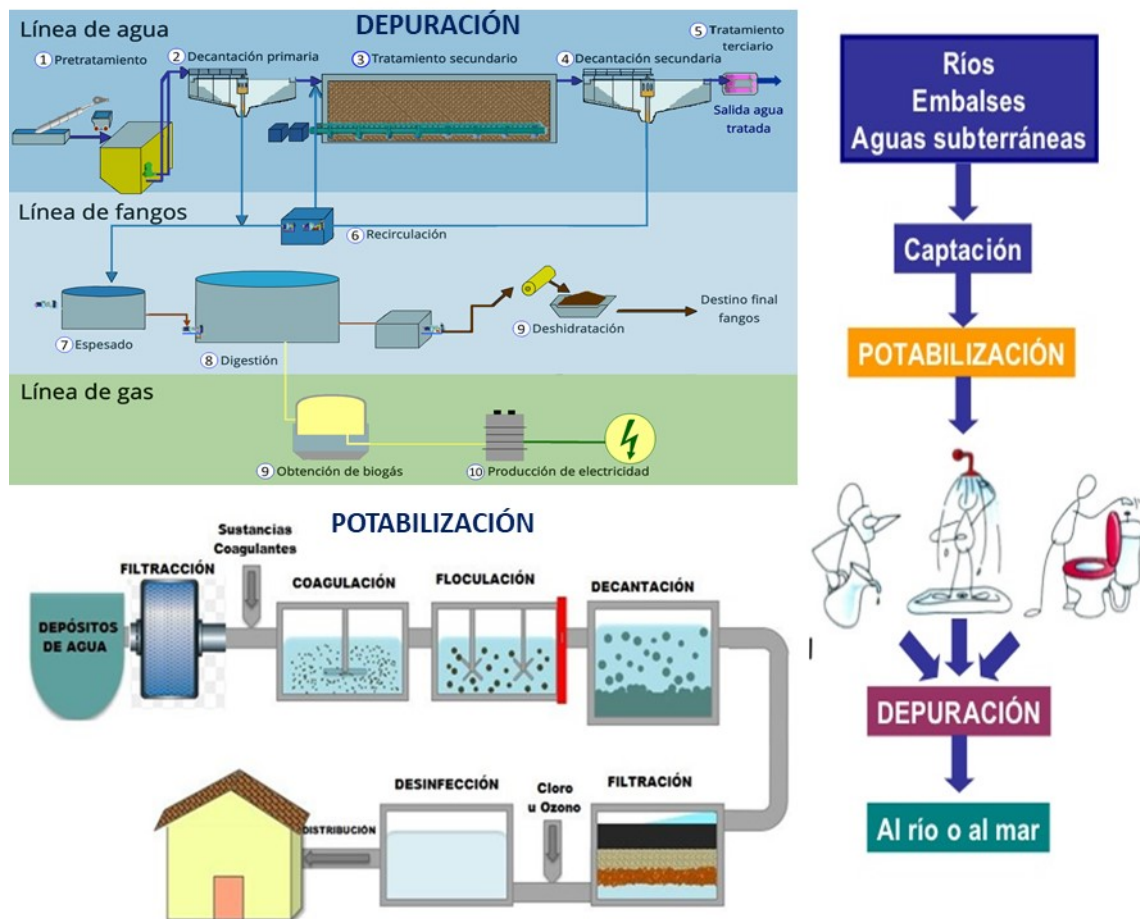


Figura 1.13: Esquema de las etapas de depuración (EDAR) y potabilización (ETAP).

La *depuración* consiste en una serie de procesos físicos, químicos y biológicos diseñados para eliminar la carga contaminante en cualquiera de sus formas existente en el agua. Es un proceso que

incluye varias etapas, dependientes del tipo de agua a tratar y las impurezas que contiene. La depuración del agua residual procedente de núcleos urbanos o industrias se lleva a cabo en una “Estación Depuradora de Aguas Residuales” (EDAR). En la [Figura 1.13](#) se esquematizan los distintos pasos de tratamiento más usuales tanto en la línea de agua como para los lodos o fangos generados a partir de la decantación primaria.

La *potabilización* del agua es un proceso por el cual se trata el agua para eliminar, o al menos reducir cualquier tipo de sustancias, así como algas, bacterias y virus que pueden estar presentes en el agua y que puedan resultar tóxicas para la población. En definitiva, se trata de eliminar cualquier riesgo potencial para la salud de las personas y convertirla en inocua (una de las características principales que debe cumplir el agua para ser considerada apta para consumo humano). Los procesos de purificación se realizan en una ETAP (*Estación de Tratamiento de Agua Potable*), comúnmente conocidas como potabilizadoras. Dependiendo de su origen (superficiales, subterráneas o provenientes de una planta de desalación), el proceso de potabilización varía, extremando o relajando alguna de las distintas etapas. En la [Figura 1.13](#) se representa un proceso convencional de purificación.

1.3.2 Tecnologías Avanzadas de Oxidación

Las aguas residuales generadas por la actividad humana, de manera general, pueden ser descontaminadas eficientemente por plantas de tratamiento convencionales, empleando procedimientos de tipo biológico (fangos activados), físico (filtración por membranas) o químico (oxidación y cloración mayoritariamente). Sin embargo, si el influente a tratar contiene una alta carga contaminante (gran concentración de MO, metales pesados, productos químicos que pudieran ser recalcitrantes como algunos plaguicidas, etc.), estos procedimientos resultan inapropiados para alcanzar el grado de pureza requerido, frecuentemente por ley, para el destino de uso ([Al-Ghouti et al., 2019](#)). En este caso, los procesos adicionales actualmente implantados en las depuradoras (tratamiento terciario) para eliminar contaminantes remanentes, como ósmosis inversa, adsorción con carbón activo o UV tampoco consiguen el propósito deseado o no son totalmente efectivos, sobre todo para los contaminantes más persistentes (biorecalcitrantes). En este contexto, la Directiva [2013/39/UE \(CE, 2013\)](#) fomenta el desarrollo de tecnologías innovadoras para el tratamiento de aguas que sean eficaces y medioambientalmente sostenibles que logren la salubridad de las mismas.

Los últimos avances han conseguido un desarrollo de los procedimientos por oxidación para tratar el caso de los contaminantes orgánicos muy persistentes disueltos en el agua. Estos métodos están basados en la generación de radicales altamente reactivos, principalmente el radical hidroxilo

(HO•) debido su elevado poder oxidante ($E^0 = 2.8 \text{ V vs ENH}$), los cuales son capaces de atacar la estructura química de los contaminantes de manera indiscriminada, dando lugar a CO_2 , H_2O y sales minerales. Son los denominados, "Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)" o AOPs, del inglés "Advanced Oxidation Processes" (Glaze, 1987; Glaze *et al.*, 1987).

Los PAOs poseen tres etapas principales (Figura 1.14):

- 1) Generación de especies con un elevado potencial de oxidación, principalmente HO• aunque también son efectivos otros radicales como el anión superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), el radical hidroperoxilo (HO_2^{\bullet}) o el ozónido ($\text{O}_3^{\bullet-}$).
- 2) Reacción de esas especies con la MO del agua.
- 3) Transformación de los intermedios de reacción hasta la obtención de los productos de mineralización (CO_2 , H_2O y sales minerales).

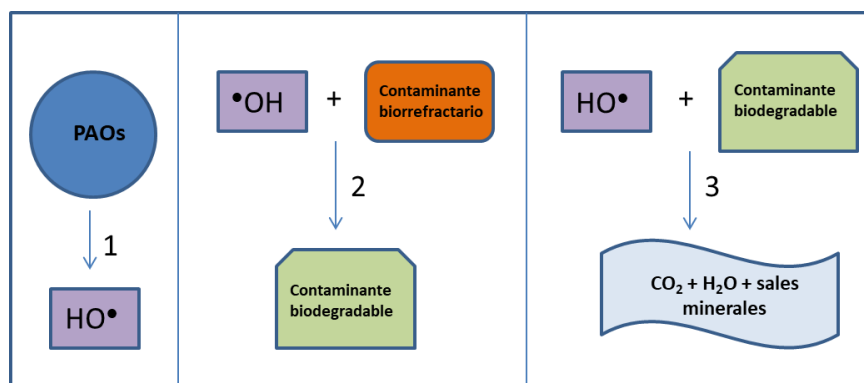


Figura 1.14 Esquema de las principales etapas integradas en los PAOs.

El éxito de estos procesos es debido a una mayor factibilidad termodinámica y una mayor cinética química debido a la gran reactividad de los radicales generados que catalizan los procesos de oxidación, reaccionando de 10^6 - 10^{12} veces más rápido que otros oxidantes tradicionales con potenciales de oxidación inferiores ($\text{O}_3 = 2,07 \text{ V}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 1,78 \text{ V}$, $\text{ClO}_2 = 1,57 \text{ V}$, $\text{Cl}_2 = 1,36 \text{ V}$, etc.) (Legrini *et al.*, 1993). La generación de estos radicales libres se puede producir por medios "fotoquímicos", donde se utiliza energía luminosa, especialmente interesante es el caso de la luz solar, y los "no fotoquímicos" que utilizan otras fuentes de energía para producir especies altamente reactivas. En la Tabla 1.4 se resumen los principales PAOs, clasificados en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, más ampliamente empleados para descontaminar aguas.

Los PAOs también pueden ser clasificados como procesos homogéneos (en disolución), los cuales transcurren en una fase simple y heterogéneos, que se realizan en presencia de un catalizador como TiO_2 , WO_3 , ZnO , CdS , SnO_2 , ZnS entre otros y que se encuentra en suspensión

(Ribeiro et al., 2015). En la Figura 1.15, se muestra un esquema de las técnicas más representativas de ambos procesos.

Tabla 1.4: Resumen de los principales PAOs.

PROCESOS	
No fotoquímicos	Fotoquímicos
“Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)”	“Fotólisis en el UV de vacío (UVV)”
“Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)”	“UV/ H_2O_2 ”
“Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados”	“UV/ O_3 ”
“Oxidación electroquímica”	“Foto-Fenton y relacionados”
“Radiólisis γ , tratamiento con haces de e^- ”	“Fotocatálisis heterogénea”
“Plasma no térmico”	
“Descarga electrohidráulica-Ultrasonido”	

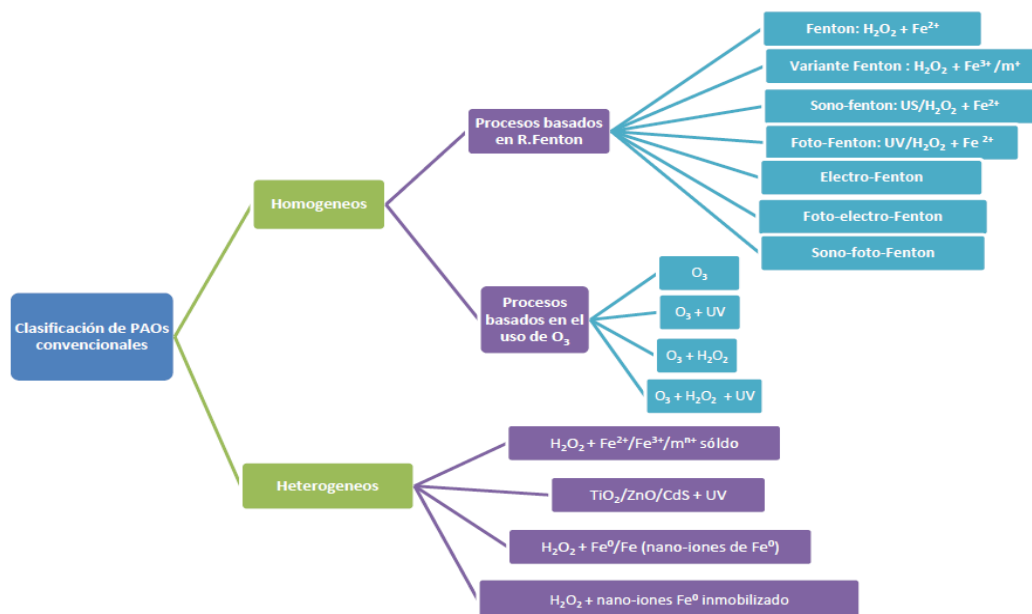


Figura 1.15: Esquema de los principales PAOs en fase homogénea y heterogénea.

1.3.2.1 Procesos Fotoquímicos

La fotocatálisis se puede definir como “el cambio en la velocidad de una reacción o su iniciación por el efecto de la radiación ultravioleta, visible o infrarroja en la presencia de una sustancia, el fotocatalizador, que absorbe los fotones y participa en la transformación química de los contaminantes sin verse afectado en el proceso” (Braslavsky, 2007). Así, en los Procesos Fotoquímicos, son los fotones los que inician la reacción, ya que son absorbidos a unas longitudes de onda (λ) adecuadas por un catalizador o directamente por los reactivos. Estas tecnologías son

especialmente interesantes en regiones caracterizadas por una agricultura intensiva y condiciones climáticas específicas, donde los niveles anuales de radiación solar son muy altos y existe escasez de agua. Por tanto, estos procesos consisten en el empleo de luz, siendo especialmente relevantes aquellos que utilizan la luz solar como fuente de energía, ya que es renovable, de libre disponibilidad, inagotable y ausente de polución para tratar aguas contaminadas. Dentro de todos los procesos fotocatalíticos podemos destacar por su relevancia: a) *Reacción Foto-Fenton* (Fotocatálisis Homogénea), donde tanto el catalizador como los contaminantes están en disolución en el agua, y b) *Fotocatálisis Heterogénea*, donde el catalizador o semiconductor: (TiO_2 , ZnO , etc.) está en estado sólido y los contaminantes en disolución acuosa.

1.3.2.1.1 Proceso Foto-Fenton

El proceso *Foto-Fenton* se basa en la reacción Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) asistida por luz, la cual a partir de sales de hierro (Fe^{2+} y Fe^{3+}) y H_2O_2 genera HO^\bullet en proporciones estequiométricas como producto de la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} . Este proceso tiene como principal ventaja, el bajo coste de los reactivos frente al ozono (O_3) o materiales semiconductores. En la reacción *Foto-Fenton*, el Fe^{2+} es oxidado por el H_2O_2 al tiempo que se producen HO^\bullet de manera equivalente a la reacción Fenton. El Fe^{3+} así obtenido, o sus formas complejadas, absorben luz y producen nuevos radicales HO^\bullet , mientras se regenera nuevamente el Fe^{2+} (Pignatello *et al.* 2006) (Figura 1.16). El radical hidroxilo puede oxidar compuestos orgánicos (RH o R) por abstracción de hidrógeno (R^\bullet) o por su adición (ROH^\bullet). Estas nuevas moléculas altamente reactivas pueden volver a ser oxidadas posteriormente (Kang *et al.* 2006).

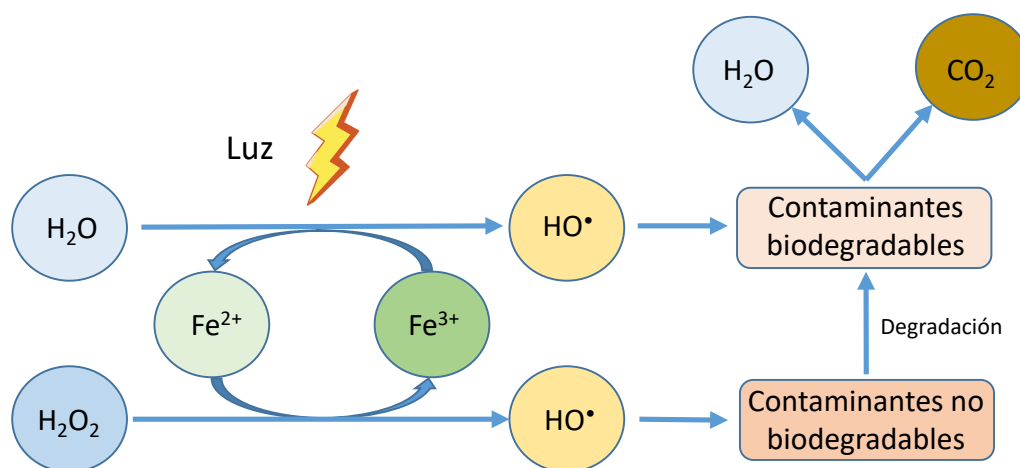


Figura 1.16: Ciclo de regeneración de Fe^{2+} en procesos Foto-Fenton.

La energía luminosa en el proceso Fenton aporta una serie de ventajas adicionales como: i) Tanto el Fe^{2+} como los hidroxocomplejos de Fe^{3+} generados por fotólisis son una fuente extra de HO^\bullet ii) Se

permiten radiaciones de luz $\lambda > 300$ nm hasta el visible y iii) Se permiten concentraciones de los reactivos (Fe^{2+}) bastantes inferiores (ordenes de magnitud) al proceso convencional.

Los procesos *Fenton* y *Foto-Fenton* son probablemente los PAOs homogéneos más usados para descontaminar aguas residuales procedentes de la industria en general y concretamente el *Foto-Fenton*, ya que consigue la mineralización de muchos contaminantes de manera mucho más rápida que el sistema Fenton tradicional. Además, tiene la ventaja de poder tomar la luz del espectro solar (Malato *et al.*, 2009). Recientemente se están utilizando catalizadores de Fenton heterogéneos (ferritas, magnetitas, ferrihidritas y sus compuestos), que poseen un gran potencial para la purificación de agua, debido a su amplio rango de pH de aplicación, baja formación de lodos y amplia reutilización (Nishanth *et al.*, 2021).

1.3.2.1.2 Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatálisis heterogénea se basa en el uso de un sólido semiconductor (SC) de banda ancha denominado fotocatalizador heterogéneo que se excita cuando absorbe energía en forma de fotones procedentes de luz visible o UV (fotoexcitación) en un medio acuoso, ocurriendo de forma simultánea reacciones de oxidación-reducción y formándose pares electrón (e^-)/hueco (h^+) que reaccionan con el agua generando HO^\bullet (Vaya y Surolia, 2020). El proceso se denomina heterogéneo al constar el medio de reacción de dos fases, el sólido (catalizador) y el líquido (reactivo) que normalmente es agua contaminada. En este sentido, el desarrollo de la *Fotocatálisis Solar Heterogénea* se considera de vital importancia, especialmente en zonas donde los niveles de radiación solar son muy altos y existe escasez de agua como ocurre en el sureste español (Ahmed and Haider, 2018).

El mecanismo de la fotocatálisis heterogénea en presencia de SC ha sido ampliamente revisado en la literatura científica (Herrmann, 1999; Chatterjee y Dasgupta, 2005; Augugliaro *et al.*, 2019). En este proceso, cada fotón debe de tener una energía igual o superior al ancho de banda (banda prohibida) del fotocatalizador, (*bandgap Eg*). En ese caso, se promueve un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), creando fotoelectrones libres (e^-) en la BC y en fotohuecos (h^+) en la BV (Eq.1). Estos pueden migrar a la superficie del catalizador, donde pueden participar en reacciones de oxidación (h^+) y reducción (e^-) con los contaminantes o bien recombinarse y disiparse en forma de calor (Eq.2). El hueco fotogenerado puede reaccionar con agua o bien aniones hidroxilo (HO^-) para formar HO^\bullet (Eq.3). Cuando hay oxígeno disponible, este se absorbe en la superficie del catalizador y puede capturar un electrón y formar radical anión superóxido (O_2^\bullet) (Eq. 4). Éste a su vez, puede reaccionar con los protones del agua y formar el radical hidroperoxilo (HO_2^\bullet) (Eq.5) o con H_2O_2 generando otras especies reactivas oxigenadas (ERO)

que alimentan el proceso (Eq. 6, 7). Por último, Las ERO, especialmente los HO^\bullet pueden reaccionar con los contaminantes (plaguicidas) produciendo su mineralización hasta CO_2 , H_2O y sales minerales (Eq. 8). Así, los reactivos se transfieren y se absorben a los sitios activos de la superficie del catalizador donde se produce la degradación y remoción fotocatalítica (región interfacial entre el fotocatalizador y la disolución) de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos.



Como se ilustra en la Figura 1.17 el proceso se puede resumir en tres pasos clave:

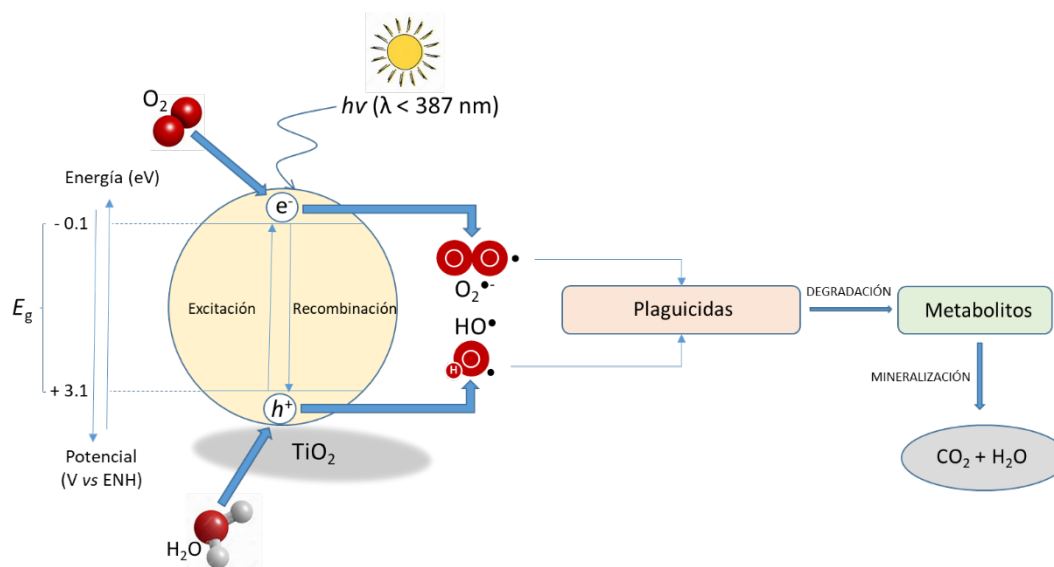


Figura 1.17: Esquema resumido del proceso de fotocatalisis heterogénea.

1. SC absorbe fotones para producir pares e^-/h^+ .
2. Los fotoelectrones generados migran a la superficie del SC para formar ERO (HO^\bullet , $O_2^{\bullet-}$ y HO_2^\bullet).
3. Las sustancias contaminantes (plaguicidas) reaccionan con h^+ y ERO, principalmente HO^\bullet produciendo su mineralización.

El proceso neto es la catálisis de una reacción entre un oxidante y un reductor, por ejemplo, O₂ y MO (Mills y Le Hunte, 1997). Por ello, los agentes oxidantes son imprescindibles para mantener el proceso, ya que actúan en la reacción como “*aceptores de electrones*”, de manera que se reduce la posibilidad de recombinación de los pares e⁻/h⁺ generados. De hecho, se ha podido comprobar que cuando se consume el O₂ disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante, la reacción finaliza. Además del O₂, el H₂O₂ y el anión peroxodisulfato (S₂O₈²⁻) son dos de los agentes oxidantes más estudiados. Éste último, ha resultado especialmente útil para mejorar significativamente el rendimiento del proceso (Ghanbari y Moradi, 2017; Guerra-Rodríguez et al., 2018; Wang y Wang, 2018). El sistema fotocatalítico con *TiO₂-persulfato* (Eq. 9, 10) presenta la ventaja de producir radicales hidroxilo (HO•) y aniones radicales sulfato (SO₄•⁻) adicionales, además de actuar como aceptor de electrones (e_{BC}⁻).



Las dos principales sales precursoras son el peroximonosulfato (PMS, HSO₅⁻) y el peroxidisulfato, también llamado persulfato (PDS, S₂O₈²⁻) generalmente de sodio y potasio, ambas fácilmente solubles en agua. Tanto PDS como PMS se encuentran entre los agentes oxidantes más enérgicos capaces de degradar eficazmente los contaminantes. El potencial estándar (E⁰) de oxidación-reducción para la reducción de los aniones PDS y PMS es 2,1 y 1,8 V respectivamente (Oh et al., 2016). SO₄•⁻ es un potente oxidante con E⁰ de 2,6 V frente a ENH, similar al del HO• (E⁰ de 2,7 V frente a ENH) cuya reactividad no depende del pH. Numerosos autores han notificado la efectividad de los PAOs-SO₄•⁻ en la degradación de diferentes plaguicidas tanto en agua potable (Reddy and Kim, 2015; Oh et al., 2016; Mercado et al., 2018; Rodríguez-Chueca et al., 2019), como en agua residuales de procedencia agrícola (Vela et al., 2019; Aliste et al., 2020; Garrido et al., 2020).

Existen bastantes materiales con características óptimas para actuar como fotocatalizadores, entre ellos sulfuros, seleniuros y óxidos metálicos (TiO₂, ZnO, ZnS, CdS, CdSe, WSe₂ o WO₃), entre otros. El interés se incrementa cuando poseen propiedades idóneas para aprovechar la luz solar como fuente de energía y desarrollar la “*Fotocatálisis Solar Heterogénea*”. Para ello, estos materiales deben tener un potencial redox superior a 2 V frente al ENH para que el proceso de mineralización pueda tener lugar y deben activarse con radiación de no muy alta energía para poder absorber la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre (300-750 nm). Además, la banda de energía (separación entre BV y BC) debe ser adecuada (E_g < 3,5 eV) para que pueda ser superada fácilmente por los fotones procedentes de la radiación solar. También, deben ser resistentes a la fotocorrosión y tener baja o nula toxicidad (Candal et al., 2001). Es decir, un

catalizador idóneo debe ser química y biológicamente inerte, fotoactivo, fotoestable, barato e inocuo, resistente a la corrosión y debe activarse fácilmente por luz solar.

Los SCs más investigados por cumplir la mayoría de los requisitos anteriores son los óxidos metálicos de Ti (TiO_2) y, en menor proporción los de Zn (ZnO). Ambos, se pueden activar con la luz solar natural, debido a su separación energética adecuada entre su BV y BC, entre 3,0-3,2 eV para el TiO_2 y 2.8-3.4 eV para el caso del ZnO , dependiendo de las formas cristalinas en las que se encuentren, lo que se corresponde con longitudes de onda $\lambda = 365\text{-}443\text{ nm}$ y $\lambda = 388\text{-}413$ para TiO_2 y ZnO respectivamente.

El TiO_2 presenta una gran estabilidad química en un amplio rango de pH, porque, aunque sufre fotocorrosión anódica, ésta es insignificante ya que es inhibida por la oxidación del H_2O , reacción con un potencial más favorable. El ZnO es resistente a la fotocorrosión anódica. Sin embargo, a pH ácido, sí se disuelve ya que en este caso no está protegido por la oxidación del agua. A pH básico, sí es estable a la fotocorrosión. Además, los iones metálicos con una baja relación carga/masa, como Zn^{2+} forman más óxidos solubles que los iones de alta relación carga/masa, como Ti^{4+} , que forman óxidos insolubles. Por esta razón, ZnO sufre corrosión a pH ácido ($\text{ZnO} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$) (Candal *et al.*, 2001).

Así, el TiO_2 es el más estudiado para aplicaciones ambientales, debido principalmente a su baja toxicidad, fotoestabilidad, inercia biológica y química, resistencia a la corrosión, y estabilidad química y térmica (en un amplio rango de pH y a presión y temperatura ambiente) (Fujishima *et al.*, 2000; Malato *et al.*, 2009; Lee and Park, 2013; Yasmina *et al.*, 2014; Fenoll *et al.*, 2014a, 2015b, 2016; Vela *et al.*, 2017b; Youssef *et al.*, 2018; Aoudj *et al.*, 2019; Belver *et al.*, 2019; Kanan *et al.*, 2020; Singh y Garg, 2021). Existe en tres formas alotrópicas (anatasa, rutilo y brookita) por lo que se han probado varios catalizadores de forma exitosa, pero el más utilizado en aplicaciones fotocatalíticas es *Degussa P25* con una composición cristalina aproximada de 70 % anatasa y 30 % rutilo, debido a que es el más rentable y económico cuando se aplica a escala de planta piloto (Hincapié *et al.*, 2005). Actualmente es conocido como *Evonik P25* y comercializado con el nombre de *Aeroxide® P25*. Además, puede ser reutilizado varias veces con una pérdida de efectividad pequeña una vez separado del agua de manera adecuada, por ejemplo, mediante el empleo de membranas de ultrafiltración.

En el caso del ZnO , se puede encontrar en tres fases cristalinas diferentes; wurtzita (tipo hexagonal) es la más estable (Belver *et al.*, 2019), blenda de zinc y sal de roca. También es ampliamente utilizado ya que posee unas características muy similares al TiO_2 y tiene una mayor eficiencia cuántica y un coste de producción hasta un 75 % inferior (Ong *et al.*, 2018) e incluso puede

ser más efectivo para la eliminación de contaminantes que el TiO_2 (Fenoll *et al.*, 2013), aunque éste último es más apropiado porque el ZnO presenta los problemas de fotocorrosión en medio ácido y es soluble en pH básico (Belver *et al.*, 2019).

Últimamente, varias líneas de investigación se centran en modificar la estructura de los SC para aumentar su superficie específica (nanoestructuras). Entre ellos, el dopaje (reduce la banda de energía y los electrones pueden ser excitados por fotones menos energéticos), la inmovilización en soportes (carbón activo, vidrio, zeolitas, sílice y polímeros) (He *et al.*, 2016) o el depósito de otros compuestos en su superficie (fotosensibilizadores o iones metálicos) que requiere un laborioso proceso de preparación en múltiples pasos (Hincapié *et al.*, 2005; Malato *et al.*, 2009; Daghri *et al.*, 2013; Vela *et al.*, 2017; Youssef *et al.*, 2018; Aoudj *et al.*, 2019; Belver *et al.*, 2019) y por lo tanto supone un aumento en el coste del fotocatalizador (Zhang *et al.*, 2009). Existe un gran número de factores que influyen tanto a nivel cualitativo como cuantitativo en la reacción de fotocatálisis y, por lo tanto, resultan determinantes en la eficiencia general del proceso (Ahmed *et al.*, 2011). A continuación, se describen los más importantes (Figura 1.18).

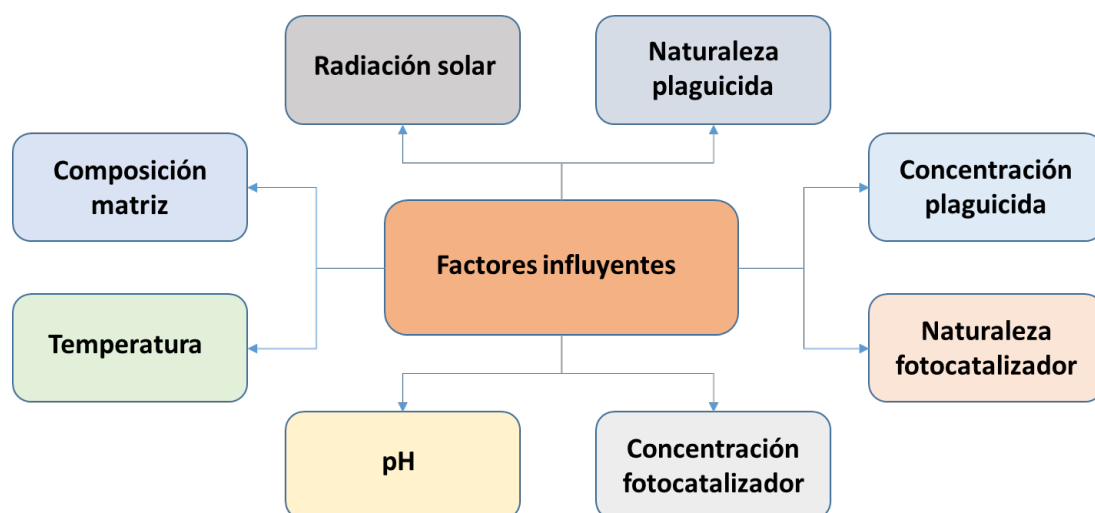


Figura 1.18: Factores influyentes en proceso de fotocatálisis heterogénea.

1. **Radiación UV solar.** El porcentaje de degradación fotocatalítica es función del tiempo de exposición. Sin embargo, ese tiempo también depende de la geometría del fotorreactor. Por ello, no siempre son directamente comparables los resultados de distintos experimentos fotocatalíticos atendiendo simplemente al tiempo de exposición debido a las posibles diferencias en la radiación incidente (Malato *et al.*, 2009). Así, utilizar el *tiempo de iluminación normalizado* (t_{30W}) o el *flujo radiante* (energía radiante recibida por superficie y unidad de área) permite comparar resultados entre distintos estudios fotocatalíticos en fase heterogénea (Hincapié *et al.*, 2005; Kushniarou *et al.*, 2019).

2. *Naturaleza y concentración del plaguicida.* La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de la adsorción de plaguicidas sobre la superficie del semiconductor. Por lo tanto, la degradación aumenta con el aumento de la adsorción, que será mayor con el aumento de la concentración hasta un cierto límite debido a la saturación de sitios activos en la superficie del fotocatalizador y a una reducción de la eficiencia fotónica. Además, la distinta naturaleza química de los plaguicidas, especialmente la diferencia entre grupos funcionales, produce diferencias en el comportamiento de adsorción (Fenoll *et al.*, 2016).
3. *Naturaleza y concentración del fotocatalizador.* La actividad fotocatalítica de los SC depende principalmente de la superficie y el tamaño de las partículas (Daneshvar *et al.*, 2007). A menor tamaño y mayor superficie, mayor eficiencia fotocatalítica (Serrano-Lázaro *et al.*, 2020). El porcentaje de degradación depende en gran medida de la concentración del SC (Herrmann, 2005), por lo que inicialmente un aumento de la concentración aumenta la actividad fotocatalítica hasta alcanzar un valor óptimo, a partir del cual disminuye la eficiencia debido, entre otros motivos, a un aumento en la opacidad y la dispersión de la luz. Además, las altas concentraciones facilitan la agregación de partículas fotocatalizadoras que reducen la superficie activa total y el número de sitios activos en la superficie del catalizador. Como resultado, el número de especies reactivas oxidantes (HO^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$ y HO_2^\bullet) también disminuye. Otras propiedades semiconductoras, como la composición cristalina, la porosidad, el ancho de banda, las impurezas, etc. también pueden afectar a su actividad fotocatalítica (Ahmed *et al.*, 2011).
4. *Temperatura.* Generalmente, el aumento de la temperatura puede aumentar la tasa de reacción fotocatalítica. Sin embargo, también puede incentivar los procesos de desorción de las especies reactivas y la recombinación de los h^+ y e^- , que reducen su eficiencia. La temperatura óptima es entre 20 y 80 °C (Malato *et al.*, 2009). Esto permite aplicar estos procesos en medios acuosos a descontaminar en ausencia de calentamiento debido a la alta capacidad calorífica del agua.
5. *pH.* El pH de la disolución es un parámetro importante en la tasa de adsorción y degradación fotocatalítica de los plaguicidas porque influye en la carga superficial, las posiciones de las bandas de conducción y valencia del SC, y la ionización (pK_a) del plaguicida (Lee *et al.*, 2016). Además, el pH influye en la atracción y repulsión electrostática entre *el agua, los plaguicidas, las especies oxidantes y la superficie del catalizador* (Ahmed *et al.*, 2011). Por lo tanto, se debe optimizar el pH del proceso para cada ensayo fotocatalítico. Normalmente, el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$).
6. *Efecto matriz.* Los componentes orgánicos e inorgánicos presentes en el agua pueden afectar a la tasa de degradación fotocatalítica de los plaguicidas, ya que pueden ser adsorbidos en la

superficie del semiconductor (Ribeiro *et al.*, 2019) y reducir la eficiencia fotocatalítica. Además, las especies suspendidas y disueltas también pueden atenuar la luz.

En este sentido, de forma general, se puede decir que la descontaminación fotocatalítica solar es, en la actualidad, una de las más exitosas aplicaciones de la fotoquímica solar ya que es una tecnología efectiva que utiliza una fuente de energía renovable como la luz solar, de libre disponibilidad, inagotable, limpia y sostenible para el tratamiento y la eliminación de contaminantes de diferentes orígenes y usos, entre los que se encuentran los plaguicidas (Reddy *et al.*, 2015). Corrobora este hecho, la gran variedad de instalaciones y proyectos desarrollados en las últimas décadas para investigar y/o aplicar esta técnica. Actualmente España ostenta una clara posición de liderazgo mundial en el desarrollo tecnológico de los procesos de degradación fotocatalítica de contaminantes en general, y en el tema de tratamiento de aguas en particular.

1.3.2.1.3 Cavitación Acústica

En los últimos años, se han desarrollado prometedoras técnicas basadas en fenómenos de cavitación (Gagol *et al.*, 2018ab; Gagol *et al.*, 2019) (Figura 1.19).

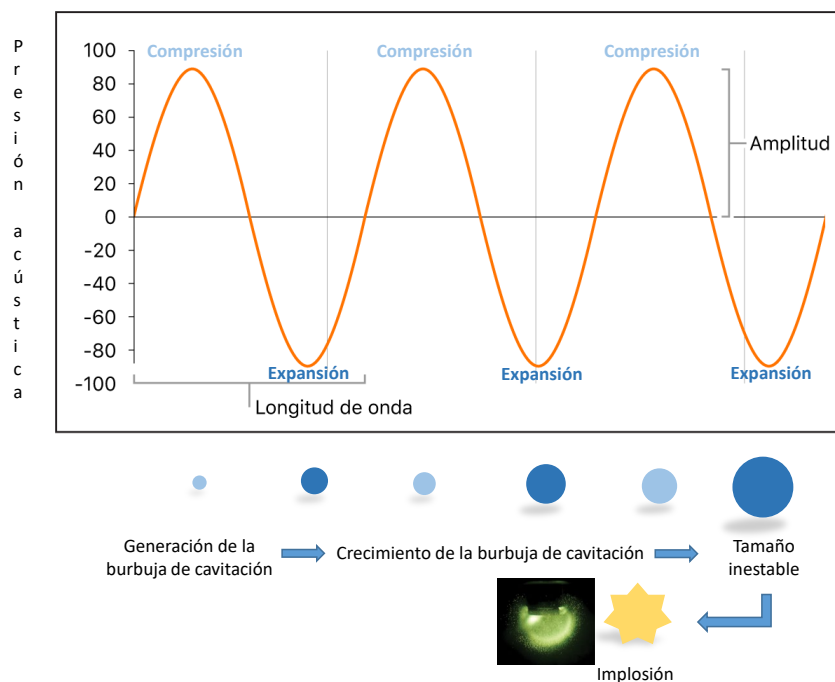


Figura 1.19: Desarrollo e implosión de una burbuja formada por la propagación de una onda acústica en un medio líquido.

La aplicación de procesos hidrodinámicos y de cavitación acústica en la degradación de diferentes contaminantes orgánicos en aguas contaminadas y aguas residuales es una tecnología que, en la actualidad, está ganando impulso dado su reducido impacto ambiental y sus interesantes

resultados respecto al rendimiento obtenido. La cavitación se basa en la formación de cavidades llenas de vapor o de gas en el seno de un líquido en movimiento. La cavitación se produce cuando la presión en un punto del líquido resulta inferior a la tensión del vapor, generando en el líquido burbujas de cavitación, las cuales presentan una gran fuerza de implosión.

Actualmente, tanto la cavitación acústica como la hidrodinámica están siendo ampliamente utilizadas por su contribución en la degradación de diferentes contaminantes orgánicos en aguas residuales contaminadas (Gagol *et al.*, 2018a).

1.4 DESCONTAMINACIÓN DE SUELOS

La toxicidad de los agroquímicos en general, y en especial de los plaguicidas, implica el desarrollo de estrategias para la remediación de suelos contaminados al objeto de proteger a los consumidores ante una exposición a niveles residuales inaceptables. Las técnicas de descontaminación y remediación engloban todas aquellas operaciones cuyo objetivo es reducir, eliminar, aislar o estabilizar al contaminante presente en el suelo, mediante procesos físicos, químicos o biológicos e incluso mixto por combinaciones de ellos (Alexander, 1994; Gavrilesco, 2005; Rajmohan *et al.*, 2020).

1.4.1 Técnicas de descontaminación y remediación de suelos

Diferentes técnicas se han propuesto para el tratamiento de suelos contaminados con plaguicidas. Éstas, se pueden clasificar en dos grandes categorías: a) *Aislamiento o Confinamiento*, mediante contención, o inmovilización del contaminante, y b) *Eliminación*, que a su vez se dividen en dos tipos diferentes: i) *Separación o extracción del contaminante* y ii) *Destrucción*.

Normalmente, la selección de la tecnología más apropiada depende de varios factores; características del lugar y tipo de contaminación (puntual o difusa), concentración y grupos de plaguicidas a eliminar, y uso final del suelo contaminado (Gavrilesco, 2009). Además, dependiendo de la técnica utilizada, ésta se puede aplicar de tres formas (Caliman *et al.*, 2011):

- i) *"In situ"*: El método se aplica sin excavar el suelo y los contaminantes son tratados en el lugar donde ocurrió la contaminación. Los agentes limpiadores entran en contacto directo con el suelo.
- ii) *"On site"*: El suelo contaminado se excava, se trata en el sitio y se devuelve a su estado y localización original.
- iii) *"Ex situ"*: Se excava el suelo contaminado y se transporta a otro lugar para su tratamiento.

En las [Tablas 1.5 y 1.6](#), se resumen las principales técnicas de aislamiento y eliminación, respectivamente. Las técnicas de aislamiento o confinamiento (tradicionales) son poco utilizadas, ya que no proporcionan una verdadera solución al problema. Se suelen usar para evitar una mayor exposición de la contaminación y consisten en aislar el contaminante en el suelo sin actuar sobre él (sellados in situ) normalmente reduciendo su movilidad e impidiendo la migración hacia receptores sensibles, pero no reducen o eliminan su presencia. Entre ellas, destacan el sellado, mediante empleo de barreras estancas y la vitrificación, proceso mediante el cual el suelo se somete a elevadas temperaturas hasta conseguir una masa vítrea.

Tabla 1.5: Principales técnicas mediante tratamientos de aislamiento y contención.

Tratamiento	Técnica	Aplicación
Contención	Barreras diversas	In situ
	Sellado profundo	In situ
Confinamiento	Estabilización F-Q	Ex situ
	Inyección solidificante	In situ
	Vitrificación	In situ/Ex situ

Tabla 1.6: Principales técnicas de tratamientos por eliminación ([Adaptada de Ortiz et al., 2007](#)).

Proceso	Técnica	Aplicación
Físico-Químico	Extracción	<i>In situ</i>
	Lavado	<i>Ex situ</i>
	Flushing	<i>In situ</i>
	Electrocínética	<i>In situ</i>
	Barreras permeables activas	<i>In situ</i>
	Inyección aire comprimido	<i>In situ</i>
	Pozos recirculación	<i>In situ</i>
	Oxidación UV (O ₂ , O ₃ , H ₂ O ₂)	<i>Ex situ</i>
Biológico	Ozonización	<i>In situ</i>
	Biodegradación asistida	<i>In situ</i>
	Bioventing	<i>In situ</i>
	Biopilas	<i>Ex situ</i>
	Compostaje	<i>Ex situ</i>
	Fitorremediación	<i>In situ</i>
	Landfarming	<i>Ex situ</i>
	Lodos biológicos	<i>Ex situ</i>
Térmico	Enmiendas Orgánicas	<i>In situ</i>
	Incineración	<i>Ex situ</i>
Mixto	Desorción térmica	<i>Ex situ</i>
	Extracción multifase	<i>In situ</i>
Solar	Atenuación natural	<i>In situ</i>
	Solarización	<i>In situ</i>
	Biofumigación	<i>In situ</i>
	Biosolarización	<i>In situ</i>

Por su parte, las técnicas de eliminación son mucho más variadas y numerosas, probablemente debido a que la remediación de muchos de los suelos contaminados con plaguicidas suele ser limitada, posiblemente debido a que la mayoría de estos compuestos poseen elevada persistencia y comportamiento recalcitrante. Así, dependiendo de la naturaleza del proceso (físico, químico, biológico, térmico, mixto) se han desarrollado diversas técnicas que incluyen varias categorías.

1.4.1.1 Ozonización

Los tratamientos de tipo químico consisten en purificar el suelo por medio de reacciones químicas que producen la degradación de los contaminantes. Este tipo de reacciones son mayoritariamente de oxidación de compuestos orgánicos. Los agentes oxidantes más utilizados son O_2 , O_3 , H_2O_2 , etc. Es un método efectivo para la mayoría de compuestos orgánicos con distintos grupos funcionales, por lo que es útil para degradar plaguicidas, entre los que destacan los organoclorados, la mayoría de ellos, insecticidas de reconocida persistencia y toxicidad (Wang *et al.*, 2012). Es un tratamiento preferentemente realizado “*in situ*”, inyectando el oxidante a zonas profundas mediante barrenas huecas o por métodos de laboreo.

Dentro de las técnicas de *destrucción* de contaminantes en suelos contaminados destacaremos la *ozonización* ya que es una tecnología emergente que ofrece un gran potencial en la descontaminación de suelos dado el fuerte poder oxidante del ozono (2,07 eV), que puede promover la degradación de compuestos orgánicos y porque se puede aplicar “*in situ*” (Siegrist *et al.*, 2000; Trellu *et al.*, 2016). Se sabe que el O_3 es un agente antimicrobiano de amplio espectro que se viene utilizando de forma efectiva, desde hace décadas, principalmente en purificación de agua potable y residual (Remondino y Valdenassi, 2018). Algunos autores han documentado su uso potencial contra plaguicidas, no sólo en medio acuoso, sino también en fase gaseosa (Nagatomo *et al.*, 2013; Rizzo *et al.*, 2019). Sus muchas ventajas hacen del ozono una gran alternativa en la descontaminación de plaguicidas del suelo. Entre ellas, el ozono ofrece un amplio espectro de acción, altos porcentajes de eficiencia en casi cualquier condición ambiental, y un coste relativamente bajo (Rizzo *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2019a, 2019b). Así, moléculas de alto peso molecular podrían oxidarse con el ozono, produciendo moléculas más pequeñas que se descompondrían más fácilmente. Sin embargo, no existe mucho conocimiento sobre el impacto paralelo derivado de su aplicación, debido al efecto antimicrobiano del ozono que pueda producir sobre la microbiología del suelo (Wang *et al.*, 2019a, 2019b), esencial para mantener la fertilidad y la sostenibilidad del mismo. En este sentido, un estudio reciente de Díaz-López *et al.* (2021) evaluaron la influencia de la ozonización combinada con la solarización en la comunidad microbiana de un suelo típico mediterráneo mostrando que, a pesar del carácter biocida del ozono, varias

poblaciones microbianas con capacidad conocida de degradación de plaguicidas fueron capaces de resistir en el suelo, si bien se observó la reducción de algunas actividades enzimáticas (β -glucosidasa y fosfatasa alcalina), concluyendo con la necesidad de más investigación para dilucidar los efectos de ozono en condiciones de campo y en la funcionalidad microbiana del suelo.

1.4.1.2 Solarización y Biosolarización

Dentro de todo el conjunto de alternativas no químicas para purificar un suelo contaminado con plaguicidas, la *solarización* puede considerarse una alternativa sostenible al control químico (D'Addabbo *et al.*, 2010). Es conocido que, mediante este método, una gran variedad de patógenos y plagas del suelo pueden ser controlados eficientemente (Flores *et al.*, 2008; Bonanomi *et al.*, 2008; Vela *et al.*, 2017). La solarización del suelo, también conocida como “*calentamiento solar*”, “*pasteurización solar*” o simplemente “*desinfección solar*” es realmente un proceso hidrotermal producido en suelos húmedos cuando estos están cubiertos por una película plástica, principalmente polietileno (PE) con lo que se consigue atrapar la luz del sol, sobre todo durante los meses más cálidos (D'Addabbo *et al.*, 2010; Katan, 2015). Así, la temperatura alcanzada durante este proceso en los meses de verano calienta la capa superior del suelo (15 cm) por encima de los 45 °C (Kanaan *et al.*, 2018), y vuelve a bajar durante la noche en un proceso cíclico durante el periodo de tratamiento. Temperaturas, que son leves en comparación con otros métodos de uso de calor para la desinfección del suelo, por ejemplo, la vaporización (Stapleton y DeVay, 1986). En la *Figura 1.20* se esquematiza el proceso.

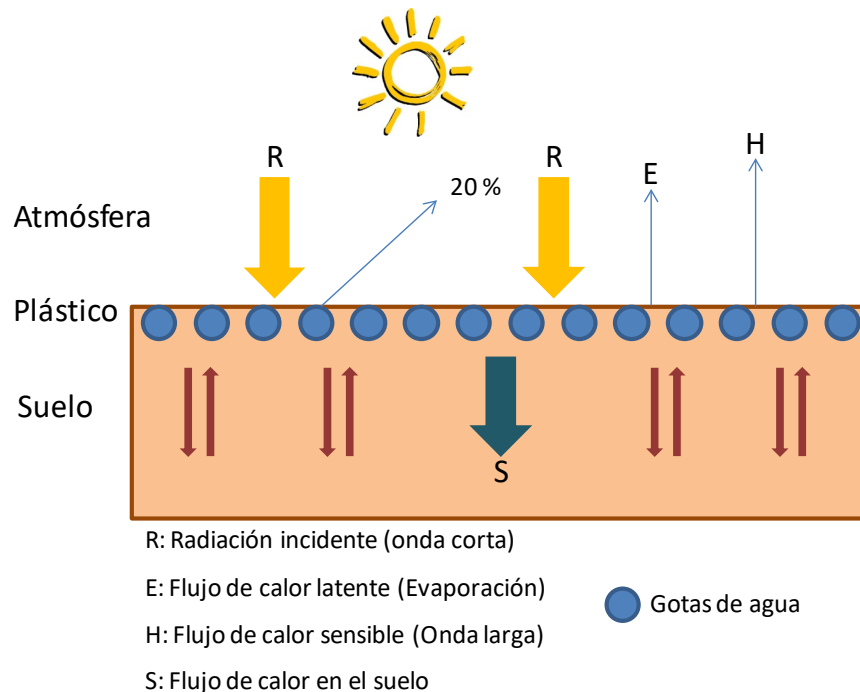


Figura 1.20: Calentamiento del suelo durante la solarización.

En consecuencia, la mayoría de los patógenos del suelo (hongos, nematodos, bacterias, artrópodos, malezas, e insectos) sobreviven poco tiempo a este rango de temperatura (Pullman *et al.*, 1981; Lazarotis *et al.*, 1991) y, sólo algunas bacterias y hongos termotolerantes pueden sobrevivir durante la solarización. Cuando el suelo se calienta, disminuye la respiración, y las actividades enzimáticas del suelo, afectando a la biomasa, la actividad y la variedad y conformación de la comunidad microbiana (Díaz-López *et al.*, 2019; Kanaan *et al.*, 2018), donde gran parte de la microbiota muere, liberando así nutrientes minerales como NH_4^+ y NO_3^- que son fuente de nitrógeno (Hasan *et al.*, 2017). La solarización, además, produce en el suelo cambios complejos en sus propiedades físicas, químicas y biológicas que mejoran el desarrollo, crecimiento, calidad y productividad de los cultivos durante varios años después de su tratamiento (Katan 2015), mejorando el tradicional proceso de “fumigación”, ya que es más económica, segura, no implica toxicidad al no generar residuos de plaguicidas y no precisa de maquinaria sofisticada.

El aumento del crecimiento en plantas cultivadas en suelos solarizados es un hecho demostrado mediante multitud de experimentos llevados a cabo tanto en campo como en invernadero (Fernández *et al.*, 2005; Guerrero *et al.*, 2005). La única limitación es su aplicación en regiones con climas no tan cálidos y la necesidad de disponer del suelo durante el periodo estival o de al menos un mes. Este proceso depender de distintos factores como son, el régimen de radiación solar o el tiempo de permanencia del plástico en el terreno, así como de la preparación, tipo y grosor del plástico, características y humedad del suelo, etc.

La eficiencia del acolchado del suelo para el control de malezas depende de la especie. Algunas especies son muy sensibles a la solarización del suelo, mientras que otras son moderadamente resistentes y necesitan condiciones óptimas para controlarlas. Así, Linke (1994) evaluó el efecto de la solarización del suelo en un gran número de especies de malas hierbas, encontrando que algunas de ellas con bulbos, semillas tolerantes al calor, sistemas de raíces profundas u otros órganos perennes estaban escasamente controladas y en ocasiones incluso motivadas por las altas temperaturas. Tamietti y Valentino (2000) detectaron variaciones en la composición de las poblaciones de malezas en el suelo con mantillo, mostrando a las monocotiledóneas menos susceptibles al calentamiento del suelo. Otros autores encontraron resultados similares en la tolerancia a la solarización del suelo entre diferentes malezas (Satour *et al.*, 1991; Candido *et al.*, 2011). En este caso, los tratamientos con herbicidas se proponen como un control eficaz de las malas hierbas. Por esta razón, otra posibilidad de aumentar la efectividad de las técnicas de calentamiento solar para controlar las malas hierbas es su uso combinado junto con herbicidas. Sin embargo, su degradación depende en gran medida de la degradación microbiana (biodegradación)

y, en consecuencia, su desaparición del suelo puede verse favorecida o retardada por el proceso de solarización (Rubin y Benjamin, 1983). Cuanto mayor sea la persistencia del herbicida en el suelo, mayor será la exposición de organismos sensibles y mayor será el riesgo de efectos perjudiciales (Alexander, 1994; Gavrilesco, 2005; Navarro *et al.*, 2007).

Por otra parte, la adición de MO como abono animal o residuos agroindustriales al suelo, es una práctica común en algunas zonas mediterráneas como el sureste de España, debido a la escasez de MO y para así, mejorar las propiedades del suelo, potenciando su fertilidad (Briceño *et al.* 2007). En este sentido, la “biofumigación” es un método de desinfección de suelos que utiliza los gases generados en la descomposición de la MO debido al aumento de actividad microbiana originado. La combinación entre las técnicas de solarización y biofumigación se conoce como “biosolarización”. Mediante la biosolarización se evita el escape de los compuestos volátiles generados mediante la biofumigación mejorando el control de patógenos del suelo (Gamliel, 2000; Ros *et al.*, 2008). En este caso, el suelo se calienta en mayor medida y la cubierta plástica permite la acumulación de ácidos con actividad bioicida procedentes de la fermentación de la MO como el ácido fórmico, acético, propiónico, butírico y otros compuestos volátiles, que actúan como bioplaguicidas (Fernández-Bayo *et al.*, 2020). La técnica se ha experimentado utilizando como fuente de MO una amplia variedad de restos orgánicos procedentes de estiércol de ganado (cabra, oveja, vaca y gallinaza) subproductos de industrias forestales y papelera, residuos de industrias del procesado de pescado y marisco, además de infinidad de subproductos agrícolas e industriales para actuar como biofumigantes, donde la eficacia depende de sus características, dosis y método de aplicación. En vista de lo anterior, la biosolarización se puede considerar como una valiosa herramienta para desinfectar suelos en zonas soleadas, principalmente en países mediterráneos como alternativa a los tratamientos químicos. Además, esta tecnología mejora la asimilación de nutrientes por parte de las plantas y respeta la actividad bacteriana ya que la temperatura no llega a los 80 °C.

Además de como metodologías de desinfección de suelos, la solarización y la biosolarización se pueden valorar, como herramientas de biorremediación para suelos contaminados con residuos de plaguicidas. Según Cessna *et al.* (2017), al aumentar la temperatura de la matriz del lecho biológico aumenta la disipación de plaguicidas aplicados muy probablemente debido a su efecto positivo sobre el crecimiento y la actividad microbiana y su mayor solubilidad en agua. Como regla general, el efecto positivo de las técnicas de calentamiento solar sobre el aumento de la degradación de los plaguicidas se ha publicado en diferentes trabajos. Así, algunos autores han señalado que tanto la solarización como la biosolarización mejoraron los porcentajes de disipación de diferentes

herbicidas (Navarro *et al.*, 2009; Fenoll *et al.*, 2014c), fungicidas (Yarden *et al.*, 1989; Fenoll *et al.*, 2010) e insecticidas (Gopal *et al.*, 2000; Fenoll *et al.*, 2011c, 2017; Vela *et al.*, 2017b) en comparación con el suelo no solarizado, explicado principalmente por el aumento de la temperatura del suelo, aunque en algunos casos la solarización puede potenciar la fitotoxicidad de algunos herbicidas como terbutrina y atrazina al suprimir su biodegradación en el suelo (Avidov *et al.*, 1985).

2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

2.1 JUSTIFICACIÓN

El régimen jurídico de suelos contaminados en España está regulado por el **Real Decreto 9/2005**¹, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados y la **Ley 22/2011**², de 28 de julio, de Residuos y Suelos Contaminados (transposición de la **Directiva 2008/98/CE**³ del Parlamento Europeo y del Consejo de 19 de noviembre de 2008 sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas). Según la Ley 22/2011, *un suelo contaminado es aquel cuyas características han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes químicos de carácter peligroso procedentes de la actividad humana, en concentración tal que comporte un riesgo inaceptable para la salud humana o el medio ambiente, de acuerdo con los criterios y estándares que se determinen por el Gobierno, y así se haya declarado mediante resolución expresa.*

Los principales aspectos, recogidos en ambas normas, se pueden concretar en los siguientes:

- La inclusión de un conjunto de actividades económicas consideradas como potencialmente contaminantes del suelo.

¹ BOE, 15 de 18.01.2005, pp. 1833-1843.

² BOE, 181 de 29.07.2011, pp. 85650-85705.

³ DOUE, L 312 de 22.11.2008, pp. 3-30.

- El establecimiento de un flujo de información en materia de suelos contaminados entre los responsables de las actividades potencialmente contaminantes y las administraciones regionales competentes.
- Los criterios a tener en cuenta, para que un suelo se considere contaminado, establecidos mediante la evaluación riesgo que puede suponer para la salud humana y/o el medio ambiente.
- La obligación, con carácter general, para los responsables de la contaminación o propietarios de los suelos afectados, de realizar trabajos de descontaminación.

Las Comunidades Autónomas son las responsables de elaborar un inventario de los suelos contaminados en el entorno de su ámbito territorial, así como una relación priorizada de éstos. A partir de la información suministrada, el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente confeccionará el inventario estatal de suelos contaminados.

Asimismo, el Plan Nacional Integrado de Residuos 2008-2015, aprobado en el Consejo de Ministros el 26 de diciembre de 2008, contempla una serie de objetivos en materia de suelos contaminados con el fin de establecer las condiciones necesarias para gestionar, de manera efectiva, la política de protección del suelo frente a la contaminación.

Por otra parte, La Unión Europea (UE) establece un marco de prevención y control de la contaminación de las aguas que incluye tanto medidas de evaluación del estado químico de las aguas como medidas para reducir la presencia de contaminantes, que comienza con la publicación de la **Directiva 2000/60/CE**⁴ (Directiva Marco del Agua). En ella, se establece un marco global y estratégico para prevenir y controlar la contaminación de aguas superficiales y subterráneas. La transposición de esta Directiva, a la normativa nacional, dio lugar al **Real Decreto Legislativo 1/2001**⁵, de 20 de julio. La **Decisión 2455/2001/CE**⁶ incorpora la primera lista de 33 sustancias prioritarias (sustancias que presentan un riesgo significativo para el medio acuático comunitario, o a través de él, incluidos los riesgos de esta índole para las aguas utilizadas para la captación de agua potable, y reguladas a través del artículo 16 de la Directiva 2000/60/CE), cuyas Normas de Calidad Ambiental (NCA) se incorporan en la **Directiva 2008/105/CE**⁷. La Directiva 2000/60/CE contiene disposiciones generales para la protección y conservación de las aguas subterráneas. Como se establece en el artículo 17 de dicha Directiva, es necesario adoptar medidas destinadas a prevenir

⁴ DOUE, L 327 de 22.12.2000, pp. 1-73

⁵ BOE, 176 de 24.07.2001, pp. 26791-26817.

⁶ DOUE, L 331 de 15.12.2001, pp. 1-5.

⁷ DOUE, L 348 de 24.12.2008, pp. 84-97.

y controlar la contaminación de las aguas subterráneas. Mediante el **Real Decreto 1514/2009**⁸, de 2 de octubre, se incorpora al ordenamiento interno la **Directiva 2006/118/CE**⁹, modificada por la **Directiva 2014/80/EU**¹⁰, por la cual se regula la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro, que tiene como principales objetivos prevenir o limitar la contaminación de las aguas subterráneas y establecer los criterios y los procedimientos para evaluar su estado químico.

La **Directiva 2008/105/CE**¹¹, que establece la necesidad de crear una lista de observación de Contaminantes Emergentes, tiene su correspondiente transposición a la legislación española en el **Real Decreto 60/2011**¹² de 21 de enero. Posteriormente, en el año 2013 se publica la **Directiva 2013/39/UE**¹³, la cual amplía la lista de Contaminantes Prioritarios a 45. Su transposición se plasma en el **Real Decreto 817/2015**¹⁴, el cual incorpora una lista propia de 16 sustancias denominadas Sustancias Preferentes (sustancias que presentan un riesgo significativo para las aguas superficiales españolas debido a su especial presencia, toxicidad, persistencia y bioacumulación). Con carácter prioritario, tal y como se establece en la Directiva 2013/39/UE, de 12 de agosto de 2013, por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE, en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, es preciso identificar las causas de la contaminación y tratar las emisiones de contaminantes en la fuente misma, de la forma más eficaz en términos económicos y ambientales. Esto implica la necesidad de recurrir a tratamientos, más o menos costosos, para eliminar los residuos y evitar así, posibles daños indirectos en el medio. De acuerdo con la citada Directiva, *“la contaminación química de las aguas superficiales representa una amenaza para el medio acuático, con efectos tales como toxicidad aguda y crónica en organismos acuáticos, acumulación de contaminantes en el ecosistema y pérdida de hábitats y de biodiversidad, y también supone una amenaza para la salud humana. Con carácter prioritario, es preciso identificar las causas de la contaminación y tratar las emisiones de contaminantes en la fuente misma, de la forma más eficaz en términos económicos y ambientales. El tratamiento de aguas residuales puede ser muy costoso. Para facilitar un tratamiento más barato y rentable, podría fomentarse el desarrollo de tecnologías innovadoras de tratamiento de aguas”*.

⁸ BOE, 181 de 29.07.2011, pp. 85650-85705.

⁹ DOUE, L 372 de 12.12.2006, pp. 19-31.

¹⁰ DOUE, L 182 de 21.06.2014, pp. 52-55.

¹¹ DOUE, L 348 de 24.12.2008, pp. 84-91.

¹² BOE, 19 de 22.01.2011, pp. 6854-6870.

¹³ DOUE, 226 de 24.08.2013, pp. 1-17.

¹⁴ BOE, 219 de 12.09.2015, pp. 80582-80677.

Por último, la finalidad del **Reglamento 2020/741**¹⁵ es garantizar que las aguas regeneradas sean seguras para el riego agrícola, disminuyendo los riesgos para el medio ambiente, la salud humana y la sanidad animal, promover la economía circular, apoyar la adaptación al cambio climático, y contribuir a los objetivos de la Directiva 2000/60/CE al hacer frente a la escasez de agua y a la consiguiente presión sobre los recursos hídricos de manera coordinada en toda la Unión Europea, contribuyendo así además, al funcionamiento eficaz del mercado interior.

En definitiva, la creciente preocupación de las administraciones públicas por la presencia, tanto en aguas residuales como en potables, de contaminantes emergentes, está motivando el desarrollo de nuevas normativas que repercutirán, sin duda, en el diseño y operación de las plantas de tratamiento durante los próximos años.

Teniendo en cuenta lo anterior, se hace necesario, establecer mecanismos preventivos que minimicen la presencia de estas sustancias en el medio ambiente, incluido, por supuesto, el medio hídrico, con especial exigencia en el agua de consumo humano, y además, resulta fundamental, hoy en día, desarrollar técnicas de remediación, que favorezcan la eliminación total de cualquier traza en el agua de contaminantes, tanto de origen natural como antropogénico, en este caso, a fin de potenciar su reutilización posterior.

2.2 OBJETIVOS

Por todo lo comentado anteriormente, ***el principal objetivo perseguido con la realización de esta Memoria ha sido la aplicación y evaluación de técnicas de remediación, tanto en aguas como en suelos, para eliminar, en la medida de lo posible, la concentración residual de determinados herbicidas.*** Ello puede redundar, sin lugar a dudas, en un aumento considerable de la eco-eficiencia empresarial, la cual se alcanza, según el *World Business Council for Sustainable Development* (WBCSD), mediante la producción de bienes y servicios a precios competitivos, que satisfagan las necesidades humanas y que conlleven una mejora en la calidad de vida, a la vez que se reduce el impacto ecológico y la intensidad en el uso de recursos a lo largo de todo su ciclo de vida, hasta un nivel compatible con la capacidad de carga de la Tierra. En resumen, se trata de crear más valor con menos impacto.

Por todo ello, y en función del objetivo principal, el diseño experimental se ha centrado en la consecución de los siguientes sub-objetivos:

¹⁵ DOUE, L 177 de 05.06.2020, pp. 32-55.

- ✓ *Establecimiento de una metodología analítica, rápida y precisa, que permita la correcta determinación, en agua y suelo, de concentraciones residuales de ocho herbicidas ampliamente utilizados para la eliminación de malas hierbas que compiten con los cultivos por la luz, los nutrientes y el agua.*
- ✓ *Evaluación del potencial de lixiviación de los herbicidas objeto de estudio a través del suelo, con el objeto de conocer el riesgo de contaminación de aguas subterráneas.*
- ✓ *Valoración del efecto de la adición de enmendantes orgánicos compostados (residuos agroforestales, residuos agroindustriales y estiércol de oveja) en el movimiento, adsorción y degradación de los herbicidas en el suelo.*
- ✓ *Estimación de la efectividad de técnicas de desinfección del suelo (solarización y biosolarización) para eliminar, o al menos reducir, la presencia de los herbicidas en el mismo.*
- ✓ *Aplicación de la fotocatalisis, en fase heterogénea y a escala de laboratorio, mediante empleo de materiales semiconductores de banda ancha (TiO_2 y ZnO) en combinación con un agente oxidante ($Na_2S_2O_8$) y luz solar, para reducir la concentración de aquellos herbicidas con mayor capacidad de lixiviación.*
- ✓ *Evaluación del proceso de cavitación acústica, en presencia o ausencia de oxidantes, para reducir la concentración en agua de los herbicidas objeto de estudio.*

2.3 NORMATIVA CITADA

➤ REALES DECRETOS Y LEYES NACIONALES

- Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas.
- Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados.
- Real Decreto 1514/2009, de 2 de octubre, por el que se regula la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro.
- Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados.
- Real Decreto 60/2011, de 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas.

- Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental.

➤ **DIRECTIVAS, DECISIONES Y REGLAMENTOS EUROPEOS**

- Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.
- Decisión 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de noviembre de 2001, por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.
- Directiva 2006/118/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 12 de diciembre de 2006 relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro.
- Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas
- Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.
- Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 12 de agosto de 2013 por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas.
- Directiva 2014/80/UE de la Comisión de 20 de junio de 2014 que modifica el Anexo II de la Directiva 2006/118/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro.
- Reglamento (UE) 2020/741 del Parlamento Europeo y del Consejo de 25 de mayo de 2020 relativo a los requisitos mínimos para la reutilización del agua.

3. MATERIAL Y MÉTODOS

3.1 MATERIAS ACTIVAS

Los estándares analíticos (Tabla 3.1) de los distintos compuestos estudiados fueron suministrados por Dr. Ehrenstorfer GmbH (www.analytical-standards.com). En la Tabla MS1 (Material Suplementario) se muestran sus principales características físico-químicas

Tabla 3.1: Estándares analíticos empleados.

Estándar analítico	Pureza %	Familia	Abreviatura
MetribuZin	98,5	Triazina	MZ
TerbutilaZina	95,5		TZ
ClortoluRon	98,5	Fenil urea	CR
IsoprotuRon	98,8		IR
AcloniFen I	99,5	Difenil éter	AF
OxifluorFen	99,5		OF
PendimetaLina	99,0	Dinitroanilina	PL
TrifluraLina	99,4		TL

Inicialmente se prepararon disoluciones individuales conteniendo cada uno de los compuestos a una concentración aproximada de 200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ en CH_3CN . A partir de ellas, usando el mismo disolvente, se realizaron las correspondientes diluciones (0,01-2 $\mu\text{g mL}^{-1}$), las cuales fueron usadas para obtener la linealidad del detector y los límites de detección en HPLC-DAD.

3.2 CATALIZADORES Y REACTIVOS

Los óxidos de titanio (TiO₂, 99.5 %) y zinc (ZnO, 99.99 %) fueron suministrados por Nippon Aerosil Co Ltd. (Osaka, Japan) y Alfa Aesar (Karlsruhe, Germany), respectivamente. En la [Tabla 3.2](#) se muestran las principales características de los fotocatalizadores utilizados.

Tabla 3.2: Propiedades físico-químicas de los materiales semiconductores empleados.

Propiedades	Semiconductor	
	TiO ₂ P25 Aeroxide	ZnO Alfa-Aesar
Estructura cristalina	70 Anatasa : 30 Rutilo	Wurzita
Tamaño partícula (nm)	< 21	< 190
Área superficial (m ² g ⁻¹)	65	11
E _g (eV)	3,1	3,1

CH₃CN (calidad HPLC), NaCl, CaCl₂ y Na₂S₂O₈ fueron suministrados por Scharlab (Barcelona, España). El agua pura (desionizada) fue obtenida a partir de un equipo Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA).

3.3 SUELO

El suelo empleado ha sido un Calcisol háplico ([IUSS Working Group WRB, 2014](#)) desarrollado a partir de sedimentos cuaternarios finos con predominio de ilita y caolinita. El material original lo constituyen depósitos aluviales, coluviales o eólicos de materiales alterados ricos en bases y característicos de un clima árido o semiárido. La vegetación natural es de matorral o arbustiva de carácter xerofítico junto a árboles y hierbas anuales. El perfil es de tipo ABCk con el horizonte superficial de color pálido y de tipo ócrico y el B es cámbico o árgico impregnado de carbonatos, e incluso vértico. En el horizonte C se observa una acumulación de carbonatos (Ck). La sequía, la pedregosidad de algunas zonas, y la presencia de horizontes petrocálcicos someros disminuye la capacidad de drenaje lo que puede limitar el tipo de cultivo. En el momento de la toma de muestras, el suelo se encontraba en barbecho descansando de anteriores cultivos de alcachofa. Para el estudio de lixiviación se recogieron muestras de su horizonte A (0-25 cm), caracterizado por tener un color claro a pardo amarillo (7.5YR6/5) en estado húmedo y rosa (7.5YR7.5/4) en seco. Es de textura limosa (densidad = 1,4 g ml⁻¹) y estructura poliédrica sub-angular gruesa, muy calizo y con muchos poros finos. Una vez seco, el suelo fue tamizado a través de un tamiz de 2 mm. Las características físico-químicas del suelo fueron determinadas mediante técnicas estándar de

análisis de suelos (Sparks, 1996). En la [Tabla MS2 \(Material Suplementario\)](#) se muestran las principales características físico-químicas del suelo empleado.

3.4 ENMENDANTES ORGÁNICOS EMPLEADOS EN LOS ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN Y LIXIVIACIÓN

Para conocer el comportamiento de los herbicidas en el suelo y al objeto de aumentar el contenido de MO en el mismo, se adicionaron tres enmendantes orgánicos:

- Residuos agroforestales (residuos de café, hollejo de uva, fibra de coco, *Cupressus sempervivens* and *Araucaria heterophylla*) (RAF).
- Residuos agroindustriales (bagazo cervecero, polvo de cereal y levaduras) (RAI).
- Estiércol de oveja (ECO).

Los tres materiales fueron sometidos a compostaje en pilas con aireación periódica siguiendo el método Indore (Howard y Wad, 1931) durante cuatro meses en condiciones aeróbicas. Tras el compostaje, los materiales fueron sometidos a estabilización durante dos meses para completar el proceso de maduración. Finalmente fueron secados a temperatura ambiente y tamizados (< 0.3 mm). Sus principales características físico-químicas se muestran en la [Tabla 3MS \(Material Suplementario\)](#).

3.5 BIOFUMIGANTES EMPLEADOS EN EL ESTUDIO DE BIOSOLARIZACIÓN

Para el ensayo de biosolarización, se emplearon los siguientes enmendantes orgánicos:

- Guano (GUN), procedente de excrementos de aves marinas, suministrado por Compo Iberia (Barcelona, España).
- Vermicompost (VRC), material húmico obtenido de lombrices, suministrado por Comercial Química Massó (Barcelona, España).
- Abono verde (ABV), obtenido a partir de rye-grass italiano (*Lolium multiflorum* Lam).
- Estiércol de cabra (ESC)

ABV y ESC fueron semicompostados in pilas con aireación periódica durante 1 mes previamente a su utilización como biofumigantes. Todos los enmendantes fueron secados al aire y tamizados (< 0.3 mm) previamente al inicio de los experimentos. En [Material Suplementario \(Tabla 4MS\)](#) se muestran sus principales características físico-químicas.

3.6 DETERMINACIÓN DE K_{OC}

El K_{OC} o coeficiente de absorción de carbono orgánico, es una medida de la distribución del compuesto entre el suelo y la fase líquida, representando la capacidad del plaguicida de ser retenido por la materia orgánica y la arcilla del suelo. Para su obtención, se ha seguido el protocolo propuesto por la OECD (OECD, 2000). Su valor se obtiene a partir de la siguiente ecuación (Eq. 10):

$$K_{OC} = \left(\frac{K_d}{\% CO} \right) \cdot 100 \quad (\text{Eq. 10})$$

siendo K_d el coeficiente de distribución del plaguicida al suelo y CO el contenido de carbono orgánico del suelo.

Para la obtención de los respectivos K_d , tanto en el suelo sin enmendar como en los enmendados, se adicionaron 5 g de suelo y 25 ml de una disolución de CaCl_2 0.01 M, conteniendo $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ de cada herbicida a tubos Falcon (50 mL). Éstos se mantuvieron en estufa a temperatura de 20 ± 1 °C durante 24 horas con agitación suave y continua y se analizó la fase líquida a intervalos de tiempo determinados hasta obtener concentración constante.

La concentración adsorbida (C_a) se valoró como la diferencia entre la concentración inicial (C_i) y la remanente en disolución tras alcanzar el equilibrio (C_e). Los valores de K_d fueron obtenidos a partir de la relación entre C_a y C_e de acuerdo con la siguiente ecuación (Eq. 11):

$$K_d = \frac{C_a}{C_e} \quad (\text{Eq. 11})$$

3.7 ENSAYOS DE DEGRADACIÓN EN SUELO

El estudio de degradación de los herbicidas en el suelo, tanto en el no enmendado como en los enmendados, se realizó de acuerdo con el procedimiento propuesto por la OECD (OECD, 2002). Al objeto de determinar la persistencia de los herbicidas, se pusieron 10 g de cada suelo (peso seco) en los correspondientes tubos Falcon ($n = 3$) y, a cada uno, se le adicionó el volumen necesario de la disolución patrón para conseguir un nivel de fortificación de $0,5 \mu\text{g g}^{-1}$ de cada herbicida. Tras la evaporación del disolvente, los frascos fueron incubados en oscuridad durante 120 días a temperatura controlada (21 ± 1 °C) y con un contenido en agua equivalente a su capacidad de campo ($0,30 \text{ cm}^3 \text{ agua/cm}^3 \text{ suelo}$). Los tubos se dejaron destapados. Durante ese período, las pérdidas de agua superiores al 10 % fueron compensadas mediante adición de agua destilada cada dos semanas. Se retiraron muestras, por triplicado, de cada uno de los seis ensayos, a los 0, 7, 15, 30, 60, 90 y 120 días conservándolas a 4 °C durante no más de tres días hasta su análisis.

Para estudiar la desaparición de los plaguicidas en el suelo, se han utilizado distintos modelos, la mayoría basados en una sola variable, la concentración del plaguicida (Boesten *et al.*, 2006). En nuestro caso, los datos experimentales han sido ajustados siguiendo el modelo cinético de primer orden (Eq. 12):

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt} \rightarrow \ln C_t = C_0 - kt \quad (\text{Eq. 12})$$

siendo C_0 y k la concentración inicial de plaguicida y la constante de velocidad, respectivamente, C_t la concentración de plaguicida a un tiempo determinado y t , el tiempo transcurrido tras la adición del plaguicida. En este modelo, el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) se calcula mediante la siguiente fórmula (Eq. 13):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (\text{Eq. 13})$$

3.8 PROCEDIMIENTO DE LIXIVIACIÓN

Para evaluar el movimiento de los herbicidas en el suelo, se han empleado columnas de cloruro de polivinilo (30 cm × 5 cm Ø). Todos los ensayos, realizados por triplicado, fueron llevados a cabo a 22 ± 1 °C siguiendo las directrices de la OECD (OECD, 2004). Se realizaron cuatro ensayos, uno con el suelo sin enmendar y otros tres con adición de los enmendantes orgánicos para conseguir aumentar la MO del suelo hasta el 3%. Previamente a la aplicación de los plaguicidas, las columnas se rellenaron con 300 g y fueron acondicionadas con CaCl_2 (0,01 M) durante 24 h. El volumen de poro (VP) fue calculado a partir de la diferencia entre la columna saturada y la columna seca. En estas condiciones, los VP calculados ($n = 3$) fueron los siguientes: *Suelo*: 107,9 mL ± 2,2; *Suelo + RAF* 109,5 ± 3,3; *Suelo + RAI*: 106,8 ± 2,7; *Suelo + ECO*: 107,6 ± 4,3. A continuación, se le añadió una disolución patrón conteniendo todos los herbicidas para conseguir una concentración de 1 µg g⁻¹ de cada uno de ellos. Transcurridas 24 h desde la adición de los herbicidas, a cada columna se le adicionaron, gota a gota, 50 mL día⁻¹ durante 8 días y 100 mL día⁻¹ durante 2 días de la correspondiente disolución de CaCl_2 , lo que hace un total de 600 mL de lixiviados por columna. Finalmente, los lixiviados fueron filtrados a través de filtros de nylon (0,45 µm) y las columnas fueron abiertas y divididas en dos fracciones de unos 8 cm y 150 g de suelo cada una. En la Figura 3.1 se esquematiza el procedimiento seguido.

3.8.1 Índices de lixiviación

Para determinar el potencial de lixiviación de los plaguicidas a través del suelo, se ha empleado varios índices extraídos de la literatura científica (Pérez-Lucas *et al.*, 2019). Entre ellos, se han utilizado los siguientes (Eq. 14-17):

- Groundwater Ubiquity Store (GUS) (Gustafson, 1989):

$$GUS = \log t_{1/2} \cdot (4 - \log AK_{OC}) \quad (\text{Eq. 14})$$

- Relative Leaching Potential Index (RLPI) (Hornsby, 1992):

$$RLPI = \left(\frac{K_{OC}}{t_{1/2}}\right) \cdot 10 \quad (\text{Eq. 15})$$

- Leachability Index (LIX) (Spadotto, 2002):

$$LIX = \exp(-k \cdot K_{OC}) \quad (\text{Eq. 16})$$

- Experimental Leaching Index (ELI) (Pérez-Lucas *et al.*, 2020):

$$ELI = M_{LIX} \cdot \left(\frac{V_W}{M_S} \cdot F_{MAP}\right) \quad (\text{Eq. 17})$$

siendo, $t_{1/2}$: tiempo de vida medio (días), K_{oc} : coeficiente de adsorción normalizado, k : constante de velocidad (días⁻¹), M_{LIX} : masa total recuperada [masa recuperada (µg)/masa adicionada (µg)], V_w : volumen total de lixiviados, M_S : masa de suelo y F_{map} : factor de corrección teniendo en cuenta la precipitación anual media en un lugar determinado. En la [Tabla 3.3](#) se muestran los criterios establecidos para cada uno de ellos, al objeto de valorar su potencial de lixiviación a través del suelo.

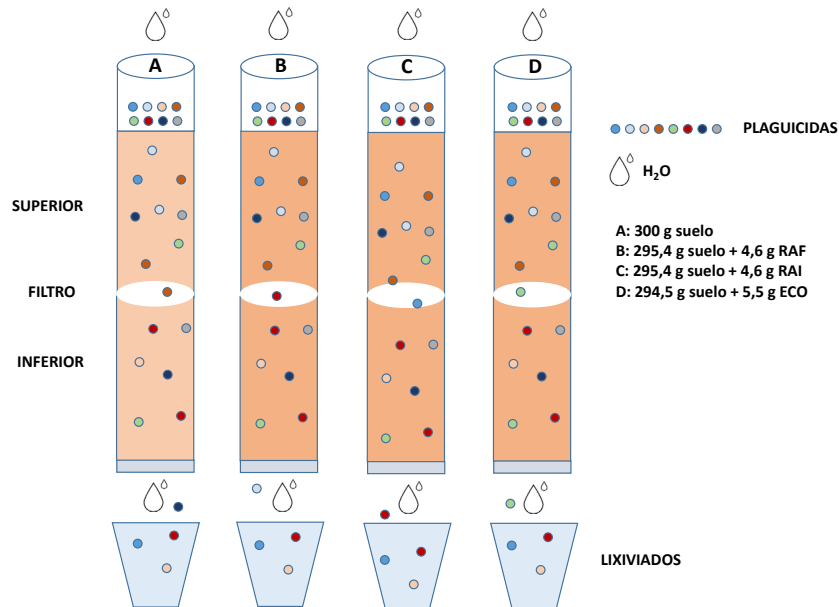


Figura 3.1: Esquema del proceso de lixiviación.

Tabla 3.3: Criterios establecidos por los índices utilizados para evaluar el potencial de lixiviación de los herbicidas a través del suelo.

ÍNDICE	CRITERIO
GUS	GUS > 2,8: Móvil; 1,8 > GUS < 2,8: Transición; GUS < 1,8: Inmóvil
RLPI	RLPI ≤ 10: Móvil; 10 > RLPI < 2000: Transición; RLPI ≥ 2000: Inmóvil
LIX	LIX = 1: Muy móvil; 0,1 > LIX < 1: Móvil; 0 > LIX < 0,1: Transición; LIX = 0: Inmóvil
ELI	ELI ≤ 0,1: Inmóvil; 0,1 > ELI ≤ 0,6: Transición; 0,6 > ELI ≤ 1,5: Móvil, 1,5 > ELI ≤ 2: Muy móvil

3.9 ENSAYO DE SOLARIZACIÓN Y BIOSOLARIZACIÓN

Los ensayos de solarización (SZ) y biosolarización (BZ) se realizaron entre el 1 de julio y el 30 de agosto de 2019 en una parcela del Centro de Experimentación Agrícola y Forestal (37° 59' N y 1° 08' W) de la Universidad de Murcia. Para ello, se emplearon 30 recipientes conteniendo, cada uno de ellos, 1 kg de suelo. En la [Tabla 3.4](#) se muestran los ensayos realizados.

Tabla 3.4: Resumen de los ensayos realizados y códigos empleados.

Ensayo	Código
Suelo sin cubrir	SC (suelo control)
Suelo cubierto con PEAD	SS (suelo solarizado)
Suelo + GUN cubierto con PEAD	SBGUN (suelo biosolarizado con guano)
Suelo + VRC cubierto con PEAD	SBVRC (suelo biosolarizado con vermicompost)
Suelo + ABV cubierto con PEAD	SBABV (suelo biosolarizado con abono verde)
Suelo + ESC cubierto con PEAD	SBESC (suelo biosolarizado con estiércol de cabra)

En cada caso, los materiales empleados como biofumigantes se adicionarán a razón de 100 g kg⁻¹. Una vez homogeneizados, cinco recipientes por tratamiento (n = 3) fueron fortificados con los herbicidas objeto de estudio a nivel de 0,5 mg kg⁻¹ de cada compuesto. Finalmente, todos los recipientes fueron humedecidos al 90 % de la capacidad de campo estimada (0,3 cm³ agua/cm³ suelo), cubiertos con láminas de polietileno de alta densidad (PEAD, 0,95 g cm⁻³, 25 μm) suministrado por Plásticos Romero (Murcia, España) y puestos en el suelo, en agujeros previamente realizados, a 15 cm de profundidad. El contenido de agua de cada recipiente fue monitorizado cada 15 días, reponiendo con agua la pérdida de peso. Para la medida de la humedad relativa (% en el espacio de cabeza) y la temperatura (a 10 cm) se empleó un termohigrómetro portátil Testo 635 (Testo S.A., Cambrils, Spain). La temperatura fue controlada diariamente a las 12, 14, 16 y 18 h. Durante el experimento se realizaron varios muestreos, empezando por el día 0 (a las tres horas) y posteriormente a los 7, 15, 30, y 60 días de iniciado el experimento. Las muestras de suelo fueron homogeneizadas y secadas al aire antes de proceder a la extracción de los residuos de herbicidas.

3.10 OZONIZACIÓN DEL SUELO

El estudio de la efectividad de la ozonización para eliminar las concentraciones residuales de herbicidas en el suelo se llevó a cabo con el suelo control (SC). Para ello, muestras de suelo (100 g) fueron fortificadas a $0,5 \text{ mg Kg}^{-1}$ con cada uno de los herbicidas y cubiertas con PEAD, realizando tres repeticiones. Una vez homogeneizadas, se les suministró ozono (500 mg h^{-1}) mediante un generador con efecto corona acoplado a un difusor ($200 \mu\text{m}$) (CosemarOzone, Madrid, Spain). El O_3 se produce a partir de oxígeno como resultado directo de una descarga eléctrica. El efecto corona rompe la molécula de oxígeno (O_2) del aire en dos átomos de oxígeno (O), los cuales se unen a otra molécula de oxígeno (O_2) para formar el Ozono (O_3). El O_3 está considerado como uno de los oxidantes más potentes de la naturaleza, puesto que su potencial electroquímico es de $2,07 \text{ eV}$, frente a los $1,36 \text{ eV}$ del cloro gaseoso, oxidando rápidamente a muchas moléculas orgánicas. Para controlar y mantener la descarga eléctrica, hay un dieléctrico presente, el cual se encuentra dentro de un material cerámico. Durante el experimento, los recipientes fueron volteados de manera periódica y se tomaron diversas muestras de suelo (5 g), entre el minuto 0 y los 1300 minutos.

3.11 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA EN AGUA

Para estudiar la degradación de los herbicidas en agua se han empleado dos procesos avanzados de oxidación, por una parte, la fotocatalisis heterogénea en presencia de luz solar y por otra, la cavitación acústica mediante empleo de un reactor fotoquímico.

3.11.1 Degradación de herbicidas en aguas mediante fotocatalisis solar heterogénea

Para estudiar la degradación fotocatalítica en agua se emplearon tres tipos de muestras:

- Agua desionizada (AD), obtenida a partir de un equipo Milli Q ($\text{pH} = 6,7$, $\text{CE} < 1 \mu\text{S cm}^{-1}$ y $\text{COT} < 30 \mu\text{g L}^{-1}$).
- Agua mineralizada (AM), $\text{pH} = 7,5$, obtenida mediante adición de una disolución NPK conteniendo microelementos [$\text{NT} (\%) = 8 \%$; $\text{P}_2\text{O}_5 (\%) = 8 \%$; $\text{K}_2\text{O} (\%) = 8 \%$; $\text{B} (\%) = 0,01$; $\text{Fe} (\%) = 0,02$; $\text{Cu} (\%) = 0,002$; $\text{Zn} (\%) = 0,002$ y $\text{Mo} (\%) = 0,001$] a agua desionizada para obtener un valor de $\text{CE} = 1,04 \text{ dS m}^{-1}$.
- Agua de lixiviación (AL), obtenida a través de dos columnas de PVC ($40 \text{ cm} \times 5 \text{ cm } \emptyset$) rellenas con 300 g de suelo [$\text{pH} = 7,9$; $\text{CE} = 6,4 \text{ dS m}^{-1}$; $\text{CaCO}_3 (\%) = 24,6$; $\text{MO} (\%) = 1,9$; $\text{NT} (\%) = 0,1$; arcilla (%) = 24,2; limo (%) = 40,8 y arena (%) = 26]. Cada columna fue lavada con 1000 mL de $\text{CaCl}_2 0,01 \text{ M}$, mezclando a continuación ambas fracciones [$\text{pH}: 7,6$; $\text{CE}:$

1,04 dS m⁻¹; COD: 55,4 mg L⁻¹; NT: 24,4 mg L⁻¹; Br⁻: < LD; F⁻: 3,3 mg L⁻¹; HCO₃⁻: 190 mg L⁻¹; CO₃⁼: 68 mg L⁻¹; Cl⁻: 83 mg L⁻¹; NO₂⁻: < LD; NO₃⁻: 2,6 mg L⁻¹; SO₄⁼: 251 mg L⁻¹; PO₄³⁻: < LD].

Se realizaron dos ensayos durante julio de 2018 con adición de TiO₂ y ZnO. En ambos casos, 200 mL de cada una de las aguas anteriores, fueron fortificadas con los cuatro ingredientes activos que habían lixiviado (0,4 mg L⁻¹ de MB, 0,2 mg L⁻¹ de IT y CT y 0,2 mg L⁻¹ de TB). Previamente, la mezcla fue homogeneizada durante 20 minutos en oscuridad. A continuación, a cada disolución se le añadió la cantidad adecuada de cada fotocatalizador (250 mg L⁻¹ de TiO₂ o ZnO) y se mantuvieron en oscuridad y en agitación durante 30 minutos para conseguir la máxima adsorción de los herbicidas sobre la superficie de cada fotocatalizador. Posteriormente, se adicionaron 200 mg L⁻¹ de Na₂S₂O₈, usado como aceptor de e⁻, para evitar la recombinación electrón/hueco (e⁻/h⁺) y generar radicales SO₄^{•-}. Por último, las distintas disoluciones fueron expuestas al sol durante 180 min (11-14 h). Durante este periodo, se tomaron diversas muestras para realizar el seguimiento de la evolución residual. De igual manera, se realizó un ensayo en blanco (test fotolítico), sin adición de fotocatalizador ni oxidante. Todos los experimentos fueron realizados por triplicado. En la [Figura 3.2](#) se observa, de manera esquemática, el protocolo experimental seguido.

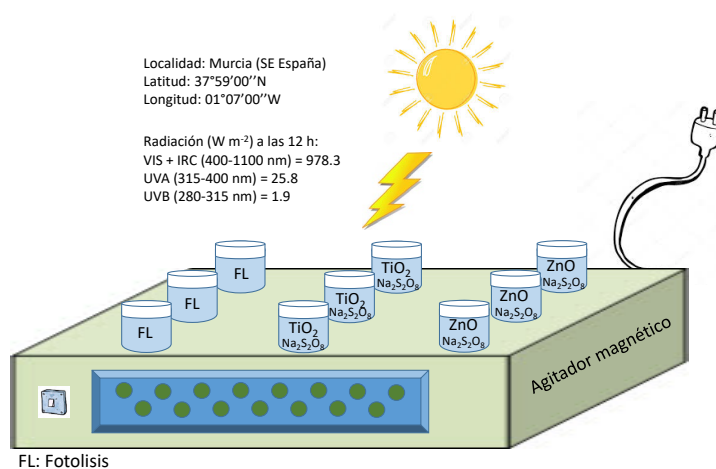


Figura 3.2: Esquema del tratamiento fotocatalítico en aguas.

La oxidación fotocatalítica en agua, de una gran variedad de contaminantes orgánicos (incluyendo los plaguicidas), sigue el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H), de acuerdo con la siguiente ecuación (Eq. 18):

$$r = \frac{dc}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (\text{Eq. 18})$$

donde r es el coeficiente de degradación, C es la concentración del plaguicida, k es la constante de velocidad y K es su coeficiente de adsorción.

Cuando la concentración inicial C_0 es muy pequeña (en el rango de ppb), algunos autores (Konstantinou et al., 2003; Liu et al., 2014) han aproximado la cinética de L-H a una ecuación de primer orden, tal como se muestra a continuación (Eq. 19):

$$r = \frac{dc}{dt} = k'C = kKC \quad (\text{Eq. 19})$$

cuya integración, conduce a la siguiente ecuación (Eq. 20):

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (\text{Eq. 20})$$

o lo que es lo mismo (Eq. 21):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kt \quad (\text{Eq. 21})$$

siendo k' (en unidades de tiempo⁻¹) la constante de velocidad aparente de primer orden.

La representación gráfica de C_t frente al tiempo (t) origina una línea recta de pendiente negativa, la cual se corresponde con la constante de velocidad aparente de degradación. A partir de aquí, se puede calcular el tiempo de vida media ($t_{1/2}$), el cual viene dado por la expresión (Eq. 22):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (\text{Eq. 22})$$

Este parámetro concreta el tiempo necesario para que la concentración inicial de un determinado plaguicida se reduzca a la mitad. A diferencia del $t_{1/2}$, el tiempo de desaparición (DT) no asume un modelo específico de degradación, como por ejemplo el de primer orden.

3.11.2 Cavitación acústica

Para realizar el tratamiento de cavitación acústica se empleó un fotorreactor ultrasónico capaz de operar a una frecuencia de 40 y 120 KHz (Figura 3.3). El sistema de reacción incluye un tanque de acero inoxidable de 5 L equipado con agitador y un sistema de control de temperatura donde entra el efluente impulsado por una bomba peristáltica a través de un tubo de PTFE. El equipo lleva acoplado un generador de ozono Tytan 30 (Absolute Ozone, Edmonton, Canadá) con una capacidad de producción de 30 g h⁻¹ y una lámpara de Hg de 250 W (56 W cm⁻²). Además del O₃, se empleó Na₂S₂O₈ como oxidante a una concentración de 250 mg L⁻¹. La concentración inicial de los plaguicidas objeto de estudio (MZ, TZ, CR e IR) fue 0,5 mg L⁻¹. El tratamiento fue realizado a 25 ± 2 °C durante 60 min, tomando muestras (20 mL) a los 0, 5, 15, 30 y 60 minutos.

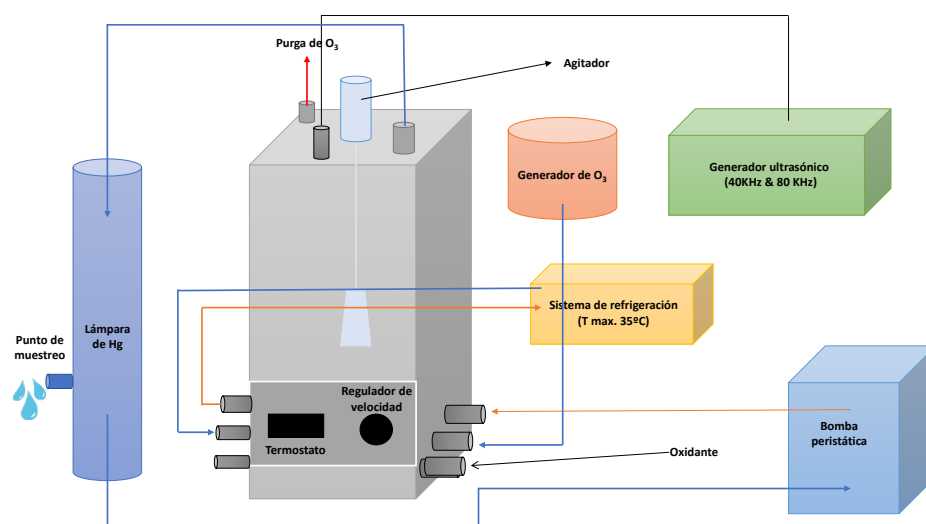


Figura 3.3: Esquema del reactor fotoquímico empleado en cavitación acústica.

3.12 DETERMINACIONES ANALÍTICAS

3.12.1 Caracterización de los materiales semiconductores empleados como fotocatalizadores

La energía correspondiente al ancho de banda (E_g) ha sido estimada de manera gráfica al representar $[F(R) hv]^{\frac{1}{2}}$ frente a $[hv - E_g]$ donde $F(R) = (1 - R)^2 / (2R)$, h es la constante de Plank, E_g es la energía correspondiente al ancho de banda (*band gap*), ν es la frecuencia de la luz y R es la reflectancia difusa basada en la teoría del mismo nombre de Kubelka-Munk. La medida de la Reflectancia Difusa de los catalizadores fue realizada en un espectrofotómetro PerkinElmer Lambda 750S UV7VIS equipado con la correspondiente esfera y el software UV WunLab DPV 1.0 (Shelton, USA) para realizar el tratamiento de datos. Los valores encontrados son similares a los publicados por otros autores ([Sakthivel et al., 2003](#)). Por otra parte, la estructura cristalina de los semiconductores fue caracterizada mediante Difracción de Rayos-X (XRD) en un equipo Philips PW 1700 (40 kV y 24 mA usando radiación Cu-K α y velocidad de escaneo de 1 °). La morfología de los sólidos fue examinada mediante Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo (FE-SEM) usando para ello un microscopio Carl Zeiss MERLIN VP Compact (Oberkochem, Germany) con imagen de alta resolución hasta 0,8 nm@15 kV, voltaje de aceleración de 0,02-30 kV y Energía Dispersiva de Rayos-X (EDX) acoplada al equipo. El análisis de la superficie de las muestras fue realizado mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS), utilizando un equipo K-ALPHA, (Thermo Scientific, USA). Los espectros fueron obtenidos utilizando radiación Al-K (1486,6 eV), mediante un monocromador de doble cristal a 3 mA \times 12 kV. El analizador trabajó en modo de energía constante (100 eV) para medir la energía de banda y 50 eV en modo scan para medir selectivamente cada elemento. Los datos obtenidos fueron tratados mediante el software

Avantage™. La Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (ATR-FTIR) se utilizó para confirmar los cambios estructurales en el rango espectral de 400 a 10.000 cm^{-1} , utilizando para ello un equipo Nicolet iS5 (Thermo Scientific, USA). El equipo está preparado para recoger 60 espectros por segundo (resolución de 4 cm^{-1} y rango espectral de 550-4000 cm^{-1}), pudiendo trabajar en modo de transmisión o de reflectancia total atenuada (ATR) con control térmico entre 25 °C y 200 °C. Para conocer el área superficial se empleó el método de Brunauer-Emmet-Teller, basado en la adsorción de un gas (nitrógeno, 77 K) sobre un sólido (Brunauer et al., 1938). La determinación se llevó a cabo en un equipo Micromeritics Tristar 3000 (Micromeritics Instruments Co., USA). En las Figuras 1MS a 6MS (Material Suplementario) se muestran los resultados obtenidos.

3.12.2 Análisis de carbono orgánico disuelto (COD) y aniones

La determinación de carbono orgánico disuelto (COD) fue realizada mediante un analizador TOC Multi N/C 3100 (Analytic Jena AG, Jena, Germany) equipado con detector NDIR (950 °C) tras el filtrado de las muestras a través de un filtro de nylon (0,45 mm). La determinación de los aniones se realizó utilizando un cromatógrafo iónico Dionex ICS-2100 (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) equipado con una columna AS19 y empleando KOH 10-45 mM como eluyente. En el caso de carbonato/bicarbonato, se empleó una columna Allsep y ácido p-hidroibenzoico 4mM (pH = 7,5) como fase móvil.

3.12.3 Extracción y análisis de residuos de herbicidas

Las muestras de agua (50 mL) fueron recogidas en frascos de vidrio color topacio para evitar su fotooxidación al contacto con la luz. Una vez filtradas, a través de papel de filtro, fueron congeladas a -20 °C hasta su análisis, procediendo al mismo en un plazo inferior a 15 días si bien, en la mayor parte de los casos, y sobre todo en las muestras correspondientes a los ensayos de fotodegradación, las extracciones y analíticas se hicieron el mismo día del ensayo. Las muestras de suelo para los estudios de lixiviación y degradación fueron recogidas en tubos Falcon de 50 mL y congeladas a -20 °C (a medida que se cumplían los días correspondientes del estudio) hasta su análisis, procediendo al mismo en un plazo inferior a 15 días.

3.12.3.1 Extracción

La extracción de los residuos de plaguicidas en agua se ha realizado mediante extracción líquido-líquido (LLE), empleando CH_3CN como extractante. En el caso del suelo, la extracción de los residuos de plaguicidas se ha realizado mediante extracción sólido-líquido (SLE), empleando, en este caso, una mezcla de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1/1) como extractante. En la Figura 3.4 se esquematiza el procedimiento seguido.

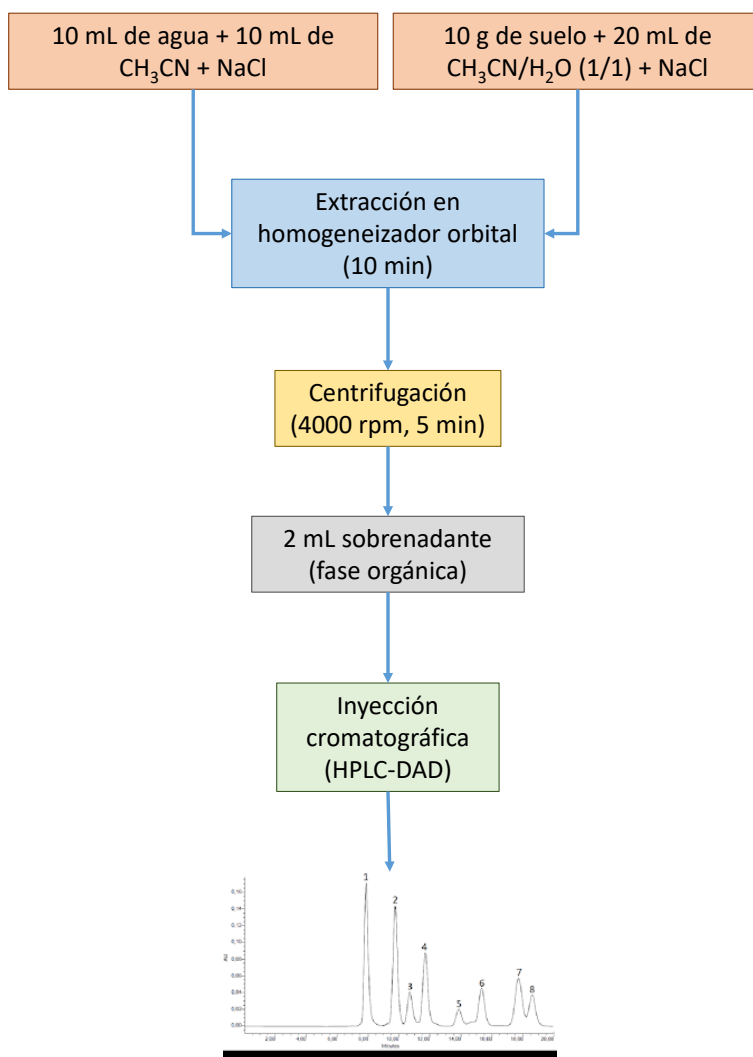


Figura 3.4: Método de extracción de plaguicidas en agua y suelo.

3.12.3.2 Análisis cromatográfico

La determinación analítica de los residuos de herbicidas se realizó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y detector de fotodiodos (DAD). Para ello, se empleó un equipo Alliance (Waters, MA, USA), compuesto por un módulo de separación e2695 con desgasificador, bomba cuaternaria y automuestreador para 100 viales, acoplado a un detector de fotodiodos 2998 de la misma marca. Los datos fueron recogidos y tratados mediante el software Empower 3[®]. La columna utilizada fue una LiquidPurple ODSHP de 10 cm x 4,6 mm x 5 μm (Análisis Vínicos, Tomelloso, España) de fase reversa, acoplada a una precolumna Supelguard Discovery C18 (20 x 4 mm de diámetro interno y 5 μm de Supelco). La determinación se realizó con barrido entre 190-400 nm usando CH₃CN/H₂O como fase móvil. La calibración se realizó con estándares analíticos de cada uno de los herbicidas en el rango comprendido entre 0,01 y 2 μg mL⁻¹. En la [Tabla 3.4](#) se muestran las condiciones cromatográficas empleadas en los análisis mediante HPLC-DAD.

Tabla 3.5: Condiciones cromatográficas en HPLC-DAD.

Volumen de inyección	30 μ L		
Columna	LiquidPurple ODSHP (100 x 4,6 mm, 5 μ m tamaño partícula)		
Temperatura de columna	25 $^{\circ}$ C		
Modo de trabajo	Gradiente		
Flujo fase móvil	0,4 ml min ⁻¹		
Composición fase móvil	A: CH ₃ CN B: H ₂ O		
Programa de elución	Tiempo	% A	% B
	0	30	70
	1	30	70
	8	90	10
	15	90	10
17	30	70	
Rango espectral (nm)	190-400		

3.13 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El ajuste de los datos experimentales a los modelos propuestos, y el cálculo de los parámetros estadísticos se han realizado mediante el empleo del programa SigmaPlot 14.0 (Systat, Software Inc., CA, USA). Para estudiar la incidencia de las distintas variables se realizó un análisis de varianza (ANOVA), empleando para ello el software IBM-SPSS Statistics versión 25 (Armonk, NY, USA). Por último, para observar la existencia de diferencias significativas se aplicó el test post-hoc de Tuckey ($p < 0,05$).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE LOS HERBICIDAS OBJETO DE ESTUDIO

La cromatografía de gases (GC) acoplada a espectrometría de masas (MSD) ha sido la técnica analítica mayoritariamente utilizada durante los últimos años para el análisis de plaguicidas en distintas matrices. Sin embargo, para el análisis de compuestos no volátiles, térmicamente inestables o de elevada polaridad, se hacen necesarias otras alternativas. En este sentido, la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y la de ultra alta resolución (UPLC) acopladas a un detector de fotodiodos (DAD) o a un espectrómetro de masas (MSD) aumenta considerablemente la sensibilidad y la selectividad para el análisis de ese tipo de plaguicidas en suelos y aguas (Fenoll *et al.*, 2011a, 2012).

Debido a la descomposición térmica (Bautista *et al.*, 1999), la determinación analítica de los herbicidas ureicos (isoproturón y diurón) por GC es bastante dificultosa, ya que hay que derivatizar (Hogendoorn *et al.*, 1996; Gerecke, *et al.*, 2001). Por ello, la LC es la técnica más habitual para su determinación, empleando detectores UV (Lagarde *et al.*, 2006), de fluorescencia (Mou *et al.*, 2008) y espectrómetros de masas (Frenich *et al.*, 2000; Draper, 2001; Dagnac *et al.*, 2005; Fenoll *et al.*, 2011a, 2012). Por ello, la determinación de los herbicidas se realizó mediante HPLC-DAD, de acuerdo con las condiciones especificadas en la [Tabla 3.5](#). En la [Figura 4.1](#), se muestra el cromatograma obtenido para una mezcla patrón de los ocho compuestos. Los correspondientes espectros de absorción, obtenidos en el rango 190-400 nm, fueron empleados para certificar la presencia de todos ellos en las muestras objeto de estudio ([Figura 7MS, Material Suplementario](#)).

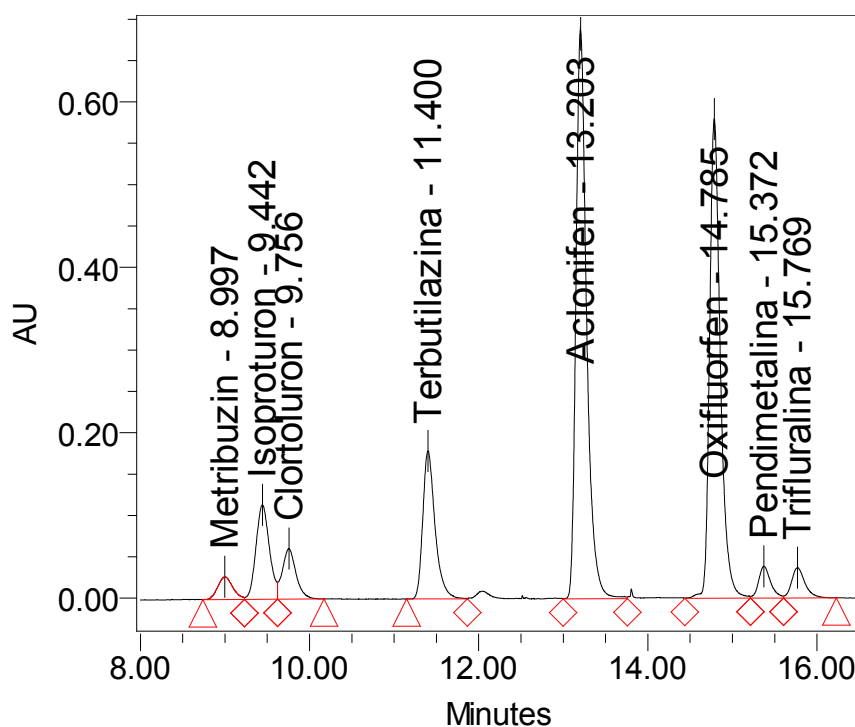


Figura 4.1: Cromatograma patrón de los herbicidas ($1 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$) determinados mediante HPLC-DAD.

Por otra parte, la validación de métodos es un requisito importante en la práctica de los análisis químicos. Validar un método es básicamente el proceso para definir un requisito analítico, y la confirmación de que cuenta con capacidades consistentes con las aplicaciones requeridas (Magnusson y Ornemark, 2014). De acuerdo con la norma ISO 9000 (2005), se puede definir la validación como “la confirmación, a través de la aportación de evidencia objetiva, de que se han cumplido los requisitos para un uso o aplicación específico previsto”. Por ello, se ha evaluado el intervalo de trabajo (linealidad), recuperación, repetibilidad, reproducibilidad y los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) del método empleado.

Para obtener la linealidad de respuesta del detector se inyectaron diferentes disoluciones patrón ($0,01\text{-}2 \text{ mg L}^{-1}$). En la Figura 4.2 se exponen las curvas de calibración obtenidas para cada compuesto al realizar el análisis de regresión lineal. Como se puede observar, en todos los casos, $R^2 > 0,998$, lo que indica una gran correlación entre concentración y área para los compuestos objeto de estudio.

Con el fin de verificar el rendimiento del método analítico, se evaluaron otros parámetros como recuperación, repetibilidad, reproducibilidad y los límites de detección (LD) y cuantificación (LC). Para conseguir este propósito, se fortificaron diversas muestras de suelo ($n=5$) a dos niveles (50 y $250 \mu\text{g Kg}^{-1}$). En la Tabla 4.1 se muestran los valores obtenidos. De igual manera, en el caso del agua,

se procedió a la validación del método analítico empleado. Para ello, se incentivaron diversas muestras de agua destilada a dos niveles, 50 y 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Tabla 4.2). En ambos casos, las muestras fueron posteriormente tratadas según la metodología descrita en el apartado 3.11.3.

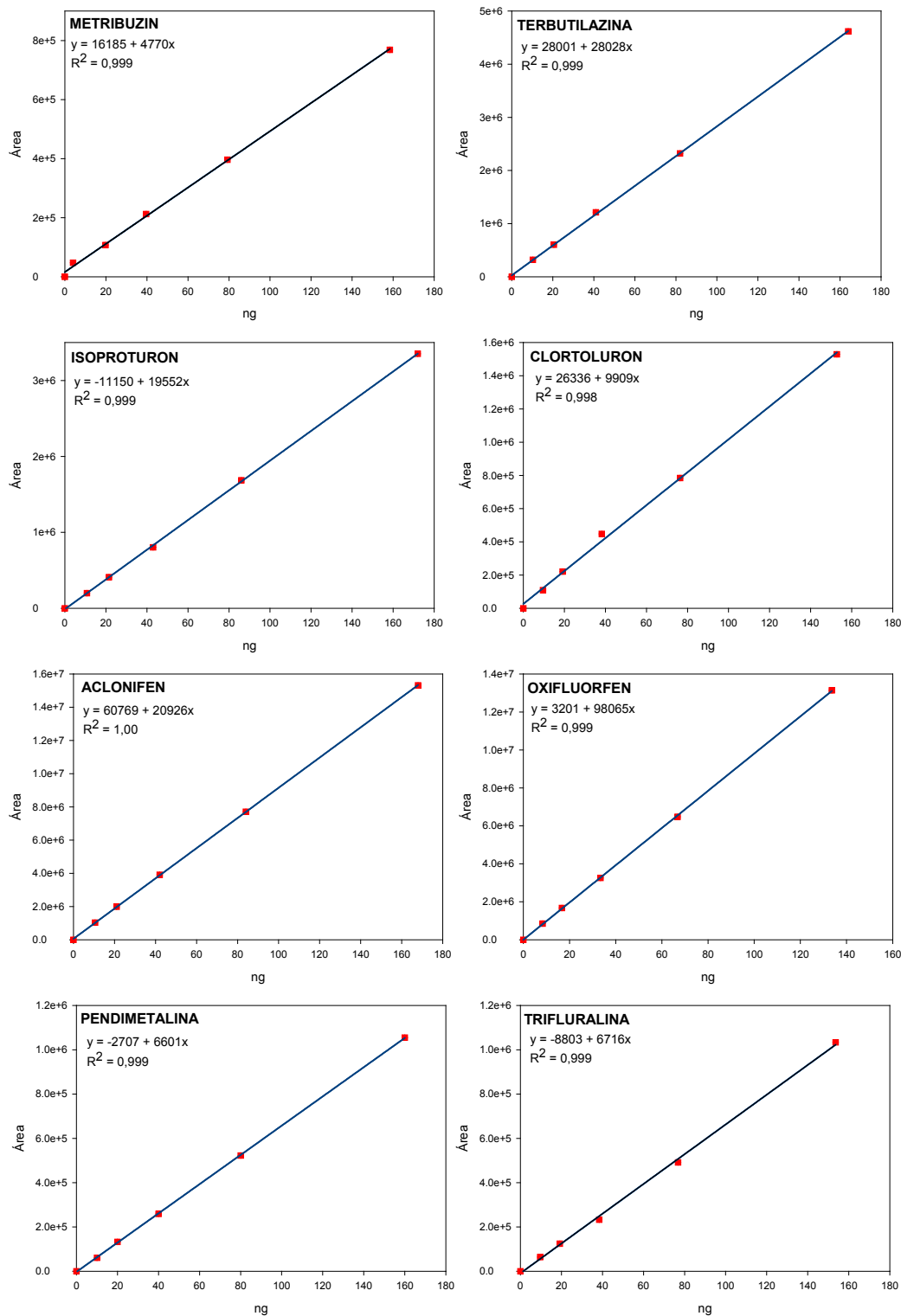


Figura 4.2: Curvas de calibración de los herbicidas estudiados mediante HPLC-DAD.

Tabla 4.1: Valores de recuperación (RCP), repetibilidad (RPT), reproducibilidad (RPD), límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) del método para la determinación de los herbicidas estudiados en suelo (n=5).

Plaguicida	Nivel de fortificación ($\mu\text{g Kg}^{-1}$)	RCP (%)	RPT (CV %)	RPD (CV %)	LD ($\mu\text{g Kg}^{-1}$)	LC ($\mu\text{g Kg}^{-1}$)
Metribuzin	50	95,6	2,1	3,3	0,2	0,9
	250	97,2	2,4	3,1		
Terbutilazina	50	101,1	2,7	4,3	0,2	1,0
	250	94,6	1,8	5,2		
Clortoluron	50	93,0	3,1	3,1	0,2	0,7
	250	99,7	1,4	4,3		
Isoproturon	50	107,3	2,6	4,2	0,2	0,7
	250	101,4	2,5	3,5		
Aclonifen	50	89,2	1,6	2,8	0,02	0,1
	250	92,4	2,4	4,5		
Oxifluorfen	50	95,8	2,1	3,1	0,2	0,9
	250	93,6	2,3	3,4		
Pendimetalina	50	87,7	3,1	3,3	0,5	1,7
	250	96,6	2,9	3,6		
Trifluralina	50	89,2	1,5	5,1	0,7	2,2
	250	93,6	1,9	4,4		

Tabla 4.2: Valores de recuperación (RCP), repetibilidad (RPT), reproducibilidad (RPD), límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) del método para la determinación de los herbicidas estudiados en agua (n=5).

Plaguicida	Nivel de fortificación ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RCP (%)	RPT (CV %)	RPD (CV %)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LC ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Metribuzin	50	98,2	2,5	3,9	0,03	0,1
	250	93,5	1,9	2,4		
Terbutilazina	50	98,1	2,2	3,1	0,1	0,4
	250	99,6	2,1	4,2		
Clortoluron	50	96,0	3,3	4,4	0,02	0,1
	250	94,3	2,4	3,5		
Isoproturon	50	97,2	2,2	4,2	0,03	0,1
	250	95,3	3,4	4,2		
Aclonifen	50	94,5	2,6	3,3	0,2	0,9
	250	96,7	3,1	4,5		
Oxifluorfen	50	98,1	1,7	3,1	0,3	1,1
	250	92,5	2,1	2,6		
Pendimetalina	50	94,1	3,1	3,5	0,3	1,2
	250	96,1	3,5	3,3		
Trifluralina	50	96,9	2,1	4,9	0,3	1,3
	250	97,6	2,4	4,8		

Los porcentajes de recuperación obtenidos en el suelo oscilaron entre 88-107 %, con valores de repetibilidad y reproducibilidad menores que 3,1 % y 5,1 %, respectivamente, lo que indica una buena precisión del método multirresidual propuesto. Por último, los límites de detección obtenidos oscilaron entre 0,1-0,7 $\mu\text{g Kg}^{-1}$, mientras que los de cuantificación, lo hicieron entre 0,7-

2,2 $\mu\text{g Kg}^{-1}$. En el caso del agua, los porcentajes de recuperación obtenidos oscilaron entre 94-100 %, con valores de repetibilidad y reproducibilidad menores que 3,5 % y 4,9 %, respectivamente. Por último, los límites de detección obtenidos variaron entre 0,02-0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, mientras que los de cuantificación, lo hicieron entre 0,1-1,3 $\mu\text{g L}^{-1}$. Los valores obtenidos indican una buena precisión del método multiresidual empleado para la determinación de niveles residuales de los compuestos seleccionados en agua. De acuerdo con [Pihlström et al. \(2017\)](#), un método analítico es aceptable si la recuperación media varía entre 70-120 % y la repetibilidad asociada es ≤ 20 %, criterios que se cumplen en ambos casos.

4.2 VALORES EXPERIMENTALES DE K_{oc}

Los valores de K_{oc} , obtenidos de manera experimental según el protocolo especificado en el apartado 3.6, se muestran en la [Figura 4.3](#) en forma de logaritmo natural.

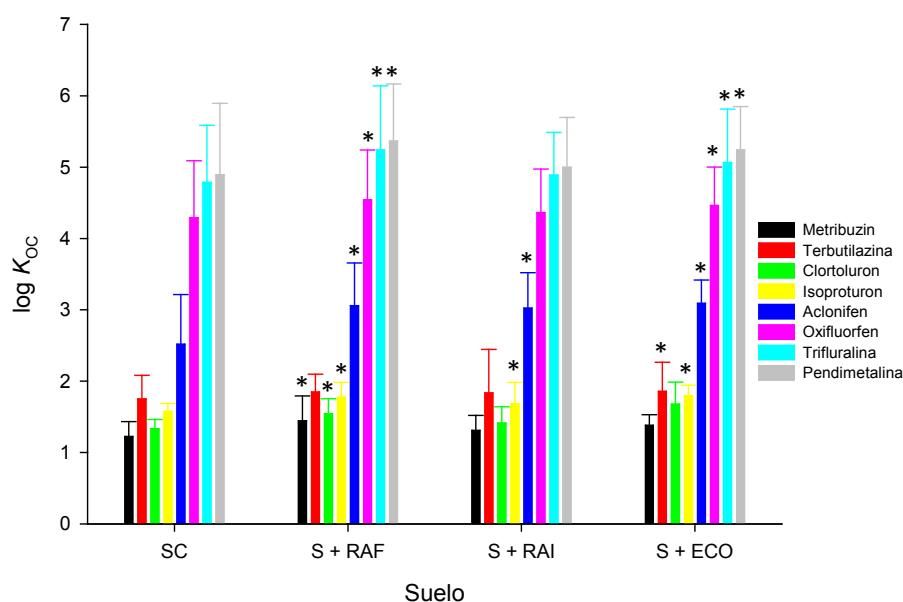


Figura 4.3: Valores logarítmicos de K_{oc} obtenidos experimentalmente en el suelo control y en los enmendados. * Diferencias significativas ($p < 0,05$) con respecto al suelo control (Las barras de error representan la desviación estándar, $n=3$).

De manera general, la adición de residuos orgánicos compostados incrementa de manera significativa ($p < 0,05$) la adsorción de los herbicidas, sobre todo al adicionar RAF y ECO, con la excepción de los herbicidas triazínicos (MZ y TZ). Sin embargo, tanto en el suelo control (SC) como en los enmendados, los valores de $\log K_{oc}$ para los herbicidas triazínicos (MZ y TZ) y fenil uréicos (CR e IR) son menores que 2, lo que indica una retención limitada en el suelo debido a la baja adsorción sobre los coloides del mismo, lo que conlleva el consiguiente riesgo de lixiviación. Para el resto de compuestos, difenil éter (AF y OF) y dinitroanilinas (PL y TL), los valores obtenidos para \log

K_{OC} varían entre 2,5 y 5,4, lo que indica, en este caso, una adsorción intensa sobre los coloides orgánicos (sustancias húmicas) e inorgánicos (arcillas). De acuerdo con los valores de K_{OC} obtenidos podemos establecer el siguiente orden:

$$PL \approx TL > OF > AF > TZ > IR \approx CR > MZ$$

Los herbicidas dinitroanilínicos (PL y TL) tienen una solubilidad baja en agua (0,2-0,3 mg L⁻¹) y elevados valores de log K_{OW} (> 5). De manera contraria, MZ (triazinona) presenta un comportamiento opuesto debido a su elevada solubilidad en agua (> 10 g L⁻¹) y bajo K_{OW} (log K_{OW} = 1,7). Teniendo en cuenta que el contenido y tipo de MO presente en el suelo tiene un papel decisivo en la adsorción es lógico pensar que resulta un factor decisivo en el incremento del coeficiente de distribución K_d en función del tiempo (Motoki *et al.*, 2016).

4.3 DEGRADACIÓN DE HERBICIDAS EN SUELOS NO ENMENDADOS Y ENMENDADOS CON RAF, RAI Y ECO

En la [Tabla 4.3](#) se muestran los parámetros cinéticos obtenidos a partir de los datos experimentales y en la [Figura 8MS \(Material Suplementario\)](#) se puede observar la evolución de los niveles residuales con el tiempo. Tal y como se desprende de su estudio, los datos se ajustan bastante bien al modelo cinético de primer orden ya que al representar $\ln C/C_0$ frente al tiempo, los valores de los coeficientes de determinación (R) varían entre 0,82 a 0,99, valores superiores al umbral mínimo establecido por la Organización Económica para el Desarrollo y la Cooperación (OECD, 2002). Además, el error estándar de estimación ($S_{y/x}$) es inferior a 0,21 en el caso más desfavorable.

Tabla 4.3: Parámetros cinéticos (n=3) calculados para la degradación de los herbicidas en suelos no enmendados (SC) y enmendados (S + RAF, S+RA y S-ECO) siguiendo el modelo cinético de primer orden (k en días⁻¹ y $t_{1/2}$ en días).

Herbicida	SC			S + RAF ^a			S+RAI ^b			S-ECO ^c		
	R	k	$t_{1/2}$	R	k	$t_{1/2}$	R	k	$t_{1/2}$	R	k	$t_{1/2}$
Metribuzin	0,977	0,0026	267	0,924	0,0061*	114	0,903	0,0078*	89	0,881	0,0026	267
Terbutilazina	0,818	0,0056	124	0,926	0,0058	120	0,869	0,0120*	58	0,929	0,0060	116
Clortoluron	0,920	0,0025	277	0,993	0,0020	347	0,988	0,0047*	147	0,806	0,0018*	385
Isoproturon	0,919	0,0010	693	0,836	0,0009	770	0,957	0,0022*	315	0,870	0,0008*	886
Aclonifen I	0,821	0,0007	990	0,859	0,0009	770	0,939	0,0016*	433	0,892	0,0013*	533
Oxifluorfen	0,918	0,0015	462	0,890	0,0009*	770	0,972	0,0025*	277	0,845	0,0017	408
Pendimetalina	0,874	0,0017	408	0,970	0,0021*	330	0,925	0,0027*	257	0,867	0,0016	433
Trifluralina	0,893	0,0025	277	0,857	0,0034*	204	0,840	0,0052*	133	0,837	0,0023	301

^a Residuos agroforestales; ^b Residuos agroindustriales; ^c Estiércol de cabra.

* Diferencias significativas ($p < 0.05$) con el suelo control (SC).

La adición de RAI al suelo hace disminuir de manera significativa ($p < 0,05$) los tiempos de vida media ($t_{1/2}$) de los herbicidas en el suelo comparados con los obtenidos en el suelo control. Cuando

se enmienda el suelo con RAF, se observa una disminución en la persistencia de MZ, AF, TL y PL, mientras que en el suelo al que se le adiciona ECO, sólo disminuye la persistencia de AF.

La enmienda con MO al suelo puede originar dos efectos contradictorios. Por una parte, puede aumentar la persistencia de los herbicidas debido al incremento de materiales adsorbentes (sustancias húmicas) pero, por otra, si la adsorción de los compuestos es de tipo físico (débil), puede aumentar su biodegradación debido al incremento en el tipo y cantidad de microorganismos, lo cual depende del tipo de MO adicionada y de las propiedades físico-químicas de los herbicidas (Johnson *et al.*, 1997; Worrall *et al.*, 2001; Briceño *et al.*, 2007; Carpio *et al.*, 2021).

De acuerdo con Gavrilesco (2005), los compuestos considerados como persistentes presentan valores de $t_{1/2} > 100$ días, los moderadamente persistentes entre 30-100 días y los no persistentes < 30 días. Así, tanto en el suelo control como en los enmendados y de acuerdo con los valores expuestos en la Tabla 4.3, todos los herbicidas pueden ser catalogados como persistentes con el consiguiente riesgo medioambiental que ello conlleva. De acuerdo con las constantes de velocidad calculadas (como valor medio en el suelo control y en los enmendados), se puede establecer el siguiente orden de persistencia:

PL > OF > TL > TZ > IR > CR > MZ > AF

4.4 LIXIVIACIÓN DE HERBICIDAS EN SUELOS NO ENMENDADOS Y ENMENDADOS CON RAF, RAI Y ECO

En las Figuras 4.4-4.7 se muestra la distribución de los herbicidas en los lixiviados y en las dos secciones del suelo (superior e inferior), tanto en el suelo control como en los enmendados.

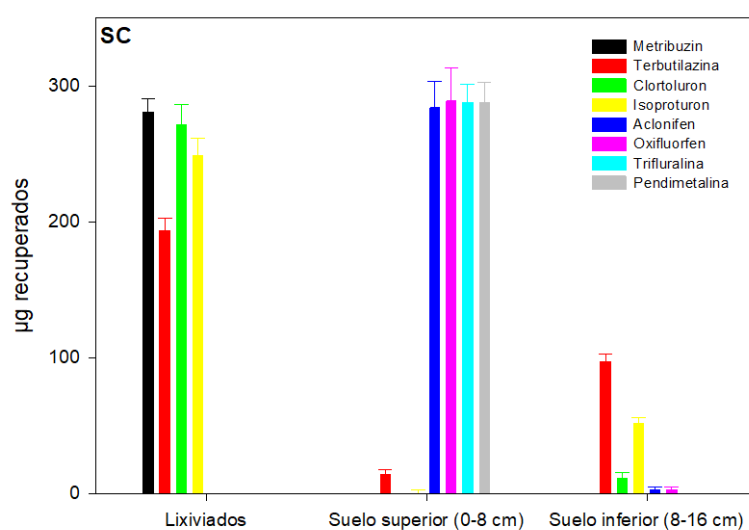


Figura 4.4: Distribución de los herbicidas en los lixiviados y las dos secciones de suelo (SC).

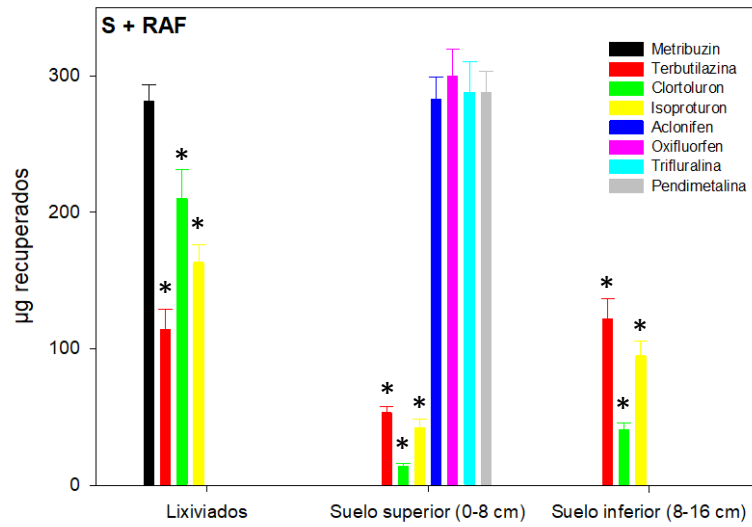


Figura 4.5: Distribución de los herbicidas en los lixiviados y las dos secciones de suelo (S + RAF).

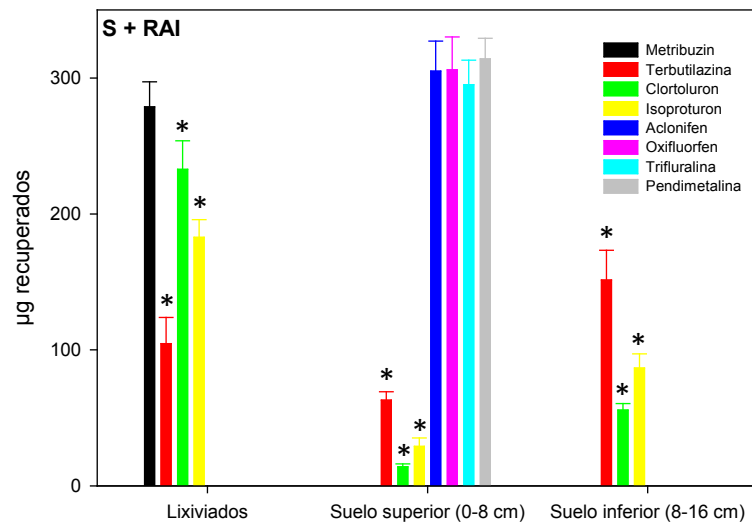


Figura 4.6: Distribución de los herbicidas en los lixiviados y las dos secciones de suelo (S + RAI).

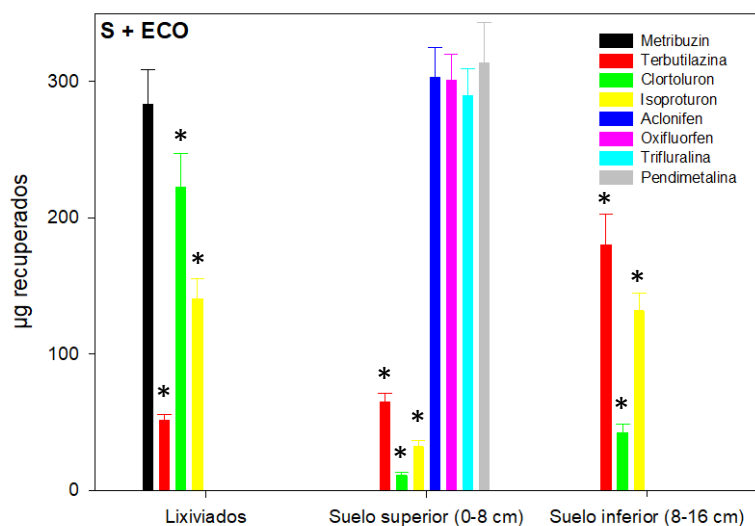


Figura 4.7: Distribución de los herbicidas en los lixiviados y las dos secciones de suelo (S + ECO).

En ningún caso se detectaron residuos de AF, OF, PL y TL en los lixiviados, debido muy probablemente a la baja solubilidad de los citados compuestos y a su elevado K_{oc} en comparación con los otros herbicidas estudiados.

De los cuatro compuestos que fueron detectados en los lixiviados (600 mL), en el suelo control se recuperó el 93 % (MZ), 90 % (CR), 83 % (IR) y 64 % (TZ), de la masa inicial adicionada a cada columna (300 µg). En la [Tabla 5MS \(Material Suplementario\)](#) se puede observar el balance de masas al final del proceso de lixiviación, tanto en el suelo control como en los enmendados.

En los suelos enmendados, los porcentajes de CR, IR y TZ recuperados de los lixiviados decrecen de manera significativa ($p < 0,05$) debido al incremento en la adsorción. Por contra, en el caso de MZ no se observa ningún efecto debido a la adición de MO por su elevada solubilidad en agua y bajo valor de K_{oc} . En consecuencia, los residuos de CR, IR y TZ fueron mayores en los suelos enmendados, especialmente en la sección inferior. Otros autores han encontrado un descenso significativo en la tasa de lixiviación de diferentes plaguicidas, incluyendo compuestos triazínicos y fenil ureicos, al utilizar determinados enmendantes orgánicos como biobeds ([Spliid et al., 2006](#)), residuos de almazara ([Gámiz et al., 2019](#)), lodos de depuradora, orujo de uva y residuos de champiñón ([Marín-Benito et al., 2013, 2018](#)), cáscara de semillas, residuos de paja y trigo ([Larsbo et al., 2013](#)), estiércol de oveja compostado, residuos de café, corteza de pino compostada y fibra de coco ([Fenoll et al., 2014b, 2015a](#)) o residuos agroindustriales vermicompostados ([Castillo et al., 2016](#)).

En las Figuras 4.8-4.11 se muestran las curvas de penetración (CP) de los herbicidas en el suelo control y en los enmendados.

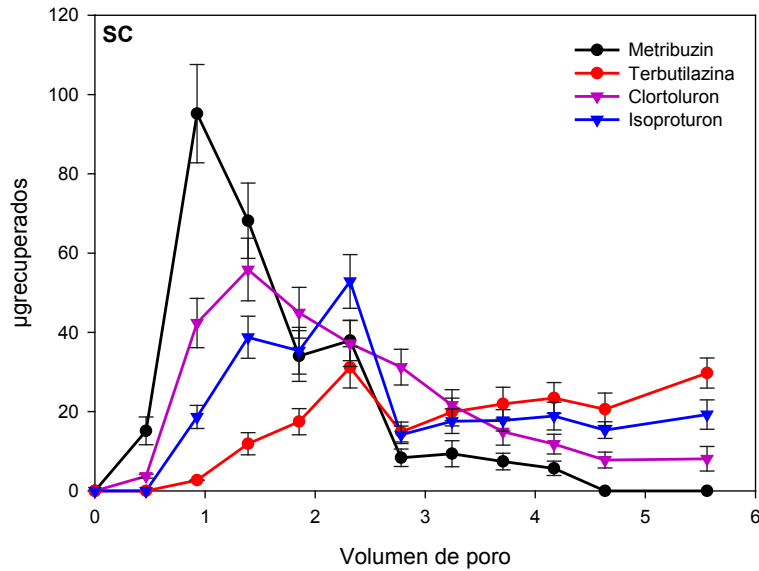


Figura 4.8: Curvas de penetración de los herbicidas en el suelo control (SC).

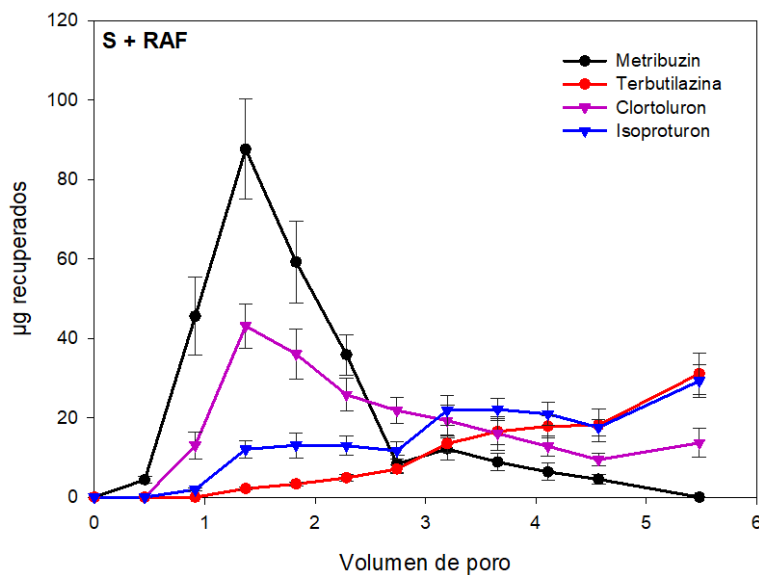


Figura 4.9: Curvas de penetración de los herbicidas en el suelo enmendado con RAF (S + RAF).

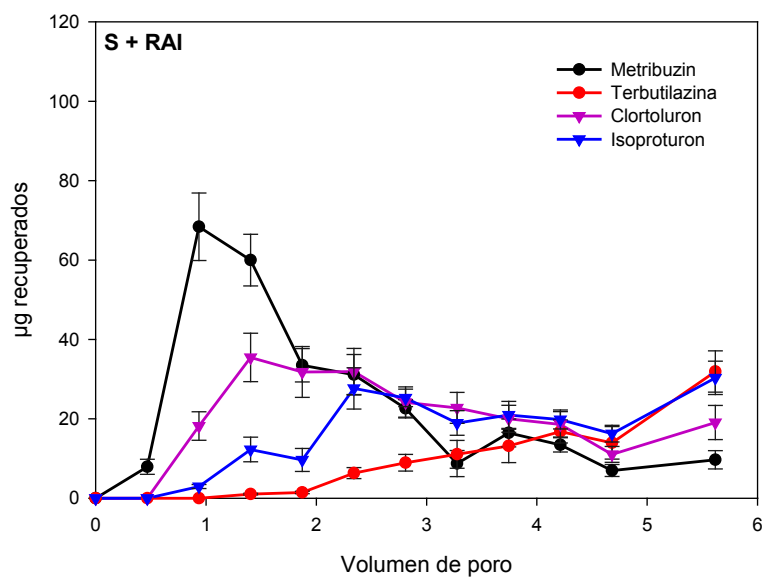


Figura 4.10: Curvas de penetración de los herbicidas en el suelo enmendado con RAI (S + RAI).

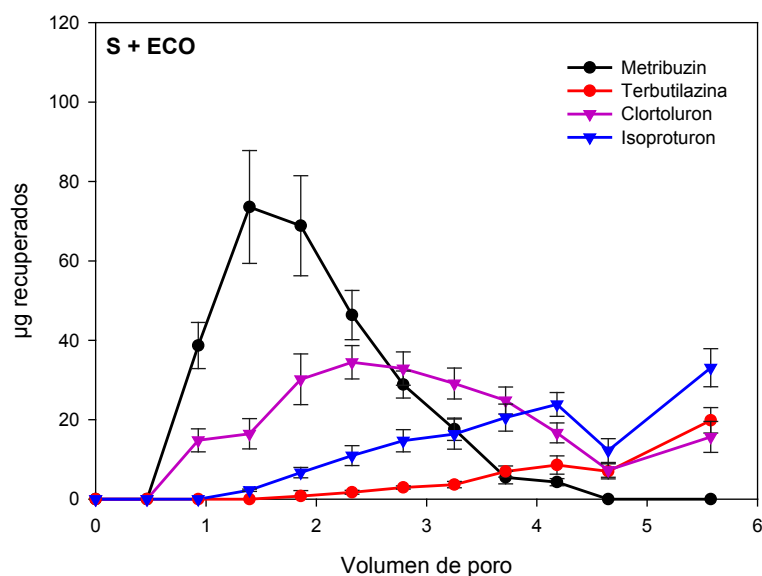


Figura 4.11: Curvas de penetración de los herbicidas en el suelo enmendado con ECO (S + ECO)

Como se puede observar, las curvas presentan una cierta asimetría, aunque en diferente proporción, lo que demuestra la interacción que se produce con los coloides del suelo. Esta asimetría se ha constatado en distintos estudios sobre lixiviación de los plaguicidas en el suelo, siendo atribuida a la falta de equilibrio en la adsorción dado que las interacciones entre los plaguicidas y los coloides del suelo dependen del tiempo de contacto (Pang *et al.*, 2003). MZ muestra una velocidad muy rápida de lixiviación en el suelo control, con un pico máximo a 0,9 VP, equivalente al 32 % de la masa inicialmente añadida a la columna. Este máximo decrece (23 %)

significativamente ($p < 0,05$) en el suelo enmendado con RAI, mientras que en los enmendados con RAF (23 %) y ECO (23 %) se retrasa hasta 1,4 VP. Además, las CP muestran una variación relevante en la velocidad de lixiviación de los herbicidas una vez alcanzado el máximo del pico, especialmente en los suelos enmendados. Para el resto de herbicidas (TZ, CR y IR), la velocidad de lixiviación se redujo de manera significativa ($p < 0,05$) en los suelos enmendados, especialmente en aquellos a los que se adicionó RAI y ECO, debido a las interacciones coloide-herbicida.

Por otra parte, la influencia del carbono orgánico disuelto (COD) en el proceso de transporte de los plaguicidas a través del suelo ha dado lugar a resultados contradictorios. En determinados casos, se produce un incremento en la lixiviación por efecto de la adición de enmendantes orgánicos (Thevenot y Dousset, 2015; Marín-Benito *et al.*, 2016). Sin embargo, los compuestos orgánicos solubles pueden quedar adsorbidos a los componentes del suelo, en particular a las arcillas, dando lugar a la formación de complejos arcillo-húmicos y generando nuevas superficies hidrofóbicas con capacidad para aumentar la adsorción de determinados plaguicidas (Rodríguez-Cruz *et al.*, 2012; Álvarez-Martín *et al.*, 2016). En la Figura 4.12 se muestran las cantidades recuperadas de COD en cada una de las fracciones de lixiviados, tanto en el suelo control como en los enmendados.

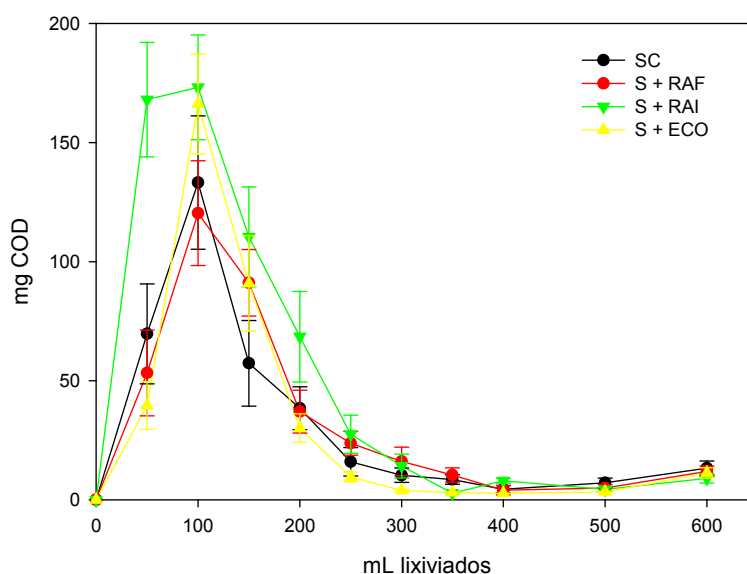


Figura 4.12: Cantidades recuperadas de COD en cada una de las fracciones de lixiviados en el suelo control como en los enmendados.

Como se puede observar, la máxima concentración de COD en los lixiviados se detecta tras pasar 100 mL de agua a través de las columnas, con una concentración máxima para los suelos enmendados con RAI y ECO, lo que está en consonancia con las concentraciones de carbono hidrosoluble encontradas en ambos enmendantes (Tabla 3MS, Material Suplementario). A partir de este momento van descendiendo, en todos los casos, hasta los 300 ml de lixiviados,

manteniéndose constantes a partir de este momento. Las cantidades totales (mg) encontradas en el volumen total de lixiviados fueron 358, 373, 586, y 381 para el SC, S + RAF, S + RAI y S + ECO, respectivamente.

La enmienda de suelos con materiales orgánicos conlleva un incremento en el contenido de materia orgánica disuelta (MOD), lo que puede inducir una interacción herbicida-MOD (Chantigny 2003). Si la interacción de la materia orgánica soluble (MOS) frente a la insoluble (MOI) es significativa, el transporte de los herbicidas a través del suelo puede verse aumentado por el movimiento de la MOD. Por lo tanto, la concentración de MOD podría influenciar la concentración de los herbicidas en el agua de percolación, con el consiguiente riesgo de contaminación de aguas subterráneas. La presencia de MOD, fundamentalmente en los primeros lixiviados (color ámbar característico que muestra absorbancia en las regiones UV-285 nm y VIS-450 nm) podría facilitar inicialmente la lixiviación de algunos herbicidas al aumentar su solubilidad en agua debido a las interacciones MOD-herbicida (Fenoll *et al.*, 2011b). Así, en determinados casos se ha observado que la competición entre algunos herbicidas, como diurón, con la MOD por los lugares de adsorción contribuye a aumentar la tasa de lixiviación (Cox *et al.* 2007). Thevenot *et al.* (2009) investigaron la interacción diurón-MOD y el posible co-transporte, observando un incremento del herbicida en los lixiviados como consecuencia de la adición de MO fresca, relacionado con el contenido aromático y alifático de la MOD, el cual determina la formación de puentes de hidrógeno y enlaces covalentes. Spark y Swift (2002) afirmaron que el principal factor influyente en la adsorción de isoproturón y otros herbicidas en suelos es el contenido de MOI y arcillas mientras que la fracción de MOS tiene escaso efecto. Los mismos autores y otros (Senesi *et al.*, 2001) han indicado que la capacidad de adsorción de los ácidos húmicos para diferentes clases de plaguicidas depende más de la estructura molecular y la reactividad química del plaguicida que de las propiedades funcionales y estructurales de los ácidos húmicos. De acuerdo con Alister *et al.* (2011), la principal propiedad del suelo que afecta a la adsorción de herbicidas es el contenido en CO, especialmente la fracción de ácidos húmicos, relacionando la lixiviación con la inversa de la adsorción ($1/K_d$), la capacidad de intercambio catiónico, el contenido de sustancia húmicas y el pK_a de los herbicidas. Otros resultados obtenidos por Liu *et al.* (2005) indican que la adsorción de clorpirifos en un suelo con MO = 0,5 % disminuye con la adición de fertilizantes, explicando tal hecho por la reducción de la tensión superficial debida a la presencia de MOD, lo que incrementa la solubilidad del insecticida.

4.4.1 Índices de lixiviación calculados

Como se indicó en el apartado 3.8, se han utilizado cuatro índices (GUS, RLPI, LIX y ELI) extraídos de la literatura científica para evaluar el potencial de lixiviación de los herbicidas estudiados, de

acuerdo con los datos experimentales obtenidos. En la [Figura 4.13](#) se muestra el agrupamiento realizado para los herbicidas que han lixiviado (MZ, TZ, CR e IR) en función de su índice. La información detallada, incluyendo los valores numéricos calculados se expone en la [Tabla 6MS \(Material Suplementario\)](#).

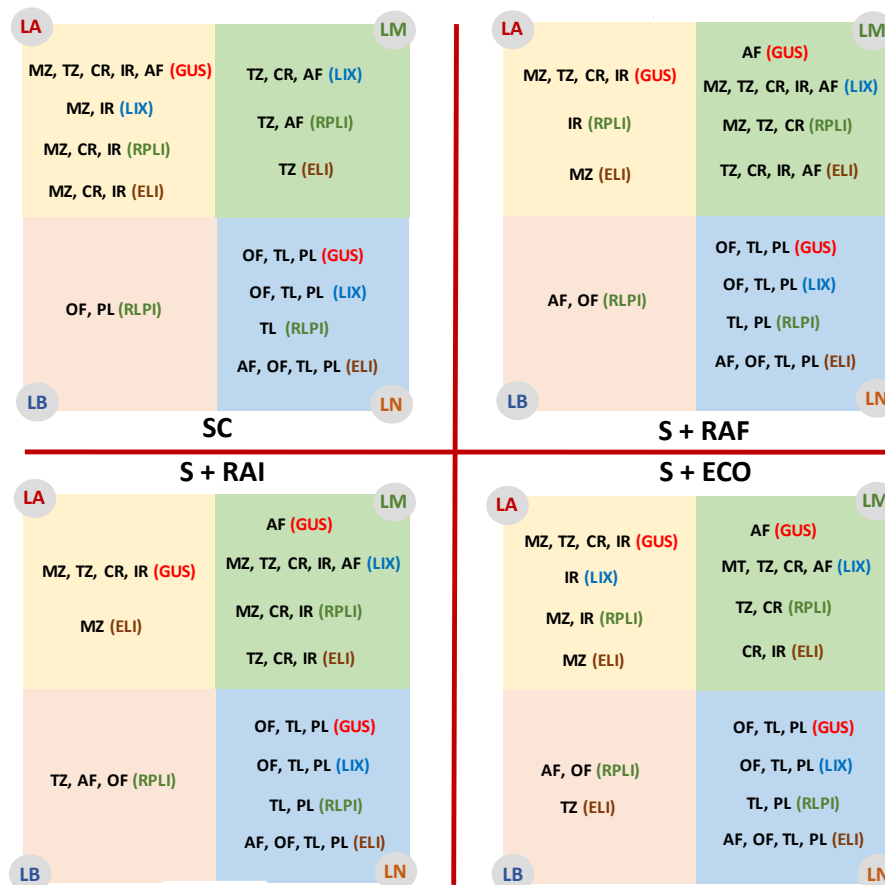


Figura 4.13: Resumen esquemático del potencial de lixiviación (LA: Lixiviación alta; LM: Lixiviación media; LB: Lixiviación baja; LN: Lixiviación nula) de los herbicidas en el suelo control (SC) y en los enmendados con RAF, RAI y ECO en función de los índices calculados (GUS, LIX, RPLI, y ELI).
MetribuZin (MZ), TerbutilaZina (TZ), ClortoluRon (CR), IsoprotuRon (IR), AcloniFen (AF), OxifluorFen (OF), PendimetaLina (PL) y TrifluraLina (TL).

Como se puede observar, el índice de GUS cataloga a los cuatro herbicidas que aparecen en los lixiviados (MZ, TZ, CR e IR) con potencial alto para lixiviar, tanto en el suelo control como en los enmendados, a AF le otorga un potencial medio en los suelos enmendados y a OF, TL y PL los considera con potencial de lixiviación nulo.

ELI considera a MZ con elevado potencial en todos los casos, mientras que sólo CR e IR son incluidos en este grupo en los suelos enmendados. Por otra parte, AF, OF, TL y PL son catalogados como inmóviles en todos los casos. RLPI incluye a MZ, CR e IR en el suelo control, IR en S + RAF y MZ e IR en S + ECO como herbicidas con elevado potencial de lixiviación, mientras que AF y OF

presentan un potencial de lixiviación limitado en los suelos enmendados. Con respecto a las dinitroanilinas, sólo PL tiene un cierto potencial, aunque limitado, para lixiviar en el suelo control. Por último, LIX cataloga a MZ, TZ, CR, IR y AF con potencial intermedio en suelos enmendados, con la excepción de IR que presenta una ligera capacidad en S + ECO y MZ e IR presentan un potencial muy elevado en el suelo control.

De manera general podemos afirmar que, todos los índices otorgan un potencial medio-alto de lixiviación para los cuatro herbicidas detectados en los lixiviados, excepto TZ, que presenta potencial medio en S + RAI (RLPI) y en S + ECO (ELI). Para evitar que cada índice genere una clasificación distinta, debido a las propiedades del suelo y del plaguicida en cuestión, algunos autores han propuesto recientemente un nuevo índice denominado YASGEP-P, el cual incluye 157 plaguicidas y combina diversos índices mediante análisis de componentes principales, con lo cual, puede discriminar en función de la adsorción y de la solubilidad del plaguicida (Demir *et al.*, 2020).

Los resultados obtenidos en esta parte de la Memoria han sido publicados en la revista **Journal of Environmental Management**. Índice de Impacto 5,647 (Q1), incluida en Environmental Sciences (JCR 2019).

Journal of Environmental Management 273 (2020) 111179



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Management

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jenvman>



Research article

Leaching behaviour appraisal of eight persistent herbicides on a loam soil amended with different composted organic wastes using screening indices

Gabriel Pérez-Lucas*, Manuel Gambín, Simón Navarro

Department of Agricultural Chemistry, Geology and Pedology, School of Chemistry, University of Murcia, Campus Universitario de Espinardo, 30100, Murcia, Spain



4.5 EFECTO DE LOS PROCESOS DE SOLARIZACIÓN Y BIOSOLARIZACIÓN EN LA DEGRADACIÓN DE LOS RESIDUOS DE HERBICIDAS EN EL SUELO

La solarización del suelo es un proceso hidrotérmico que se produce cuando un suelo húmedo es cubierto con plástico (fundamentalmente polietileno) y calentado por el sol durante la época estival (Katan *et al.*, 1976; Katan, 2015). Por otra parte, la biofumigación del suelo es un método de desinfección que utiliza los gases generados en la descomposición de la materia orgánica. Finalmente, la biosolarización es la combinación de la solarización y la biofumigación. De esta manera, aumenta la temperatura del suelo y el plástico permite la acumulación de determinados

ácidos (fórmico, acético, propiónico, butírico) y otros compuestos que actúan como bioplaguicidas, consiguiendo así la desinfección del suelo (Fernández-Bayo *et al.*, 2020).

Además del efecto de desinfección, algunos estudios han demostrado el efecto que ambas técnicas tienen en la degradación de plaguicidas en el suelo, aunque la información es escasa y en determinados casos, contradictoria. (Aharonson *et al.*, 1983; Aharonson y Katan, 1991). De manera general, se ha observado un efecto positivo en la degradación de determinados fungicidas (Yarden *et al.*, 1989; Fenoll *et al.*, 2010), insecticidas (Gopal *et al.*, 2000; Fenoll *et al.*, 2011c, 2017; Vela *et al.*, 2017b) y herbicidas (Navarro *et al.*, 2009; Fenoll *et al.*, 2014c) en comparación con suelos no solarizados, lo cual es fundamentalmente atribuido al aumento de la temperatura del suelo.

4.5.1 Efecto hidrotérmico de la solarización en la disipación de herbicidas en el suelo

En la Figura 4.14 se muestran las temperaturas alcanzadas en el suelo durante los distintos ensayos realizados (Ver Tabla 3.4 para las abreviaturas) y en la Figura 9MS (Material Suplementario) las temperaturas ambientales (máxima, media y mínima) en el periodo objeto de ensayo.

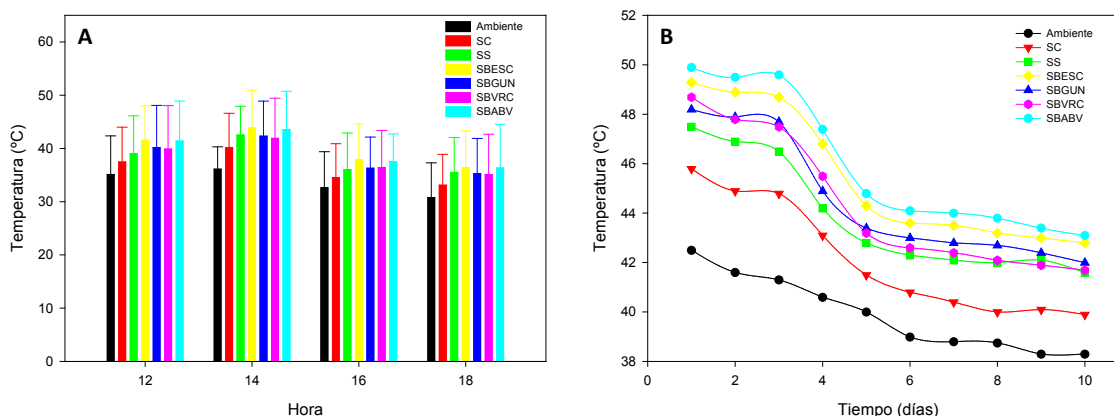


Figura 4.14: Temperaturas del suelo medidas a 10 cm de profundidad. A: Temperaturas medias (\pm DE) de 12 a 18 h. B: Temperaturas (14 h) máximas alcanzadas durante los 10 días más calurosos.

Como se puede observar, la temperatura máxima se alcanza en todos los casos en los suelos enmendados con ESC y ABV (44-50 °C) durante 10 días, mientras que en el SC la temperatura disminuye 5 °C. Las diferencias en temperatura fueron significativas ($p < 0,05$) en los suelos enmendados con ESC y ABV en comparación con las alcanzadas en los otros suelos. En los solarizados, se observó un incremento de temperatura variable entre 2-6 °C con respecto al no solarizado (SC). También se observa que, con la caída de la temperatura a finales de agosto, decrece, aunque débilmente, la temperatura en los suelos solarizados. Al cubrir el suelo con plástico (*mulching*) se reduce, de manera muy considerable, la evaporación, ya que, durante el día, el agua

condensa en el plástico (polietileno) y las gotas caen en la superficie el suelo. Además, el polietileno tiene una absorción de agua mínima (0,01 %, 24 h). La temperatura más baja (31,2 °C) correspondió a SC, mientras que las más altas se midieron en los suelos enmendados con ESC y ABV, lo cual puede ser debido al corto tiempo de compostaje de estos materiales, en comparación con otros más estabilizados como son GUN y VRC.

El efecto combinado de la temperatura y humedad es, probablemente, el factor más importante en la degradación de los herbicidas en el suelo, dependiendo de la temperatura alcanzada y el número de horas a elevadas temperaturas (Fenoll *et al.*, 2010; 2014c). Dado que la velocidad de una reacción química es función de la temperatura, un incremento de la misma puede favorecer la velocidad de degradación. De acuerdo con Boesten *et al.* (2006), un incremento de 10 °C en el suelo aumenta la velocidad de degradación al doble. Además, hay que considerar que el aumento de temperatura en el suelo conlleva un incremento en la desorción (proceso endotérmico) de los herbicidas y en el efecto de las sustancias catalíticas presentes en el suelo (Navarro *et al.*, 2007). Teniendo en cuenta que la temperatura en los suelos solarizados es más alta en superficie (0-15 cm) y menor al aumentar la profundidad, es lógico pensar que la eliminación de los residuos de herbicidas será mayor en la capa superior del suelo, ya que los fitosanitarios se aplican sobre la superficie del mismo. De acuerdo con Yates *et al.* (2003), un incremento en la temperatura del suelo conlleva un aumento en la velocidad de difusión de los contaminantes a través del plástico, por lo que aumenta la disipación en el suelo.

4.5.2 Cinética de disipación de los residuos de herbicidas durante la solarización del suelo

En las Figuras 4.15-4.18 se muestra la evolución de los niveles residuales de los distintos grupos de herbicidas estudiados durante el proceso de solarización.

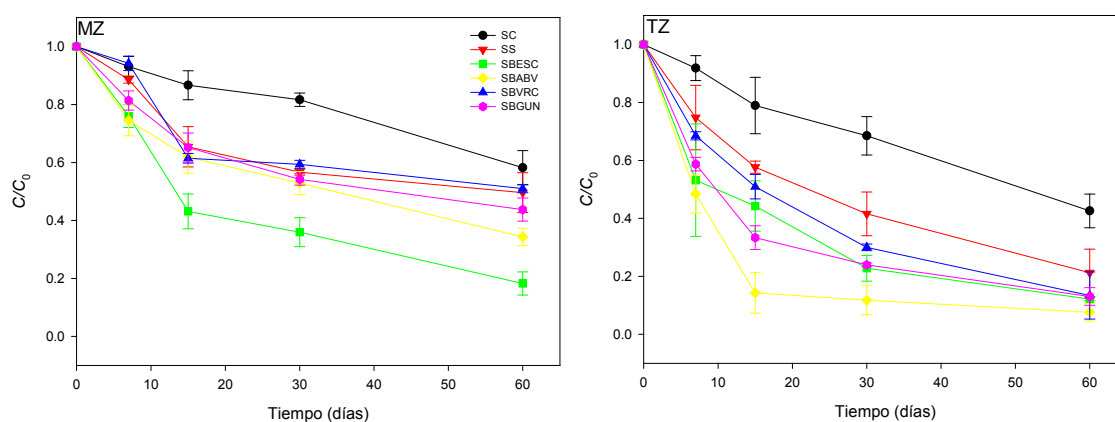


Figura 4.15: Evolución de los niveles residuales de herbicidas triazínicos durante la solarización del suelo.

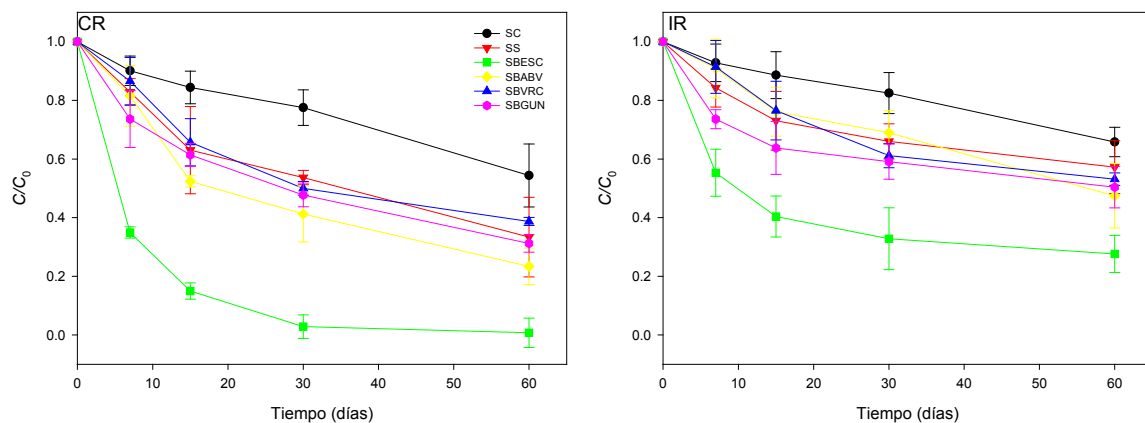


Figura 4.16: Evolución de los niveles residuales de herbicidas fenil ureicos durante la solarización del suelo.

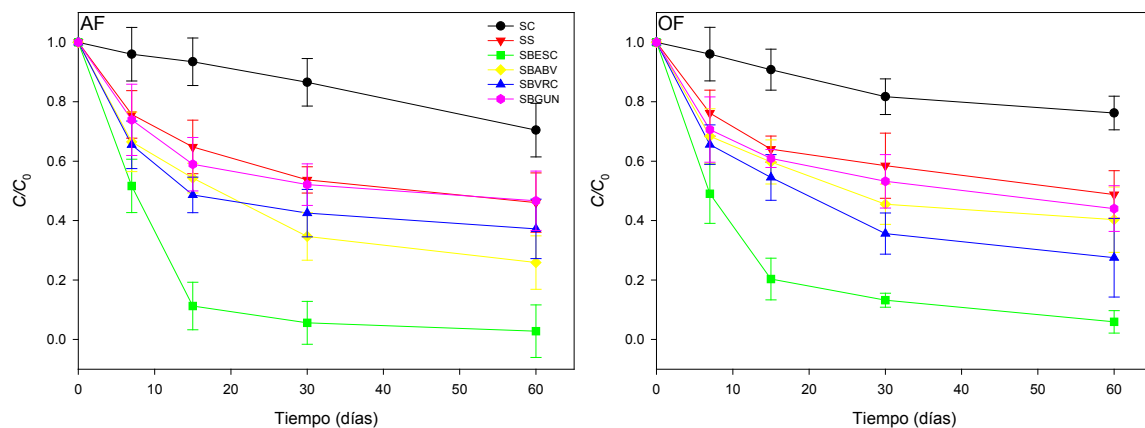


Figura 4.17: Evolución de los niveles residuales de difenil éter derivados durante la solarización del suelo.

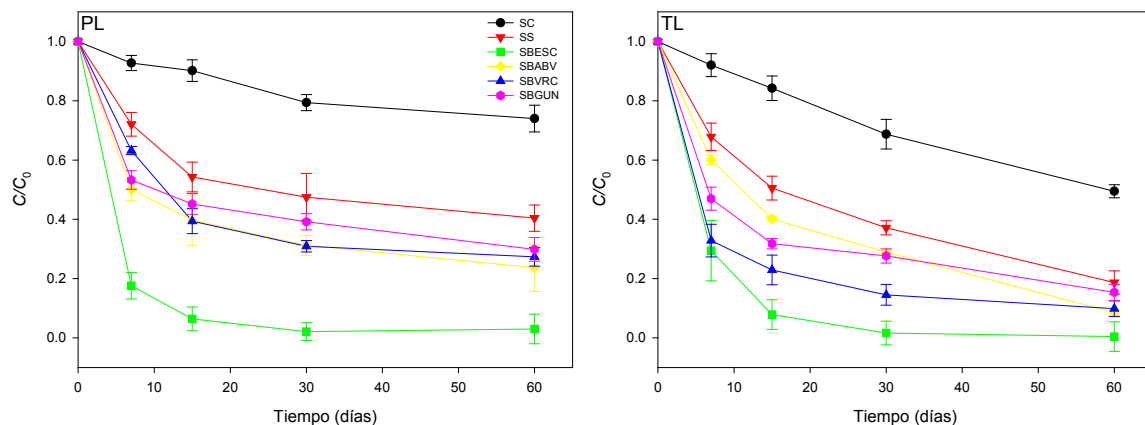


Figura 4.18: Evolución de los niveles residuales de herbicidas dinitroanilínicos durante la solarización del suelo.

De manera general, la mayor disipación se observa en el suelo enmendado con ESC, con excepción de TZ, para el que la velocidad fue mayor en SB + ABV. Por el contrario, la tasa más baja de degradación se produjo, en todos los casos, en SC, ya que la actividad microbiana, la elevada humedad y el incremento de la temperatura constituyen los principales factores responsables de la aceleración en la degradación de los herbicidas en suelos solarizados.

La evolución residual en suelos solarizados muestra una primera fase de desaparición durante los primeros 15 días seguida de una segunda, más lenta, hasta los 60 días. Por ello, se podría pensar que hay una fracción lábil de herbicida que se degrada principalmente por fotólisis, mientras otra queda ligada a los coloides del suelo (arcillas y MO) y no resulta degradable, especialmente en suelos enmendados con ESC y ABV. Por otra parte, la volatilización puede ser considerada como uno de los procesos más importantes en relación a la desaparición de los herbicidas en el suelo, especialmente cuando el nivel de humedad es alto. Para aquellos herbicidas con presión de vapor elevada, una fracción importante de ellos puede vaporizarse a la presión y temperatura que normalmente ocurren en el campo, lo cual se ve favorecido por las altas temperaturas alcanzadas. La cubierta plástica utilizada (PEAD) es permeable a gases y vapores orgánicos. Su permeabilidad está influenciada, en gran medida, por las condiciones medioambientales, aumentando aproximadamente dos veces al aumentar la temperatura 10 °C (Papiernik y Yates, 2002), lo cual es debido al proceso de difusión a través de la superficie del plástico (Rogers, 1995). Por lo tanto, aquellos herbicidas con elevada presión de vapor (TZ, TL y PL) podrían atravesar el plástico y pasar a la atmósfera en proporción mayor que los que tienen una presión de vapor más baja. Además, hay que considerar que la acción combinada de la luz y el oxígeno pueden promover la degradación del PE, originando una pérdida importante de sus propiedades mecánicas y reduciendo significativamente la vida media del mismo (Adelhafidil *et al.*, 2015).

Por otra parte, la actividad microbiana es mayor durante los primeros días, lo que conlleva una degradación más rápida. Transcurridos 15 días, la carga microbiana en los suelos solarizados decrece por efecto del número de horas acumuladas a elevada temperatura y la adsorción se incrementa. En consecuencia, la velocidad de degradación se reduce a partir de los 15 días.

De acuerdo con Fenoll *et al.* (2010), las velocidades de disipación OF, TL y PL fueron mayores en suelos solarizados y biosolarizados con una mezcla de estiércol de gallina y oveja en comparación al suelo control. En nuestro caso observamos un comportamiento similar para la mayoría de los compuestos estudiados, excepto para OF y PL, los cuales fueron degradados en mayor proporción en los suelos BS que en el SS. Algunos autores han demostrado una influencia significativa del PE sobre la disipación de TZ e IR in SS comparado con SC, donde se observa una rápida reducción de

los niveles residuales durante las dos primeras semanas, fundamentalmente para TZ (Navarro *et al.*, 2009). Otro estudio realizado, empleando vinaza de remolacha azucarera, indica que aumenta la velocidad de degradación de TZ y linurón en gran proporción con respecto al SC (Fenoll *et al.*, 2014c).

Los parámetros cinéticos calculados de acuerdo con el modelo de primer orden propuesto se muestran en la [Tabla 7MS \(Material Suplementario\)](#). El modelo propuesto genera valores del coeficiente de determinación (R) comprendidos entre 0,73 y 0,99 con errores de estimación menores de 0,8. El análisis de regresión (concentración de herbicida frente a tiempo) proporciona una información apropiada sobre la fiabilidad de la curva de degradación de cada herbicida. Los valores de R son superiores al umbral ($R \geq 0,7$) establecido por la OECD (OECD, 2002) y el grupo de trabajo FOCUS (Boesten *et al.*, 2006). Por lo tanto, el modelo empleado resulta satisfactorio, aunque quizás, un modelo bifásico, obtuviera mejores resultados debido a que se observa una fase de degradación rápida, seguida por otra bastante más lenta.

En la [Tabla 4.4](#) se puede observar la persistencia de los herbicidas en cada experimento de acuerdo con los tiempos de vida media obtenidos. Para ello, se ha utilizado la clasificación propuesta por Gavrilesco (2005), en la que cataloga a los plaguicidas como más o menos persistentes en función del $t_{1/2}$ (Alta, $t_{1/2} > 100$ días; Media, $t_{1/2} = 30 - 100$ días; Baja, $t_{1/2} < 30$ días).

Tabla 4.4: Clasificación de los herbicidas en función de su persistencia en el ensayo de solarización (A: Alta; M: Media; B: Baja).

Herbicida	Tratamiento					
	SC	SS	SBESC	SBABV	SBVRC	SBGUN
MZ	M	M	B	M	M	M
TZ	M	B	B	B	B	B
IR	A	M	M	M	M	M
CR	M	M	B	B	M	M
AF	A	M	B	M	M	M
OF	A	M	B	M	M	M
TL	M	B	B	B	B	B
PL	A	M	B	M	M	M

De acuerdo con los datos expuestos en la tabla anterior, todos los herbicidas presentan persistencia media, con excepción de IR, AF, OF y PL en el suelo control (Persistencia alta). Por el contrario, todos los herbicidas excepto IR muestran baja persistencia en el suelo enmendado con ESC. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se puede establecer el siguiente orden de persistencia (valor medio de los ocho herbicidas) en cada tratamiento:

$$\text{SBESC (17)} < \text{SBABV (33)} < \text{SBVRC (42)} < \text{SBGUN (48)} < \text{SS (52)} < \text{CS (98)}$$

Por otra parte, con respecto a la persistencia de cada herbicida (valor medio en los seis tratamientos), el orden es el siguiente:

$$TL (1,7) < TZ (2,0) < CR (3,0) < PL (4,5) < AF (5,2) < MZ (6,0) = OF (6,0) < IR (7,5)$$

donde los valores de 1 y 8 indican la menor y mayor persistencia, respectivamente.

Por último, el efecto de los diferentes tratamientos sobre la persistencia de los herbicidas se muestra en la [Tabla 8MS \(Material Suplementario\)](#), donde se pueden observar las diferencias significativas ($p < 0,05$) encontradas. Con la excepción de TZ, se encontraron marcadas diferencias entre el suelo enmendado con ESC y los otros ensayos, lo que confirma que la adición de estiércol reduce considerablemente la permanencia de los herbicidas estudiados en el suelo. Sin embargo, el uso de la solarización tiene la desventaja de que altera determinadas propiedades físico-químicas y biológicas del suelo ([Stapleton et al., 1985](#); [Scopa et al., 2009](#); [Yokoe et al., 2015](#); [Kanaan et al., 2018](#); [Díaz-López et al., 2019](#)).

Los resultados correspondientes al estudio de solarización y biosolarización del suelo han sido publicados en la revista *Archives of Agronomy and Soil Science*, Índice de Impacto 2,135 (Q2), incluida en *Agronomy* ([JCR 2019](#)).

ARCHIVES OF AGRONOMY AND SOIL SCIENCE
<https://doi.org/10.1080/03650340.2021.1914331>



Influence of solar heating on herbicide dissipation in polluted soils

Gabriel Pérez-Lucas, Manuel Gambín and Simón Navarro

Department of Agricultural Chemistry, Geology and Pedology, School of Chemistry, University of Murcia, Murcia, Spain

4.6 ELIMINACIÓN DE RESIDUOS MEDIANTE OZONIZACIÓN DEL SUELO

De acuerdo con el protocolo experimental expuesto en el apartado 3.10, en la [Figura 4.19](#) se muestra la evolución de los residuos con el tiempo durante el tratamiento de ozonización del suelo. Como se puede observar, se aprecia una degradación muy rápida de MZ, CR, IR, PL y TL, ya que, transcurridos 90 minutos desde el inicio, sus concentraciones están por debajo del límite de cuantificación (LOQ) del método analítico. Al final del tratamiento (1.300 min), sólo aparecen residuos de OF (11 %), TZ (7 %) y AF (2 %). En la [Tabla 4.5](#) se muestran los parámetros cinéticos obtenidos.

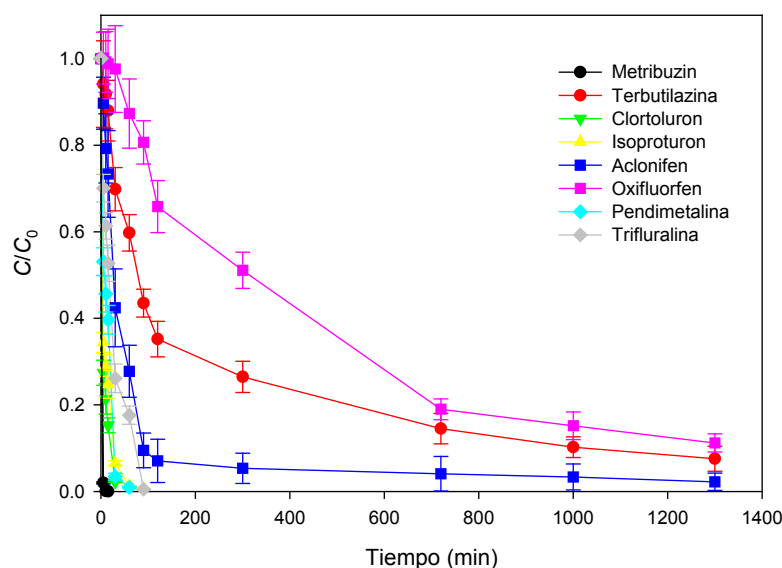


Figura 4.19: Evolución del contenido residual de los herbicidas en el suelo durante el tratamiento de ozonización.

Tabla 4.5: Parámetros cinéticos obtenidos de acuerdo con el modelo de primer orden a partir de los datos experimentales.

Herbicida	R	k (min^{-1})	$S_{y/x}$	$t_{1/2}$ (min)
MZ	0,9997***	0,7774	0,01	1
TZ	0,8812**	0,0058	0,20	120
CR	0,9056*	0,1511	0,20	5
IR	0,9166**	0,0951	0,18	7
AF	0,9505***	0,0240	0,13	29
OF	0,9858***	0,0020	0,07	347
TL	0,9509***	0,0922	0,16	8
PL	0,9645***	0,0460	0,15	15

* ($p < 0,05$); ** ($p < 0,01$); *** ($p < 0,001$); $S_{y/x}$: Error estándar de estimación.

De acuerdo con los datos obtenidos, se puede establecer el siguiente orden de degradación:

MZ > CR > IR > TL > PL > AF > TZ > OF

Las parejas de herbicidas fenil ureicos (CR e IR) y dinitroanilinas (PL y TL) se comportan de manera similar, mientras que sí existen diferencias ($p < 0,05$) en cuanto a la degradación de triazinas y difenil éter derivados. La principal diferencia entre MZ y TZ es que, el primero, es una triazina asimétrica y el segundo simétrica, aunque presentando sustituyentes similares. Por otra parte, OF tiene tres átomos de F, lo que, probablemente, hace que este compuesto sea más resistente a la degradación que AF. Determinados trabajos han puesto de manifiesto el efecto de la ozonización en la aceleración de la degradación de determinados plaguicidas en el suelo. Así, [Pierpoint et al. \(2003\)](#) demostraron que el uso de agua ozonizada acelera la degradación de TL en columnas de suelo e indicaron que el procedimiento es válido para contaminantes reactivos y con baja

solubilidad en agua. Otros autores han confirmado el efecto positivo de la combinación solarización/ozonización del suelo en la degradación de diferentes plaguicidas en comparación con el suelo control (Díaz-López *et al.*, 2020). Balawejder *et al.* (2016) también observaron un efecto positivo en la degradación de simazina (herbicida triazínico) en el suelo. Sin embargo, el uso de la ozonización tiene la desventaja de que puede alterar determinadas propiedades físico-químicas y biológicas del suelo (Díaz-López *et al.*, 2019).

4.7 ELIMINACIÓN DE RESIDUOS DE HERBICIDAS EN AGUAS

Para evaluar la desaparición de residuos en aguas se realizaron dos ensayos diferentes. Por una parte, se empleó la técnica de fotocátalisis solar heterogénea mediante empleo de materiales semiconductores (TiO_2 y ZnO) y un oxidante ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), utilizando la luz solar como fuente de energía. En este caso, se comparó la efectividad de la técnica en tres tipos de agua distintos: Desionizada, mineral y de lixiviación, de acuerdo con lo expuesto en el apartado 3.10, al objeto de evaluar la influencia de los componentes de la matriz en el proceso. Por otra, se empleó la técnica de cavitación acústica mediante empleo de O_3 y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, utilizando para ello, un fotorreactor de laboratorio equipado con lámpara de Hg. En ambos casos, se estudiaron los herbicidas con potencial de lixiviación elevado (MZ, TZ, CR e IR).

4.7.1 Eliminación de residuos en las aguas seleccionadas mediante fotocátalisis solar heterogénea.

De acuerdo con la metodología expuesta en el apartado 3.11.1, en las Tablas 4.6-4.9 se muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo cinético empleado.

Tabla 4.6: Parámetros cinéticos para MZ utilizando FH en agua desionizada (AD), mineral (AM) y de lixiviación (AL).

Tratamiento	Agua	Parámetros cinético				
		R^2	$\ln C_0/C$	k (min^{-1})	$S_{Y/X}$	$t_{1/2}$ (min)
Fotolisis	AD	0,9742***	0,0532	0,0082	0,12	85
	AM	0,9922***	-0,0081	0,0074	0,05	94
	AL	0,9854***	-0,0038	0,0038	0,03	182
$\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	AD	0,9518**	0,5540	0,2213	0,61	3
	AM	0,9633***	-0,0704	0,0078	0,10	89
	AL	0,9325***	0,2368	0,0090	0,15	77
$\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	AD	0,9721***	-0,0859	0,0173	0,20	40
	AM	0,9617***	0,2208	0,0092	0,20	75
	AL	0,9674***	-0,0859	0,0173	0,20	40

** ($p < 0,01$); *** ($p < 0,001$); $S_{Y/X}$: Error estándar de estimación $t_{1/2}$: Tiempo de vida media

Tabla 4.7: Parámetros cinéticos para TZ utilizando FH en agua desionizada (AD), mineral (AM) y de lixiviación (AL).

Tratamiento	Agua	Parámetros cinético				
		R ²	lnC ₀ /C	k (min ⁻¹)	S _{v/x}	t _½ (min)
Fotolisis	AD	0,9742***	0,0269	0,0018	0,01	385
	AM	0,9770***	0,0267	0,0017	0,02	408
	AL	0,9665***	0,0400	0,0010	0,05	693
ZnO/Na ₂ S ₂ O ₈	AD	0,9268**	0,4239	0,0365	0,36	19
	AM	0,9521***	0,0171	0,0043	0,07	161
	AL	0,9286**	0,0808	0,0041	0,06	169
TiO ₂ /Na ₂ S ₂ O ₈	AD	0,9656***	0,0213	0,0094	0,06	73
	AM	0,8868***	0,0342	0,0035	0,02	198
	AL	0,9665***	0,0400	0,0039	0,05	178

** ($p < 0,01$); *** ($p < 0,001$); S_{v/x}: Error estándar de estimación t_½: Tiempo de vida media

Tabla 4.8: Parámetros cinéticos para CR utilizando FH en agua desionizada (AD), mineral (AM) y de lixiviación (AL).

Tratamiento	Agua	Parámetros cinético				
		R ²	lnC ₀ /C	k (min ⁻¹)	S _{v/x}	t _½ (min)
Fotolisis	AD	0,9694***	0,0107	0,010	0,01	69
	AM	0,9902***	-0,0110	0,0028	0,02	248
	AL	0,9633***	0,0281	0,0022	0,03	315
ZnO/Na ₂ S ₂ O ₈	AD	0,9009**	1,0273	0,0861	0,80	8
	AM	0,9957***	0,0032	0,0034	0,01	204
	AL	0,9817***	0,0489	0,0088	0,08	79
TiO ₂ /Na ₂ S ₂ O ₈	AD	0,8859**	-0,1841	0,0335	0,75	21
	AM	0,9788***	0,0356	0,0042	0,04	165
	AL	0,8850***	0,1805	0,0109	0,25	64

** ($p < 0,01$); *** ($p < 0,001$); S_{v/x}: Error estándar de estimación t_½: Tiempo de vida media

Tabla 4.9: Parámetros cinéticos para IR utilizando FH en agua desionizada (AD), mineral (AM) y de lixiviación (AL).

Tratamiento	Agua	Parámetros cinético				
		R ²	lnC ₀ /C	k	S _{v/x}	t _½
Fotolisis	AD	0,9648***	0,0390	0,0047	0,06	147
	AM	0,9507***	-0,0010	0,0076	0,11	91
	AL	0,9965***	-0,0630	0,0015	0,01	462
ZnO/Na ₂ S ₂ O ₈	AD	0,9322***	0,9490	0,0630	0,62	11
	AM	0,9872***	-0,0464	0,0059	0,04	117
	AL	0,9678***	0,1203	0,0067	0,08	103
TiO ₂ /Na ₂ S ₂ O ₈	AD	0,9519***	0,2947	0,0326	0,26	21
	AM	0,9903***	-0,0074	0,0060	0,03	116
	AL	0,9684***	0,1285	0,0225	0,14	31

** ($p < 0,01$); *** ($p < 0,001$); S_{v/x}: Error estándar de estimación t_½: Tiempo de vida media

En función de los resultados expuestos, podemos afirmar que la degradación de los herbicidas en los distintos tipos de agua se ajusta a una curva exponencial según el modelo de primer orden, con valores de R oscilando entre 0,89 y 0,99 y con un error estándar de estimación (S_{v/x}) menor que

0,8 en el caso más desfavorable. Los resultados indican que la adición de ambos materiales semiconductores (TiO_2 y ZnO) aumentan la degradación de los herbicidas, aunque en proporciones diferentes. La efectividad de ambos fotocatalizadores fue similar, ya que, los tiempos de vida media calculados fueron 85 y 87 minutos para TiO_2 y ZnO , respectivamente, mientras que en el experimento fotolítico (sin fotocatalizador) el valor del $t_{1/2}$ fue notablemente superior (265 min). El orden de degradación fue el siguiente:

$$\text{MZ} > \text{CR} \approx \text{IR} > \text{TZ}$$

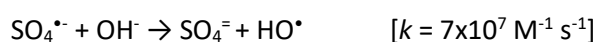
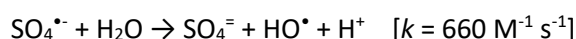
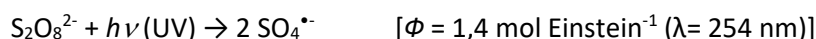
lo que coincide con los resultados encontrados en el ensayo de ozonización en el suelo. En todos los casos, la mayor degradación fue observada en AD, lo que indica que la presencia de sales y MO en disolución reduce considerablemente la efectividad del tratamiento. La persistencia media, establecida en función del $t_{1/2}$ sigue el siguiente orden:

$$\text{AL (199 min)} > \text{AM (164 min)} > \text{AD (74 min)}$$

En los procesos fotocatalíticos, la masa de fotocatalizador es un parámetro importante que puede afectar la velocidad de degradación de los plaguicidas. Aunque la velocidad de reacción es directamente proporcional a la masa empleada, por encima de cierto valor (la cantidad máxima de catalizador en la que todas las partículas están totalmente iluminadas), la velocidad de reacción se estabiliza y se vuelve independiente de la concentración del catalizador (Herrmann, 2005), produciéndose un efecto pantalla. Según experimentos previos, en nuestro caso utilizamos 250 mg L^{-1} de TiO_2 y ZnO como concentración óptima para evitar el citado efecto. Por otro lado, la carga superficial del fotocatalizador y la ionización (pK_a) de los herbicidas pueden verse fuertemente afectadas por el pH de la disolución (Ahmed *et al.*, 2011). MZ y TZ tienen un $\text{pK}_a = 1,3$ y $1,9$, respectivamente. Por lo tanto, a un pH por encima de este valor, ambos herbicidas tendrían carga negativa mientras que CR e IR no se disocian en disolución. En los sistemas iluminados, la mayor tasa de degradación se produce a pH 6-7, que está cerca del punto de carga cero (PCC, pH al que la superficie del catalizador no tiene carga) del TiO_2 , el cual depende de su estructura cristalográfica (anatasa vs rutilo). Los PCCs para TiO_2 y ZnO son 6,2 y 9, respectivamente (Kosmulski, 2018). Por debajo o por encima de estos valores, la superficie del catalizador estará cargada positiva o negativamente, respectivamente. Los huecos positivos (h^+) se consideran los principales responsables de la oxidación a pH bajo, mientras que los radicales hidroxilo (HO^\bullet) son la especie predominante a niveles de pH neutros o altos (Shifu y Gengyu, 2005).

Por otra parte, la adición de un aceptor de electrones como $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a una suspensión catalítica normalmente acelera la fotodegradación de los plaguicidas. En nuestro caso utilizamos 200 mg L^{-1}

de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como concentración óptima. El persulfato evita la recombinación que ocurre cuando un e^-_{BC} , después de unos pocos μs queda libre, pierde su energía y se recombina con un h^+_{BV} . Además, el $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ puede ser activado por luz UV originando el radical anión sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), un oxidante muy potente ($E_0 = 2,6 \text{ V vs. ENH}$) con un potencial redox similar al de los HO^\bullet ($E_0 = 2,7 \text{ V vs. ENH}$) y superior al de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($E_0 = 2,1 \text{ V vs. ENH}$) (Matzek y Carter 2016). El persulfato produce $\text{SO}_4^{\bullet-}$ al romper el enlace O-O resultante de la absorción de luz UV y HO^\bullet de acuerdo con las siguientes reacciones (Matzek y Carter, 2016; Rodríguez-Chueca et al., 2019):

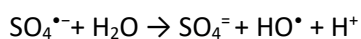
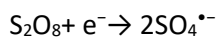
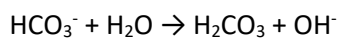


La reactividad de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ no depende del pH, lo cual es una ventaja. $\text{SO}_4^{\bullet-}$ reacciona con H_2O a todos los pHs generando HO^\bullet . En condiciones básicas y ácidas, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y HO^\bullet son, respectivamente, las especies predominantes (Matzek y Carter, 2016). Vela et al. (2019) demostraron recientemente la efectividad del $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en la degradación de plaguicidas en aguas residuales de origen agrícola.

4.7.1.1 Efecto de sustancias interferentes en el proceso fotocatalítico

La eliminación de plaguicidas en agua depende en gran manera de la composición de la matriz a tratar, ya que puede tener un efecto nulo, inhibitorio o beneficioso en el proceso. (Ribeiro et al. 2019). Concretamente, el agua de lixiviación contiene componentes orgánicos de tipo húmico (ácidos húmicos y fúlvicos) y no húmico (carbohidratos, proteínas, etc) así como iones diversos (nitrato, nitrito, cloruro, sulfato, carbonato, bicarbonato y otros) en disolución, los cuales pueden reaccionar con los HO^\bullet , compitiendo con los plaguicidas por la oxidación o bien, generando nuevos radicales, aunque con menor poder de oxidación (Ahmed et al. 2011). Los principales secuestradores (*scavengers*) de HO^\bullet (sustancias capaces de reaccionar con los radicales eliminando su efecto en la degradación de plaguicidas) en aguas naturales incluyen a la materia orgánica natural (MON), bromuros y carbonatos/bicarbonatos (Uyguner-Demirel et al. 2017; Ribeiro et al. 2019). El efecto de inhibición causado por las sustancias disueltas en la matriz incluye también la absorción de luz UV, debilitando la efectividad del proceso. De manera contraria, tanto las especies orgánicas como las inorgánicas en disolución, pueden dar lugar a la generación de especies reactivas oxigenadas por efecto de la radiación UV, provocando un proceso fotolítico indirecto al actuar como fotosensibilizadores (Wang et al. 2017).

En nuestro caso, no se observaron diferencias significativas ($p < 0,05$) en el contenido aniónico durante el fotoperiodo estudiado, excepto para CO_3^{2-} y HCO_3^- , cuya concentración disminuye debido a su conversión en CO_2 , y para SO_4^{2-} , que aumenta de acuerdo con las siguientes reacciones:



En el caso del AL, se observó un ligero aumento en la conductividad (de 1,04 a 1,24 dS m^{-1}) debido al aumento en la concentración de SO_4^{2-} (de 251 a 346 mg L^{-1}).

De acuerdo con [Ahmed et al. \(2011\)](#), tanto la MO como determinados cationes y aniones pueden afectar la velocidad de fotodegradación de los plaguicidas debido a la adsorción sobre la superficie del catalizador dependiendo del pH, ya que éste influye de manera decisiva en la carga superficial y en las reacciones de intercambio con los HO^{\bullet} . Si los iones presentes en disolución actúan como secuestradores de los HO^{\bullet} generados, el potencial de oxidación disminuye. De acuerdo con [Lagunas-Allué et al. \(2010\)](#), la fotodegradación de boscalid se ve influenciada por la presencia de diferentes cationes ($\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$), sugiriendo que el efecto inhibitorio aumenta, aunque levemente, con la carga y el tamaño del catión. Los mismos autores no observaron diferencias significativas en la degradación del fungicida por efecto de Cl^- , SO_4^{2-} y NO_3^- , mientras que la presencia de CO_3^{2-} disminuye considerablemente la efectividad del proceso debido al secuestro de HO^{\bullet} . Tanto CO_3^{2-} como HCO_3^- son capaces de secuestrar los HO^{\bullet} generados dando lugar al radical $\text{CO}_3^{\bullet -}$ ([Minella et al., 2011](#)):



Para otros plaguicidas, como flubendiamida, con excepción de NO_3^- , se ha observado un cierto efecto inhibitorio de determinados aniones ($\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$) ([Fenoll et al., 2015b](#)). [Mahmoodi et al. \(2007\)](#) estudiaron el efecto de algunos aniones sobre la degradación de diazinón e imidacloprid, observando que el efecto inhibitorio sigue el siguiente orden: $\text{SO}_4^{2-} < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^-$. Sin embargo, [Mijin et al. \(2009\)](#) evaluaron el efecto de diferentes sales en la degradación fotocatalítica de metamitron, observando en este caso, el siguiente orden de inhibición: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. En función de la composición iónica del agua, el secuestro de HO^{\bullet} por diversos aniones, puede originar los correspondientes radicales, tales como $\text{SO}_4^{\bullet -}$ ($E_0 = 2,4 \text{ V}$), ClOH^{\bullet} ($E_0 = 1,9 \text{ V}$), Cl^{\bullet} ($E_0 = 2,4 \text{ V}$), $\text{Cl}_2^{\bullet -}$ (E_0

= 2,1 V), $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ($E_0 = 1,6$ V), NO^{\bullet} ($E_0 = -0,1$ V) y/o NO_2^{\bullet} ($E_0 = 1,0$ V), todos ellos con menor poder de oxidación que HO^{\bullet} ($E_0 = 2,7$ V) (Ahmed *et al.* 2011; Armstrong *et al.*, 2015; Ribeiro *et al.* 2019).

Por otra parte, tal y como se puede observar en las Tablas 4.6-4.9 y en la Figura 11MS (Material Suplementario), la descomposición de los herbicidas ocurre de manera mucho más rápida en AD que en AM y AL, sobre todo que, en esta última, debido al contenido en COD (55 mg L^{-1}). Durante el transcurso del experimento no se observaron diferencias significativas ($p < 0,05$) en el contenido de COD, debido a la complejidad del material húmico en disolución. Otros autores han obtenido resultados similares al trabajar con imazatepir, indicando que la velocidad de degradación del herbicida disminuye conforme aumenta el contenido de COD (Espy *et al.*, 2011). Sin embargo, el efecto del COD no está claro y en la bibliografía científica se han publicado efectos contradictorios (Mostofa *et al.*, 2013; Tung *et al.*, 2019). EL COD puede actuar como filtro, secuestrador de radicales y/o precursor de especies reactivas. En su composición, se incluyen tanto compuestos hidrofóbicos (sustancias húmicas) como hidrofílicos (sustancias no húmicas). La fracción no húmica está formada principalmente por compuestos alifáticos (ácidos orgánicos y sustancias de bajo peso molecular), la cual es sensible al ataque de los microorganismos (Lee, 2005), mientras que, en la húmica, predominan los compuestos aromáticos tales como ácidos húmicos (insolubles a $\text{pH} < 2$), ácidos fúlvicos (solubles en condiciones ácidas y alcalinas) y humina (insoluble).

El COD puede absorber luz y producir intermedios de reacción, al actuar como grupo cromóforo, influenciando de esta manera la conversión fotoquímica directa o indirecta al generar especies reactivas oxigenadas tales como el oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) y el anión superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (Kohantorabi *et al.*, 2019). De manera contraria, las sustancias húmicas pueden hacer decrecer la velocidad de degradación debido al efecto filtro (*quenching*) que originan. Por otra parte, los ácidos húmicos pueden quedar retenidos sobre la superficie del TiO_2 , compitiendo por los lugares de adsorción con los herbicidas (Ren *et al.*, 2018). Chen *et al.* (2010) estudiaron el efecto de los ácidos húmicos como posible fotosensibilizador en la degradación fotocatalítica de dimetoato, observando que, tras una hora de irradiación, la mineralización se incrementó del 64 % al 79 % hasta una concentración de 5 mg L^{-1} de ácidos húmicos, aunque a valores superiores, la eficacia fotocatalítica decrece por la reducción en la transmitancia de la disolución y la competición por los sitios activos sobre la superficie del catalizador. Por otra parte, Lazau *et al.*, (2011) describieron que el TiO_2 presenta una gran afinidad por los ácidos húmicos, especialmente a bajos valores de pH , por lo que un incremento del mismo podría disminuir su capacidad de adsorción, erradicando así o al menos disminuyendo, el efecto inhibitorio del COD en el proceso fotocatalítico. Además, conforme avanza el proceso fotocatalítico se van generando $\text{O}_2^{\bullet-}$ sobre la superficie del catalizador por efecto del O_2

presente. Este anión puede reaccionar con los herbicidas favoreciendo su degradación. Así, [Ren et al., \(2018\)](#), demostraron que la adición de O₂ puede paliar de manera significativa el efecto inhibitorio ocasionado por los ácidos húmicos al incrementar la velocidad de degradación de las fracciones de elevado peso molecular, mientras que la modificación (aumento) del pH no muestra una mejora significativa.

Los resultados correspondientes al estudio de solarización y biosolarización del suelo han sido publicados en la revista *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, Índice de Impacto 1,657 (Q3), incluida en Environmental Sciences (JCR 2019).

Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology
<https://doi.org/10.1007/s00128-021-03158-y>



Removal Kinetics of Four Leacher Herbicides Through Solar Heterogeneous Photocatalysis as Influenced by Water Matrix Components

Manuel Gambín¹ · Gabriel Pérez-Lucas¹ · Simón Navarro¹

Received: 10 November 2020 / Accepted: 15 February 2021

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2021

4.7.2 Eliminación de residuos en agua mediante cavitación acústica

La cavitación acústica (CAC) es originada cuando una onda de presión, de alta frecuencia (ultrasónica) y alta amplitud, es transmitida al interior de un líquido. Como punto de nucleación se utiliza una burbuja de vapor previamente creada mediante calentamiento de un alambre por el que se hace pasar una corriente eléctrica. La variación de presión inducida por las ondas de sonido en el agua da lugar a que la burbuja se expanda cuando la presión es negativa y se contraiga cuando la es positiva hasta colapsar ([Yasui, 2018](#)). Entre las principales aplicaciones de esta técnica cabe destacar su empleo en reacciones transferencia de calor, limpieza de superficies, industria alimentaria, captación de energía y/o tratamiento de aguas. Concretamente, en este último campo, se ha utilizado para mejorar la biodegradabilidad de las aguas y la digestión anaerobia mediante disgregación del lodo, así como en la eliminación de contaminantes emergentes y la desinfección de aguas depuradas para su reutilización ([Gagol et al., 2018ab](#)).

En la [Figura 4.20](#) se muestran los resultados obtenidos en el experimento realizado con cavitación acústica según lo especificado en el apartado 3.11.2.

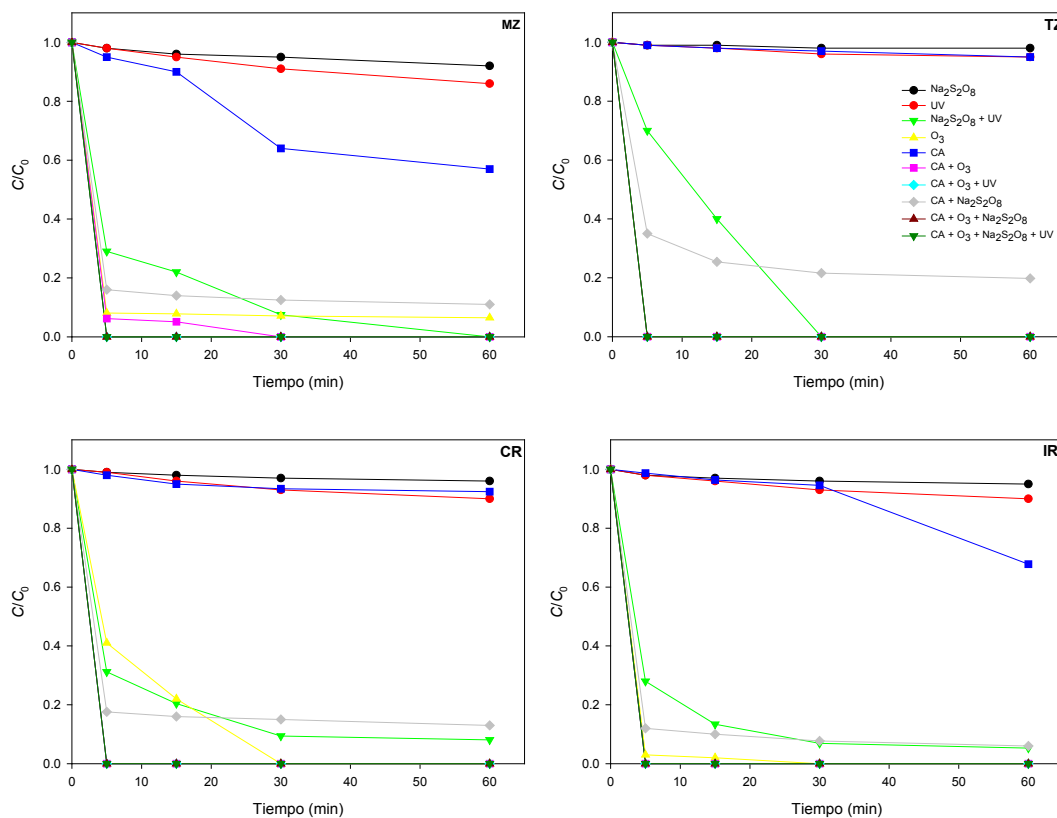


Figura 4.20: Efecto del proceso de cavitación acústica con empleo de oxidantes y luz UV en la degradación de MZ, TZ, CR y IR en agua desionizada.

Tal y como se desprende del estudio de la figura anterior, el empleo de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y luz UV, de manera independiente, no resulta eficaz en la degradación de los herbicidas estudiados, lo que mejora considerablemente al activar el oxidante con luz UV ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{UV}$). Por otra parte, el empleo de O_3 consigue una rápida degradación de los herbicidas. Con respecto al proceso de cavitación, su empleo no resulta efectivo, aunque, al cabo de 60 minutos, se observa un cierto descenso en las concentraciones de MZ e IR. Por el contrario, al utilizar la cavitación en combinación con oxidantes y luz, la degradación aumenta de manera drástica, ya que no aparecen residuos al cabo de cinco minutos de iniciado el experimento, sobre todo al combinar CAC/ O_3 /UV, debido al efecto sinérgico de la combinación de CAC + O_3 + UV y sobre todo al potencial oxidante del O_3 .

5. CONCLUSIONS

According to the proposed objectives and based on the results obtained in this Report, the following conclusions can be drawn:

□ **Analytical methodology.**

- LLE-HPLC-DAD/SLE-HPLC-DAD technology, used to determinate the herbicides under study, allows their correct identification and quantification in a reliable, fast, and reasonable effort. The validation parameters obtained (selectivity, linearity, accuracy, precision and limits of detection and quantification) support their use to achieve their correct determination in the matrices tested.

□ **Herbicides behaviour in amended and non-amended soils.**

- In general, the addition of composted organic waste significantly ($p < 0.05$) increases the adsorption of herbicides in the soil, especially when adding Agro-forestry waste and sheep manures, except for triazine herbicides (metribuzin and terbuthylazine).
- The addition of Agro-industrial waste to the soil significantly ($p < 0.05$) reduces the half-life times ($t_{1/2}$) of the herbicides in the soil compared to those obtained in the control soil. When the soil is amended with Agro-forestry waste, a decrease in the persistence of metribuzin, aclonifen, trifluralin and pendimethalin is observed, while in the soil with sheep manures, only the persistence of aclonifen decreases.

- There are no cases where residues of aclonifen, oxyfluorfen, pendimethalin and trifluralin were detected in the leachates, most probably due to the low solubility of the compounds and their high K_{OC} compared to the other herbicides studied. In the leachates from the control soil test, 93% (metribuzin), 90% (chlortoluron), 83% (isoproturon) and 64% (terbuthylazine) of the initial mass added to each column were recovered. In amended soils, the percentages of chlortoluron, Isoproturon and terbuthylazine recovered from the leachates decreased significantly ($p < 0.05$) due to the increase in adsorption. In contrast, in the case of metribuzin, no effects is observed due to the addition of organic matter and its high solubility in water and low K_{OC} value.
 - In general, we can state that all the calculated leaching indices give a medium-high leaching potential for the four herbicides detected in the leachates, except for terbuthylazine, which presents medium potential in Relative Leaching Potential Index (RLPI) and in Experimental Leaching Index (ELI).
- ***Effect of soil heating techniques (solarization and biosolarization) on the degradation of herbicides.***
- In general, the highest dissipation is observed in the soil amended with goat manure, except for terbuthylazine, for which the speed was higher in bio-solarized soil + green manure. On the contrary, the lowest rate of degradation occurred, in all cases, in the control soil, due to microbial activity, the high humidity and the increase in temperature, they are the main factors responsible for the accelerated degradation of herbicide in solarized soils.
 - The residual evolution in solarized soils shows a first phase of disappearance during the first 15 days followed by a second, slower, phase up to 60 days. Therefore, it could be thought that there is a labile fraction of herbicide that is mainly degraded by photolysis, while another fraction remains bound to soil colloids (clays and organic matter) and is not degradable, especially in soils amended with goat manure and green manure. All herbicides show a medium persistence, except for isoproturon, aclonifenen, oxyfluorfen and pendimethalin in the control soil (high persistence). In contrast, all herbicides except isoproturon show low persistence in amended soil with goat manure.

□ **Removal of herbicide residues by soil ozonation.**

- The degradation of metribuzin, chlortoluron, isoproturon, pendimethalin and terbuthylazine is very fast, since, after 90 min from the start, their concentrations are below the limit of quantification (LOQ) of the analytical method. At the end of the treatment (1,300 min), only oxyfluorfen, terbuthylazine and aclonifen residues appear, but in percentages below 10 %.

□ **Elimination of herbicide residues in water.**

- The results indicate that the addition of semiconductor materials (TiO_2 and ZnO) in combination with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and sunlight increases the degradation of herbicides, although in different proportions. The effectiveness of both photocatalysts was similar, since the calculated half-life times were 85 and 87 min for TiO_2 and ZnO , respectively, while in the photolytic experiment (without photocatalyst) the value of $t_{1/2}$ was significantly higher (265 min).
- The removal of pesticides in water is highly dependent on the composition of the matrix to be treated. Herbicide decomposition occurs much faster in deionized water than in mineral water and leachate water, especially in the latter, due to the dissolved organic carbon contented (55 mg L^{-1}). During the experiment, there is no significant differences ($p < 0.05$) in the dissolved organic carbon content, due to the complexity of the humic material in solution. There were also no significant differences ($p < 0.05$) in the anionic content during the photoperiod studied, except for CO_3^- and HCO_3^- , which decreased in concentration, and for $\text{SO}_4^{=}$, which increased.
- The use of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and UV light, independently, is not effective in the degradation of the herbicides studied, which improves considerably when activating the oxidant with UV light ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{UV}$). On the other hand, the use of O_3 achieves a faster degradation of herbicides.
- Regarding the cavitation process, its use is not effective. On the contrary, when using acoustic cavitation, in combination with oxidants and light, degradation increases dramatically, as no herbicide residues appear within five min after starting the experiment, especially when combining with O_3 and UV.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Adelhafidil, A., Babaghayou, M., Chabira, S.F., Sebaa, M. 2015. Impact of solar radiation effects on the physicochemical properties of polyethylene (PE) plastic film. *Procedia Soc. Behav. Sci.* 195, 2210-2217. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2015.09.002>
- Aharonson, N., Katan, J. 1991. Pesticide behavior in solarized and disinfested soils. In: Katan, J. DeVay, E. (Eds.). *Soil Solarization*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 131-138
- Aharonson, N., Rubin, B., Katan, J., Benjamin, A. 1983. Effect of methyl bromide or solar heating treatments on the persistence of pesticides in the soil. In: Greenhalgh, R., Drescher, N. (Eds.). *Pesticide Chemistry: Human Welfare and the Environment*. Elsevier Ltd., Amsterdam, pp. 189-194
- Ahmed, S., Rasul, M.G., Brown, R., Hashib, M.A. 2011. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *J. Environ. Manag.* 92, 311-330. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.08.028>
- Ahmed, S.N., Haider, W., 2018. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. *Nanotechnol.* 29, e342001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac6ea>
- Alexander, M. 1994. *Biodegradation and bioremediation*. Academic Press. San Diego, CA

- Al-Ghouti, M.A., Al-Kaabi, M.A., Ashfaq, M.Y., Da'na, D.A. 2019. Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. *J. Water Process. Eng.* 28, 222-239. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.02.001>
- Aliste, M., Garrido, I., Flores, P., Hellín, P., Vela, N., Navarro, S., Fenoll, J. 2020b. Reclamation of agro-wastewater polluted with thirteen pesticides by solar photocatalysis to reuse in irrigation of greenhouse lettuce grown. *J. Environ. Manag.* 266, e110565. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110565>
- Alister, C., Araya, M., Kogan, M. 2011. Effects of physicochemical soil properties of five agricultural soils on herbicide soil adsorption and leaching. *Cienc. Invest. Agrar.* 38, 243-251. <https://doi.org/10.4067/s0718-16202011000200010>
- Allison, F.E., 1965. Soil nitrogen. Bartholomew, W.V., Clarck, F.E. (Eds). *Agronomy* 10, 573-606.
- Álvarez-Martín, A., Rodríguez-Cruz, M.S., Andrades, M.S., Sánchez-Martín, M.J. 2016. Application of a biosorbent to soil: a useful method for controlling water pollution by pesticides. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 9192-9203. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-6132-4>
- Anzalone, A. 2008. Herbicidas: Modos y mecanismos de acción en plantas. Fondo Editorial de la Universidad Centroccidental "Lisandro Alvarado". Caracas, Venezuela.
- Aon, M.A, Colaneri, A.C, 2001. Temporal and spatial evolution of enzymatic activities and physicochemical properties in an agricultural soil. *App. Soil Ecol.* 18, 225-270. [https://doi.org/10.1016/s0929-1393\(01\)00161-5](https://doi.org/10.1016/s0929-1393(01)00161-5)
- Aoudj, S., Drouiche, N., Khelifa, A., 2019. Emerging contaminants remediation by heterogeneous photocatalysis. In: Mishra, A.K., Anawar, H.M.D., Drouiche, N. (Eds.). *Emerging and nanomaterial contaminants in wastewater*. Elsevier, Amsterdam, pp. 245-275. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814673-6.00009-7>
- Armstrong, D.A., Huie, R.E., Koppenol, W.H., Lymar, S.V., Merenyi, G., Neta, P., Ruscic, B., Stanbury, D.M., Steenken, S., Wardman, P., 2015. Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: inorganic radicals (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87, 1139-1150. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-0502>
- Arroyave, S., Milena, S., Correa, F.J. 2009. Análisis de la contaminación del suelo: Revisión de la normativa y posibilidades de la regulación económica. *Semestre Económico*. Vol. 12, núm. 23, pp. 13-34 Universidad de Medellín, Colombia. <http://www.scielo.org.co/pdf/seec/v12n23/v12n23a2.pdf>

- Augugliaro, V., Palmisano, G., Palmisano, L., Soria, J. 2019. Heterogeneous photocatalysis and catalysis: An overview of their distinctive features. In: Marci, G., Palmisano, L. (Eds.). *Heterogeneous photocatalysis*. Elsevier, Amsterdam. pp. 1-24. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64015-4.00001-8>
- Avidov, E., Aharonson, N., Katan, J., Rubin, B., Yarden, O. 1985. Persistence of terbutryn and atrazine in soil as affected by soil disinfestation and fungicides. *Weed Sci.* 33, 457-461. <https://doi.org/10.1017/S0043174500082655>
- Balawejder, M., Józefczyk, R., Antos, P., Pieniżek, M. 2016. A method for remediation of soil contaminated with simazine. *Arch. Environ. Prot.* 42, 41-46. <https://doi.org/10.1515/aep-2016-0024>
- Balderacchi, M., Benoit, P.; Cambier, P., Eklo, OM., Gargini, A., Gemitzi, A., Gurel, M., Klove, B., Nakic, Z., Preda, E., Ruzicic, S., Wachniew, P., Trevisan, M. 2013. Groundwater pollution and quality monitoring approaches at the European level. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 43, 323-408. <https://doi.org/10.1080/10643389.2011.604259>
- Bastida, F., Moreno, J.L., García, C., Hernández, T. 2006. Microbiological activity in a soil 15 years after its revegetation. *Soil Biol. Biochem.* 38, 2503-2507. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2006.02.022>
- Bastida, F., Kandeler, E., Moreno, J.L., Ros, M., García, C., Hernández, T. 2008a. Application of fresh and composted organic wastes modifies structure, size and activity of soil microbial community under semiarid climate. *Appl. Soil Ecol.* 40, 318-329. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2008.05.007>
- Bastida, F., Zsolnay, A., Hernández, T., García, C., 2008b. Past, present and future of soil quality indices a biological perspective. *Geoderma* 147, 159-171. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.08.007>
- Batjes, N.H. 2004. Soil carbon stocks and projected changes according to land use and management: a case study for Kenya. *Soil Use Manag.* 20, 350-356. <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2004.tb00380.x>
- Bautista, A., Aaron, J.J., Mahedero, M.C., de la Peña, A.M. 1999. Usefulness of micellar media for the quantitative analysis of phenylurea herbicides in water by photochemically-induced fluorescence. *Analysis* 27, 857-863. <https://doi.org/10.1051/analysis:1999154>

- Bautista, A., Etchevers, J., del Castillo, R.F., Gutiérrez, C. 2004. La calidad del suelo y sus indicadores. *Ecosistemas* 13, 90-97. <https://doi.org/10.7818/ECOS.572>
- Bear, J., Cheng, A.H.D. 2010. Groundwater Motion. In: *Modeling Groundwater Flow and Contaminant Transport*. pp. 109-152. Springer. Dordrecht, Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6682-5_4
- Bell, M.J., Moody, P.W., Connolly, R.D. Bridge, B. J. 1998. The role of active fractions of soil organic matter in physical and chemical fertility of Ferrosols. *Aust. J. Soil Res.* 36, 809-819. <https://doi.org/10.1071/S98020>
- Belver, C., Bedia, J., Gómez-Avilés, A., Peñas-Garzón, M., Rodríguez, J. J. 2019. Semiconductor photocatalysis for water purification. In: Thomas, S., Pasquini, D., Leu, S-Y., Gopakumar, D. (Eds). *Nanoscale Materials in Water Purification*. Elsevier, Amsterdam. pp 581-651. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00028-8>
- Berner, R.A., Lasaga, A.C., Garrels, R.M. 1983. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *Am. J. Sci.* 283, 941-683. <https://doi.org/10.2475/ajs.283.7.641>
- Bird, L. 2018. Editorial. *J. Bus. Contin. Emer. Plan.* 12, 4-5
- BOE. 2005. Real Decreto del 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. <https://www.boe.es/buscar/pdf/2005/BOE-A-2005-895-consolidado.pdf>
- BOE. 2012. Real Decreto 1311/2012, de 14 de septiembre, se establece el marco de actuación para conseguir un uso sostenible de los productos fitosanitarios. <https://www.boe.es/boe/dias/2012/09/15/pdfs/BOE-A-2012-11605.pdf>
- Boesten, J.J.T.I, Aden, K., Beigel, C., Beulke, S., Dust, M., Dyson, J.S., Fomsgaard, I.S., Jones, R.L., Karlsson, S., van der Linden, A.M.A., Richter, O., Magrans, J.O., Soulas, G. 2006. Guidance Document on Estimating Persistence and Degradation Kinetics From Environmental Fate Studies on Pesticides in EU Registration Report of the FOCUS Work Group on Degradation Kinetics. EC Document Reference Sanco/10058/2005 version 2.0.
- Bolognesi, C., Merlo, F.D. 2011. Pesticides: Human Health Effects. *Encyclopedia of Environmental Health*. pp. 438-453. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-444-52272-6.00592-4>

- Bonanomi, G., Chiurazzi, M., Caporaso, S., Del Sorbo, G., Moschetti, G., Felice, S. 2008. Soil solarization with biodegradable materials and its impact on soil microbial communities. *Soil Biol. Biochem.* 40, 1989-1998. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2008.02.009>
- Børghesen, C.D., Fomsgaard, I.S., Plauborg, F., Schelde, K., Spliid, N.H. 2015. Fate of pesticides in agricultural soils. DCA Report no. 062. Danish Centre for Food and Agriculture. Tjele, Denmark.
- Braslavsky, S.E. 2007. Glossary of terms used in photochemistry. *Pure Appl. Chem.*, 79, 293-465. <https://doi.org/10.1351/pac200779030293>
- Briceño, G. Palma, G., Durán, N. 2007. Influence of organic amendment on the biodegradation and movement of pesticides. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 37, 233-271. <https://doi.org/10.1080/10643380600987406>
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309-319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Cachada, A., Rocha-Santos, T., Duarte, A.C. 2018. Soil and Pollution: An Introduction to the Main Issues. *Soil Pollution*, pp. 1-28. Academic Press, New York. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849873-6.00001-7>
- Caliman, F.A., Robu, B.M., Smaranda, C., Pavel, C.L., Gavrilescu, M. 2011. Soil and ground water cleanup: benefits and limits of emerging technologies. *Clean Techn. Environ. Policy* 13, 241-268. <https://dx.doi.org/10.1007/S10098-010-0319-Z>
- Candal, R.J., Bilmes, S.A., Blesa, M.A. 2001. Semiconductores con actividad fotocatalítica. In: Blesa, M. (Ed.), Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Red CYTED, La Plata, Argentina. 79-101. <https://www.psa.es/en/projects/solwater/files/CYTED01/10cap04.pdf>
- Candido V, D'Addabbo T, Miccolis V, & Castronuovo D. 2011. Weed control and yield response of soil solarization with different plastic films in lettuce. *Sci. Hort.* 130, 491-497. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2011.08.002>
- Capó, M. 2007. Principios de Ecotoxicología. Ed. Tébar S.L. Madrid.
- Carpio, M.J., Sánchez-Martín, M.J., Rodríguez-Cruz, M.S., Marín-Benito, J.M. 2021. Effect of organic residues on pesticide behavior in soils: A review of laboratory research. *Environments* 8, e32. <https://doi.org/10.3390/environments8040032>
- Castelo-Grande, T., Augusto, P. A., Monteiro, P., Estevez, A. M., Barbosa, D. 2010. Remediation of soils contaminated with pesticides: a review. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 90, 438-467. <https://doi.org/10.1080/03067310903374152>

- Castillo, J.M., Beguet, J., Martin-Laurent, F., Romero, E. 2016. Multidisciplinary assessment of pesticide mitigation in soil amended with vermicomposted agroindustrial wastes. *J. Hazard. Mater.* 304, 379-387. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.056>.
- CE. 2000. Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. Diario Oficial de las Comunidades Europeas L 327/1-71. <https://www.boe.es/doue/2000/327/L00001-00073.pdf>
- CE. 2006. Directiva 2006/118/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 12 de diciembre de 2006 relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro Diario Oficial de las Comunidades Europeas L 372/19-31. <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:372:0019:0031>
- CE, 2009a. Directiva 2009/128/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de octubre de 2009 por la que se establece el marco de la actuación comunitaria para conseguir un uso sostenible de los plaguicidas. Diario Oficial de la Unión Europea L 309/71. <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:309:0001:0050>
- CE. 2009b. Directiva 2009/1107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de octubre de 2009 relativo a la comercialización de productos fitosanitarios. Diario Oficial de la Unión Europea L 309/1. <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:309:0001:0050>
- CE. 2013. DIRECTIVA 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de agosto de 2013, por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en lo que respecta a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política del agua. Diario Oficial de la Unión Europea. L 226: 1-17. <https://www.boe.es/doue/2013/226/L00001-00017.pdf>
- CE. 2017 Informe de la Comisión al Parlamento Europeo y al Consejo sobre la aplicación del Reglamento (CE) n.º 1185/2009 del Parlamento Europeo, de 25 de noviembre de 2009, relativo a las estadísticas de plaguicidas. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:52017DC0109&from=ES>
- Cessna, A.J., Knight, J.D., Ngombe, D., Wolf, T.M. 2017. Effect of temperature on the dissipation of seven herbicides in a biobed matrix. *Can. J. Soil Sci.* 97, 717-731. <https://doi.org/10.1139/cjss-2017-0017>
- Chantigny, M.H. 2003. Dissolved and water-extractable organic matter in soils: a review on the influence of land use and management practices. *Geoderma* 113, 357-380. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00370-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00370-1)

- Chatterjee, D., Dasgupta, S. 2005. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 6, 186-205. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2005.09.001>
- Chen, J-Q., Hu, Z-J., Wang, D., Gao, C-J., Ji, R. 2010. Photocatalytic mineralization of dimethoate in aqueous solutions using TiO₂: Parameters and by-products analysis. *Desalination* 258, 28-33. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.03.053>
- Cornejo, J., Celis, R., Pavlovic, I., Ulibarri, M.A. 2008. Interactions of pesticides with clays and layered double hydroxides; a review. *Clay Min.* 43, 155-175. <http://dx.doi.org/10.1180/claymin.2008.043.2.01>
- Cox, L., Velarde, P., Cabrera, A., Hermosín, M.C., Cornejo, J. 2007. Dissolved organic carbon interactions with sorption and leaching of diuron in organic-amended soils. *Eur. J. Soil Sci.* 58, 714-721. <https://doi.org/doi:10.1111/j.1365-2389.2006.00856.x>,
- D'Addabbo T., Miccolis V., Basile M., Candido V. 2010. Soil Solarization and Sustainable Agriculture. In: Lichtfouse E. (Eds). *Sociology, Organic Farming, Climate Change and Soil Science*. Sustainable Agriculture Reviews, Vol 3. Springer, Dordrecht. pp. 217-274. https://doi.org/10.1007/978-90-481-3333-8_9
- Daghrir, R., Drogui, P., Robert, D., 2013. Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 3581-3599. <https://doi.org/10.1021/ie303468t>
- Dagnac, T., Bristeau, S., Jeannot, R., Mouvet, C., Baran, N. 2005. Determination of chloroacetanilides, triazines and phenylureas and some of their metabolites in soils by pressurised liquid extraction, GC-MS/MS, LC-MS and LC-MS/MS. *J. Chromatogr. A* 1067, 225-233. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.11.058>
- Daneshvar, N., Aber, S., Dorraji, M.S.S., Khataee, A.R., Rasoulifard, M.H. 2007. Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light. *Sep. Purif. Technol.* 58, 91-98. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.016>
- De, A., Bose, R., Kumar, A., Subho, M. 2014. Worldwide Pesticide Use. In: Targeted delivery of pesticides using biodegradable polymeric nanoparticles. Springer, New Delhi. <https://doi.org/10.1007/978-81-322-1689-6>

- Demir, A.E.A., Dilek, F.B., Yetis, U. 2020. A new screening index for pesticides leachability to groundwater. *J. Environ. Manag.* 231, 1193-1202. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.007>
- Diacono, M., Montemurro, F. 2010. Long-term effects of organic amendments on soil fertility. A review. *Agron. Sustain. Dev.* 30, 401-422. <https://doi.org/10.1051/agro/2009040>.
- Díaz-López, M., García, C., Garrido, I., Navarro, S., Vela, N., Nicolás, E., Fenoll, J., Bastida, F. 2019. Solarization-based pesticide degradation results in decreased activity and biomass of the soil microbial community. *Geoderma* 354, e113893. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.113893>
- Díaz-López, M., Nicolás, E., López-Mondéjar, R., Galera, L., Garrido, I., Fenoll, J., Bastida, F. 2020. Combined ozonation and solarization for the removal of pesticides from soil: effects on soil microbial communities. *Sci. Total Environ.* 758, e143950. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143950>
- Díaz-López M, Nicolás E, López-Mondéjar R, Galera L, Garrido I, Fenoll J, Bastida F. 2021. Combined ozonation and solarization for the removal of pesticides from soil: Effects on soil microbial communities. *Sci. Total Environ.* 758, a143950. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143950>
- Doran, J.W., Parkin, T.B. 1994. Defining and assessing soil quality. In: Doran, J.W., Coleman, D.C., Bezedick, D.F., Stewart, BA, (Eds). *Defining soil quality for sustainable environment. Soil Sci. Soc. Am. J.* Special Pub. 35, American Society of Agronomy. Madison, Wise, USA. pp. 3-21. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaspecpub35.c1>
- Draper, W.M. 2001. Electro spray liquid chromatography quadrupole ion trap mass spectrometry determination of phenyl urea herbicides in water. *J. Agric. Food Chem.* 49, 2746-2755. <https://doi.org/10.1021/jf0011539>
- Durães, N, Novo, L.A.B., Candeias, C., da Silva, E.F. 2018. Distribution, transport and fate of pollutants. In: *Soil Pollution*. Academic Press, Cambridge, MA. pp. 29-56. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849873-6.00002-9>
- EC. 2021. Groundwater quality and vulnerability. European Commission. <https://water.jrc.ec.europa.eu/groundwater.html>
- Echarri, L. 1998. Ciencias de la tierra y del medio ambiente. Editorial Teide, S.A. Barcelona

- Enerijiofi, K.E., Ekhaise, F.O., Ekomabasi, I.E. 2017. Biodegradation potentials of cassava mill effluents (CME) using indigenous microorganisms. *J. Appl. Sci. Environ. Manag.* 21, 1029-1034. <https://doi.org/10.4314/jasem.v21i6.5>
- EOI (Escuela de Organización Industrial). 2014. Informe de vigilancia tecnológica: Tendencias en tecnologías del agua. Fundación EOI. Madrid. <https://www.eoi.es/es/file/20095/download?token=Hh4oKod6>
- Espy, R., Pelton, E., Opseth, A., Kasprisin, J., Nienow, A.M. 2011. Photodegradation of the herbicide imazethapyr in aqueous solution: Effects of wavelength, pH, and natural organic matter (NOM) and analysis of photoproducts. *J. Agric. Food Chem.* 59, 7277-7285. <http://dx.doi.org/10.1021/jf200573g>
- Eswaran, H., Reich, P.F., Kimble, J.M., Beinroth, F.H., Padmanabhan, E., Momcharoen, P. 2000. Global carbón stocks. In: Lal, R., Kimbe, J.M., Eswaran, H., Stewart, B.A. (Eds), *Global change and Pedogenic Carbonate*. CRC Press. Boca Raton, FL. pp.15-25
- FAO-GTIS. 2015. Estado Mundial del Recurso Suelo (EMRS) Resumen Técnico. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura y Grupo Técnico Intergubernamental del Suelo, Roma. <http://www.fao.org/3/a-i5126s.pdf>
- FAO. 2015a. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura Año Internacional de los Suelos 2015. Carta Mundial de los suelos revisada. Roma. <http://www.fao.org/3/b-i4965s.pdf>
- FAO. 2015b. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura Año Internacional de los Suelos 2015. Los suelos sanos son la base para la producción de alimentos saludables. Roma. <http://www.fao.org/3/a-i4405s.pdf>
- FAO-WHO. 2016. International code of conduct on pesticide management. Guidelines on highly hazardous pesticides. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) and World Health Organization (WHO). Rome. <http://www.fao.org/3/i5566e/i5566e.pdf>
- FAO. 2018. Food and Agriculture Organization of the United Nations and the International Water Management Institute on behalf of the Water Land and Ecosystems research program of the CGIAR. More people, more food, worse water? a global review of water pollution from agriculture. Roma. <http://www.fao.org/3/ca0146en/CA0146EN.pdf>
- FAO. 2019. Año internacional de la Sanidad Vegetal, 2020: Proteger las Plantas, proteger la vida. Roma. <http://www.fao.org/3/ca6992es/ca6992es.pdf>

- FAO. 2020. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO). Estado mundial de la agricultura y la alimentación. Superar los desafíos relacionados con el agua en la agricultura. Roma. <https://doi.org/10.4060/cb1447es>
- FAO. 2021. AQUASTAT - Sistema mundial de información de la FAO sobre el agua en la agricultura. Usos del Agua. Roma. <http://www.fao.org/aquastat/es/overview/methodology/water-use>
- FAOSTAT. 2021. Pesticide use. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Roma. Available from:<http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP>
- Fenoll, J., Ruiz, E., Hellín, P., Navarro, S., Flores, P. 2010. Solarization and biosolarization enhance fungicide dissipation in the soil. *Chemosphere* 79, 216-220. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.05.007>
- Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, C. M., Flores, P., Navarro, S. 2011a. Determination of 48 pesticides and their main metabolites in water samples by employing sonication and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta*, 85, 975-982. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.05.012>
- Fenoll, J., Ruiz, E., Flores, P., Vela, N., Hellín, P., Navarro, S. 2011b. Use of farming and agro-industrial wastes as versatile barriers in reducing pesticide leaching through soil columns. *J. Hazard. Mater.* 187, 206-212. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.012>
- Fenoll, J., Ruiz, E., Hellín, P., Martínez, C.M., Flores, P. 2011c. Rate of loss of insecticides during soil solarization and soil biosolarization. *J. Hazard. Mater.* 185, 634-638. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.065>
- Fenoll J., Hellín, P., Martínez, C. M., Flores, P., Navarro, S. 2012. High performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry method for quantifying phenylurea herbicides and their main metabolites in amended and unamended soils. *J. Chromatogr. A* 1257, 81-88. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.08.014>
- Fenoll, J., Martínez-Menchón, M., Navarro, G., Vela, N., Navarro, S. 2013a. Photocatalytic degradation of substituted phenylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions exposed to solar energy. *Chemosphere* 91, 571-578. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.11.067>
- Fenoll, J., Hellín, P., Flores, P., Martínez, C.M., Navarro, S. 2013b. Degradation intermediates and reaction pathway of carbofuran in leaching water using TiO₂ and ZnO as photocatalyst under

- natural sunlight. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 251, 33-40. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.10.012>
- Fenoll, J., Vela, N., Garrido, I., Pérez-Lucas, G., Navarro, S. 2014a. Abatement of spinosad and indoxacarb residues in pure water by photocatalytic treatment using binary and ternary oxides of Zn and Ti. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 12143-12153. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2930-8>
- Fenoll, J., Vela, N., Navarro, G., Pérez-Lucas, G., Navarro, S. 2014b. Assessment of agro-industrial and composted organic wastes for reducing the potential leaching of triazine herbicide residues through the soil. *Sci. Total Environ.* 493, 124-132. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.098>
- Fenoll, J., Hellín, P., Flores, P., Lacasa, A., Navarro, S. 2014c. Solarization and biosolarization using organic wastes for the bioremediation of soil polluted with terbuthylazine and linuron residues. 2014. *J. Environ. Manag.* 143, 106-112. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.05.007>,
- Fenoll, J., Garrido, I., Hellín, P., Flores, P., Vela, N., Navarro S. 2015a. Use of different wastes to mitigate the leaching potential of phenylurea herbicides through the soil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 4336-4339. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3652-7>
- Fenoll, F., Vela, N., Garrido, I., Navarro, G., Pérez-Lucas, G., Navarro, S. 2015b. Reclamation of water polluted with flubendiamide residues by photocatalytic treatment with semiconductor oxides. *Photochem. Photobiol.* 91, 1088-1094. <http://dx.doi.org/10.1111/php.12479>
- Fenoll, J., Garrido, I., Hellín, P., Vela, N., Flores, P., Navarro, S., 2016. Photooxidation of three spirocyclic acid derivative insecticides in aqueous suspensions as catalysed by titanium and zinc oxides. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 328, 189-197. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.06.003>
- Fenoll, J., Garrido, I., Vela, N., Ros, C., Navarro, S. 2017. Enhanced degradation of spiro-insecticides and their leacher enol-derivatives in soil by solarization and biosolarization techniques. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 9278-9285. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8589-1>
- Fernández, P., Guerrero, M.M., Martínez, M.A., Ros, C., Lacasa, A., Bello, A. 2005. Effects of biofumigation plus solarization on soil fertility. Industrial crops and rural development. Proceedings of Annual Meeting of the Association for the Advancement of industrial crops. 17-21 September, Murcia, Spain. pp. 229-236. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(06\)00137-3](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(06)00137-3)

- Fernández-Bayo, J.D., Shea, E.A., Parr, A.E., Achmon, Y., Stapleton, J.J., VanderGheynst, J.S., Hodson, A.K., Simmons, C.W. 2020. Almond processing residues as a source of organic acid biopesticides during biosolarization. *Waste Manag.* 101, 74-82. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.09.028>,
- Fierer, N., Lauber, C.L., Ramirez, K.S., Zaneveld, J., Bradford, M.A., Knight, R. 2012. Comparative metagenomic, phylogenetic and physiological analyses of soil microbial communities across nitrogen gradients. *ISME J.* 6, 1007-1017. <https://doi.org/10.1038/ismej.2011.159>
- Flores, P., Lacasa, A., Fernandez, P., Hellin, P., Fenoll, J. 2008. Impact of biofumigation with solarization on degradation of pesticides and heavy metal accumulation. *J. Environ. Sci. Health. B* 43, 513-518. <https://doi.org/10.1080/03601230802174698>
- Frenich, A.G., Garcia, M.D.G., Arrebola, F.J., Vidal, J.L.M., Galera, M.M., López, T. 2000. Determination of parts per trillion levels of benzoylurea pesticides in groundwater by high-performance liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry. *Chromatographia* 52, 569-574. <https://doi.org/10.1007/BF02789752>
- Frumin, G.T., Gildeeva, I.M. 2014. Eutrophication of water bodies - A global environmental problem. *Russ. J. Gen. Chem.* 84, 2483-2488. <https://doi.org/10.1134/S1070363214130015>
- Gągol, M., Przyjazny, A., Boczkaj, G. 2018a. Highly effective degradation of selected groups of organic compounds by cavitation based AOPs under basic pH conditions. *Ultrason. Sonochem.* 45, 257-266. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.03.013>
- Gągol, M., Przyjazny, A., Boczkaj, G. 2018b. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation - A Review. *Chem. Eng. J.* 338, 599-627. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.049>
- Gągol, M., Soltani, R. D. C., Przyjazny, A., Boczkaj, G. 2019. Effective degradation of sulfide ions and organic sulfides in cavitation-based advanced oxidation processes (AOPs). *Ultrason. Sonochem.*, 58, e104610. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.05.027>
- Galantini, J.A. 2002. Contenido y calidad de las fracciones orgánicas del suelo bajo rotaciones con trigo en la región semiárida pampeana. INTA, Argentina. *RIA* 30, 125-146
- Gámiz, B., Celis, R., Cox, L., Hermosín, M.C., Cornejo, J. 2012. Effect of olive-mill waste addition to soil on sorption, persistence, and mobility of herbicides used in Mediterranean olive groves. *Sci. Total Environ.* 429, 292-299. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.038>

- Gamliel A. 2000. Soil amendments: A non-chemical approach to the management of soilborne pest. *Acta Hort.* 532, 39-47. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2000.532.2>
- García Torres, L., Fernández-Quintanilla, C. 1991. Fundamentos sobre malas hierbas y herbicidas. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid.
- García, C., Moreno, J.L., Hernández, T., Bastida, F. 2017. Soils under arid and semiarid environment; the importance of organic carbon and microbial communities. Facing the future. In: Blaire, S. (Ed.), *Life in Extreme Environments Series*. The Biology of Arid soils vol.4, September 2017. De Gruyter. USA
- García, E., García, C., Hernández, T. 2012. Evaluation of the sustainability of using large amount of urban wastes for degraded arid soil restoration and C fixation. *Eur. J. Soil Sci.* 63, 650-658. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2012.01472.x>
- Garrido, I., Fenoll, J., Flores, P., Hellín, P., Pérez-Lucas, G., Navarro, S. 2020. Solar photocatalysis as strategy for on-site reclamation of agro-wastewater polluted with pesticide residues on farms using a modular facility. *Environ. Sci. Pollut. Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10631-4>
- Gavrilescu M. 2005. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. *Eng. Life Sci.* 6, 497-526. <https://doi.org/10.1002/elsc.200520098>
- Gavrilescu, M., 2009. Emerging processes for soil and groundwater cleanup - Potential benefits and risks. *Environ. Eng. Manag. J.* 8, 1293-1307. <https://doi.org/10.30638/EEMJ.2009.190>
- Geissen, V., Silva, v., Lwanga, E.H., Beriot, N., Oostindie, K., Bin, Z., Pyne, E., Busink, S., Zomer, P., Mol, H., Ritsema, C.J. 2021. Cocktails of pesticide residues in conventional and organic farming systems in Europe - Legacy of the past and turning point for the future. *Environ. Pollut.* 278, e116827. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116827>
- Gerecke, A.C., Tixier, C., Bartels, T., Schwarzenbach, R.P., Muller, S.R. 2001. Determination of phenylurea herbicides in natural waters at concentrations below 1 ng L⁻¹ using solid-phase extraction, derivatization, and solid-phase microextraction gas chromatography mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 930, 9-19. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01192-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01192-X),
- Gevari, M.T., Abbasiasl, T., Niazi, S., Ghorbani, M., Kosar, A. 2020. Direct and indirect thermal applications of hydrodynamic and acoustic cavitation: A review. *Appl. Therm. Eng.* 171, e115065. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115065>

- Ghanbari, F., Moradi, M. 2017. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review. *Chem. Eng. J.* 310, 41-62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.064>
- Glaze, W.H. 1987. Drinking-Water Treatment with Ozone. *Environ. Sci. Technol.* 21, 224-230. <https://doi.org/10.1021/es00157a001>
- Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H. 1987. The Chemistry of Water-Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen-Peroxide and Ultraviolet-Radiation. *Ozone-Sci. Eng.* 9, 335-352. <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>
- Gleick, PH. 1993. Water in Crisis: A Guide to the World's Fresh Water Resources, Oxford University Press, New York, NY.
- Gopal, M., Mukherjee, D., Prasad, N., Yaduraju, T. 2000. Soil solarization: Technique for decontamination of an organophosphorus pesticide from soil and nematode control. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 64, 40-46. <https://doi.org/10.1007/s001289910007>,
- Guerra-Rodríguez, S., Rodríguez, E., Singh, D.N., Rodríguez-Chueca, J., 2018. Assessment of sulfate radical-based advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A review. *Water* 10, e1828. <https://doi.org/10.3390/w10121828>
- Guerrero, M.M., Ros, C., Martínez, M.A., Martínez, M.C., Lacasa, A. 2005. Effects of biofumigation plus solarization on crop production. Industrial crops and rural development. Proceedings of Annual Meeting of the Association for the Advancement of industrial crops. 17-21 September, Murcia, Spain. pp. 225-228. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(06\)00137-3](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(06)00137-3)
- Gustafson, D. 1989. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxicol. Chem.* 8, 339-357. <https://doi.org/10.1002/etc.5620080411>
- GWF. 2018. What is groundwater? The Groundwater Foundation. Lincoln, NE, USA. <http://www.groundwater.org/get-informed/basics/groundwater.html>
- Hasan R, Mekhilef S, Seyedmahmoudian M, Horan B. 2017. Grid-connected isolated PV microinverters: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 67, 1065-1080. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.082>
- Hasanuzzaman, M., Mohsin, S.M., Borhannuddin Bhuyan, M.H.M., Bhuiyan, T.F., Anee, T.H., Masud, A.A.C., Nahar, K. 2020. Phytotoxicity, environmental and health hazards of herbicides: challenges and ways forward. In: Prasad, M.N.V., (Ed.), *Agrochemicals Detection, Treatment, and*

- Remediation*. Elsevier Ltd., Cambridge, MA. pp. 55-99. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-103017-2.00003-9>
- Hayes, M.H.B., Clapp, C.E. 2001. Humic substances considerations of compositions, aspects of structure, and environmental influences. *Soil Sci.* 166, 723-737. <http://dx.doi.org/10.1097/00010694-200111000-00002>
- Hayes, W.J., Laws, E.R. 1991. Handbook of pesticide toxicology. General principles. Vol. 1. Academic Press, Inc. San Diego, CA
- OMSHe, 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, *Appl. Catal. B Environ.* 182, 132-141. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.015>
- Hernández, M.T., García, E., García, C. 2015. A strategy for marginal semiarid degraded soil restoration: A sole addition of compost at a high rate. A five-year field experiment. *Soil Biol. Biochem.* 89, 61-71. <https://doi.org/10.3934/environsci.2017.5.640>
- Herrmann, J.M. 2005. Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. *Top Catal.* 34, 49-65. <https://doi.org/10.1007/s11244-005-3788-2>
- Herrmann, J.M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* 53, 115-129. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8)
- Hincapié, M., Maldonado, M.I., Oller, I., Gernjak, W., Sánchez-Pérez, J.A., Ballesteros, M.M., Malato S. 2005. Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances. *Catal. Today* 101, 203-210. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.004>
- Hirabayashi, Y., Mahendran, R., Koirala, S., Konoshima, L., Yamazaki, D., Watanabe, S., Kim, H. Kanae, S. 2013. Global flood risk under climate change. *Nat. Clim. Chang.* 3, 816-821. <https://doi.org/10.1038/nclimate1911>
- Hogendoorn, E.A., R. Hoogerbrugge, R., Baumann, R.A., Meiring, H.D., deJong, A., van Zoonen, P. 1996. Screening and analysis of polar pesticides in environmental monitoring programmes by coupled-column liquid chromatography and gas chromatography mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 754, 49-60. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(96\)00376-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(96)00376-7),
- Hornsby, A.G. 1992. Site-specific pesticide recommendations: The final step in environmental. *Weed Technol.* 6, 736-742. <https://doi.org/10.1017/S0890037X00036137>,

- Howard, A., Wad, Y.D. 1931. The waste products of Agriculture. Their utilization as humus. University Press. London.
- Huss, M., Bookhagen, B., Huggel, C., Jacobsen, D., Bradley, R. S., Clague, J. J., Vuille, M., Buytaert, W., Cayan, D. R., Greenwood, G., Marck, B. G., Milner, A. M., Weingartner, R. Winder, M. 2017. Toward mountains without permanent snow and ice. *Earth's Future* 5, 418-435. <https://doi.org/10.1002/2016EF000514>
- IARC-WHO. 2021 Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans. <https://monographs.iarc.who.int/>
- IPCC. 2018 Intergovernmental Panel on Climate Change. <https://www.ipcc.ch/>
- ISO 9000. 2005. Quality management systems-Fundamentals and vocabulary, International Organization for Standardization, Geneva
- IUSS Working Group WRB. 2014. World reference base for soil resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World soil resources reports No. 106. FAO, Rome
- Jastrow, J.D., Amonette, J.E., Bailey, V.L. 2007. Mechanisms controlling soil carbon turnover and their potential application for enhancing carbon sequestration. *Clim. Chang.* 80, 5-23. <https://doi.org/10.1007/s10584-006-9178-3>
- Jobbágy, E.G., Jackson, R.B. 2000. The vertical distribution of soil organic carbon and its relation to climate and vegetation. *Ecol. Appl.* 10, 423-436. [https://doi.org/10.1890/1051-0761\(2000\)010%5B0423:TVDOS0%5D2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1051-0761(2000)010%5B0423:TVDOS0%5D2.0.CO;2)
- Johnson, A.C, Worrall, F., White, C., Walker, A., Besien, T.J., Williams, R.J. 1997. The potential of incorporated organic matter to reduce pesticide leaching. *Toxicol. Environ. Chem.* 58, 47-61. <https://doi.org/10.1080/02772249709358397>
- Jurado, A.S., Fernandes, M.A.S., Videira, R.A., Peixoto, F.P., Vicente, J.A.F. 2011. Herbicides: The Face and the Reverse of the Coin. An in vitro Approach to the Toxicity of Herbicides in Non-Target Organisms. In: Kortekamp, A. (Ed.), *Herbicides and Environment*. Croatia, pp. 3-45. PB-IntechOpen, CY-Rijeka Y2 <https://doi.org/10.5772/12976>
- Kanaan, H., Frenk, S., Raviv, M., Medina, S., Minz, D. 2018. Long and short term effects of solarization on soil microbiome and agricultural production. *Appl. Soil Ecol.* 124, 54-61. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2017.10.026>

- Kanan, S., Moyet, M.A., Arthur, R.B., Patterson, H.H., 2020. Recent advances on TiO₂-based photocatalysts toward the degradation of pesticides and major organic pollutants from water bodies. *Catal. Rev.* 62, 1-65. <https://doi.org/10.1080/01614940.2019.1613323>
- Kang, N. Hua, I. Rao, P.S.C. 2006. Enhanced Fenton's destruction of non-aqueous phase perchloroethylene in soil systems. *Chemosphere* 63, 1685-1698. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.10.011>
- Katan, J. 2015. Soil solarization: the idea, the research and its development. *Phytoparasitica* 43, 1-4. <https://doi.org/10.1007/s12600-014-0419-0>
- Katan, J., A. Greenberger, H. Alon, Grinstein, A. 1976. Solar heating by polyethylene mulching for the control of disease caused by soil-borne pathogens. *Phytopathology* 66, 683-688. <https://doi.org/10.1094/Phyto-66-683>
- Kemp, D.D. 1998. The environment dictionary. Routledge, New York
- Kögel-Knabner, I. 1993. Biodegradation and humification processes in forest soils. In: Bollag, J. M. Stotzky, G. (Eds.). *Soil biochemistry*. pp. 101-134. Marcel Dekker, Inc. New York
- Kohantorabi, M., Giannakis, S., Gholami, M.R., Feng, L., Pulgarin, C. 2019. A systematic investigation on the bactericidal transient species generated by photo-sensitization of natural organic matter (NOM) during solar and photo-Fenton disinfection of surface waters. *Appl. Catal. B Environ.* 244, 983-995. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.012>
- Kölbel, J., Strong, C., Noe, C. and Reig, P. 2018. Mapping Public Water Management by Harmonizing and Sharing Corporate Water Risk. Information. Technical Note. World Research Institute (WRI). www.wri.org/publication/mapping-public-water
- Konstantinou, I.K., Albanis, T.A. 2003. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Appl. Catal. B: Environ.* 42, 319-335. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00266-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00266-7)
- Kosmulski, M. 2018. The pH dependent surface charging and points of zero charge. VII. Update. *Adv. Colloid Interface Sci.* 251, 115-138. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.10.005>
- Krull, E.S., Skjemstad, J.O. and Baldock, J.A. 2004. Functions of Soil Organic Matter and the Effect on Soil Properties. Grains Research & Development Corporation Report Project No. CSO 00029
- Kudsk, P., Streibig, J.C. 2003. Herbicides: a two-edged sword. *Weed Res.* 43, 90-102, <https://doi.org/10.1046/j.1365-3180.2003.00328.x>

- Kushniarou, A., Garrido, I., Fenoll, J., Vela, N., Flores, P., Navarro, G., Hellín, P., Navarro, S. 2019. Solar photocatalytic reclamation of agro-waste water polluted with twelve pesticides for agricultural reuse. *Chemosphere* 214, 839-845. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.180>
- Lagarde, F., Puetz, T., Dressel, J., Fuehr, F. 2006. Simultaneous determination of ethidimuron, methabenzthiazuron, and their two major degradation products in soil. *J. Agr. Food Chem.* 54, 7450-7459. <https://doi.org/10.1021/jf061042v>
- Lagunas-Allúe, L., Martínez-Soria, M. T., Sanz-Asensio, J., Salvador, A., Feronato, C., Chovelon, J.M. 2010. Photocatalytic degradation of boscalid in aqueous titanium dioxide suspension: Identification of intermediates and degradation pathways. *Appl. Catal. B Environ.* 98, 122-131. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.020>
- Lammoglia, S-K., Brun, F., Quemar, T., Moeys, J., Barriuso, E., Gabrielle, B., Mamy, L. 2018. Modelling pesticides leaching in cropping systems: Effect of uncertainties in climate, agricultural practices, soil and pesticide properties. *Environ. Modell. Softw.* 109, 342-352. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2018.08.007>
- Larsbo, M., Löfstrand, E., van Alphen de Veer, D., Ulén, B. 2013. Pesticide leaching from two Swedish topsoils of contrasting texture amended with biochar. *J. Contam. Hydrol.* 147, 73-81. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2013.01.003>
- Lazarovits G, Hawke MA, Olthof THA, Coutu-Sundy J. 1991. Influence of temperature on survival of *Pratylenchus penetrans* and of microsclerotia of *Verticillium dahlia* in soil. *Can. J. Plant Pathol.* 13, 106-111. <https://doi.org/10.1080/07060669109500943>
- Lazau, C. Orha, R.C., Pode, R., Manea, F. 2011. Photocatalytic activity of undoped and Ag-doped TiO₂-supported zeolite for humic acid degradation and mineralization, *Mater. Res. Bull.* 46, 1916-1921. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.07.026>.
- Lee, K.M., Lai, C.W., Ngai, K.S., Juan, J.C. 2016. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Res.* 88, 428-448. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>
- Lee, M.K. 2005. Application of White-rot Fungi for the Biodegradation of Natural Organic Matter in Wastes. MSc dissertation. RMIT University, Melbourne
- Lee, S.Y., Park, S.J. 2013. TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. *J. Ind. Eng. Chem.* 19, 1761-1769. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.012>

- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M. 1993. Photochemical Processes for Water-Treatment. *Chem. Rev.* 93, 671-698. <https://doi.org/10.1021/cr00018a003>
- Li, K., Xing, B., Torello, W.A. 2005. Effect of organic fertilizers derived dissolved organic matter on pesticide sorption and leaching. *Environ. Pollut.* 134, 187-194. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.08.011>
- Linde, C.D. 1994. Physico-chemicals properties and environmental fate of pesticides. Environmental Hazards Assessment Program. Environmental Protection Agency, USA
- Linke K.H. 1994. Effect of soil solarization on arable weeds under Mediterranean conditions: control, lack of response or stimulation. *Crop Prot.* 13, 115-120. [https://doi.org/10.1016/0261-2194\(94\)901619](https://doi.org/10.1016/0261-2194(94)901619)
- Liu, B., Zhao, X., Terashima, C., Fujishima, A., Nakata, K. 2014. Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 8751-8760. <https://doi.org/10.1039/c3cp55317e>
- Magnusson, B., Ornemark, U. (Eds.). 2014. Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods—A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, (2nd Ed.). Available from www.eurachem.org.
- Mahmoodi, N., Arami, M.M., Limaee, N.Y., Gharanjig, K. 2007. Photocatalytic degradation of agricultural N-heterocyclic organic pollutants using immobilized nanoparticles of titania. *J. Hazard. Mater.* 145, 65-71. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.089>
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, O., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W. 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today.* 147, 1-59. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>
- Manlay R.J., Feller C., Swift M.J. 2007. Historical evolution of soil organic matter concepts and their relationship with the fertility and sustainability of cropping systems. *Agr. Ecosyst. Environ.* 119, 217-233. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2006.07.011>
- Margat, J., van der Gun, J. 2013. Groundwater around the World: A Geographic Synopsis. CRC Press, Boca Ratón, FL
- Martín-Benito, J.M., Brown, C.D., Herrero-Hernández, E., Arienzo, M., Sánchez-Martín, M.J., Rodríguez-Cruz, M.S. 2013. Use of raw or incubated organic wastes as amendments in reducing pesticide leaching through soil columns. *Sci. Total Environ.* 463-464, 589-599. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.051>

- Marín-Benito, J.M., Sánchez-Martín, M.J., Rodríguez-Cruz, M.S. 2016. Impact of spent mushroom substrates on the fate of pesticides in soil, and their use for preventing and/or controlling soil and water contamination: a review. *Toxics* 4, e17. <https://doi.org/10.3390/toxics4030017>
- Marín-Benito, J.M., Sánchez-Martín, M.J., Ordax, J.M., Draoui, K., Azejjel, H., Rodríguez-Cruz, M.S. 2018. Organic sorbents as barriers to decrease the mobility of herbicides in soils. Modelling of the leaching process. *Geoderma* 313, 205-216. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.10.033>
- Marin-Morales, M.A., Ventura-Camargo B. C., Hoshina, M.M. 2013. Toxicity of Herbicides: Impact on Aquatic and Soil Biota and Human Health. In: Price, A.J., Kelton, J.A. (Eds.), *Herbicides: Current Research and Case Studies in Use*. IntechOpen. Croatia. pp. 399-343. <https://doi.org/10.5772/55851>
- Matzek, L.W., Carter, K.E. 2016. Activated persulfate for organic chemical degradation: a review. *Chemosphere* 151, 178-188. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.055>
- Mehra, R., Kumar, S., Sonkawade, R., Singh, N.P. Badhan, K. 2010. Analysis of terrestrial naturally occurring radionuclides in soil samples from some areas of Sirsa district of Haryana, India using gamma ray spectrometry. *Environ. Earth Sci.*, 59, 1159-1164. <https://doi.org/10.1007/s12665-009-0108-3>
- Mercado, D.F., Bracco, L.L.B., Arques, A., González, M.C., Caregnato, P. 2018. Reaction kinetics and mechanisms of organosilicon fungicide flusilazole with sulfate and hydroxyl radicals. *Chemosphere* 190, 327-336. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.134>
- Mijin, D., Savic, M., Snezana, P., Smiljanic, A., Glavaski, O., Jovanovic, M., Petrovic, S. 2009. A study of the photocatalytic degradation of metamitron in ZnO water suspensions. *Desalination* 249, 286-292. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.10.030>
- Mills, A., Le Hunte, S. 1997. An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 108, 1-35. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00118-4)
- Minella, M., Rogora, M., Vione, D., Maurino, V., Minero, C. 2011. A model approach to assess the long-term trends of indirect photochemistry in lake water. The case of Lake Maggiore (NW Italy). *Sci. Total Environ.* 409, 3463-3471. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.05.028>
- Mnif, W., Hassine, A. I., Bouaziz, A., Bartegi, A., Thomas, O., Roig, B. 2011. Effect of Endocrine Disruptor Pesticides: A Review. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 8, 2265-2303; <https://doi.org/10.3390/ijerph8062265>

- Moreland, D.E. 1980. Mechanisms of action of herbicides. *Annu. Rev. Plant Physiol.* 31, 597-638, 1980.
- Mostofa, K.M.G., Liu, C.Q., Mottaleb, M.A., Wan, G., Ogawa, H., Vione, D., Yoshioka, T., Wu, F. 2013. Dissolved organic matter in natural waters. In: Mottaleb, A., Yoshioka, T., Vione, D., Mostofa, K.M.G., (Eds.). *Photobiogeochemistry of organic matter: Principles and practices in water environments*. Springer-Verlag, Heidelberg. pp. 1-137. https://doi.org/10.1007/978-3-642-32223-5_1
- Motoki, Y., Iwafune, T., Seike, N., Inao, K., Otani, T. 2016. Effect of time-dependent sorption on the dissipation of water-extractable pesticides in soils. *J. Agric. Food Chem.* 64, 4478-4486. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b01028>
- Mou, R.X., Chen, M.X., Zhi, J.L. 2008. Simultaneous determination of 15 phenylurea herbicides in rice and corn using HPLC with fluorescence detection combined with UV decomposition and post-column derivatization. *J. Chromatogr. B: Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.* 875, 437-439. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2008.09.022>
- Nagatomo, T., Takigawa, K., Sakai, T., Mitsugi, F., Ikegami, T., Ebihara, K. 2013. Fundamental study on ozone treatment of soil for agricultural application. *Second IIAI International Conference on Advanced Applied Informatics*, Los Alamitos, CA. pp. 121-124. <https://doi.org/10.1109/IIAI-AAI.2013.64>
- Navarro, S., Vela, N., Navarro, G. 2007. Review. An overview on the environmental behaviour of pesticide residues in soils. *Span. J. Agric. Res.* 5, 357-375. <https://doi.org/10.5424/sjar/2007053-5344>
- Navarro, G., Navarro, S. 2013. *Química Agrícola*. Tercera Edición. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid
- Navarro, S., Bermejo, S., Vela, N., Hernández, J. 2009. Rate of loss of simazine, terbuthylazine, isoproturon and methabenzthiazuron during soil solarization. *J. Agric. Food Chem.* 57, 6375-6382. <https://doi.org/10.1021/jf901102b>
- Navarro, S., Hernández-Bastida, J., Cazaña, G., Pérez-Lucas, G., Fenoll, J. 2012. Assessment of the leaching potential of 12 substituted phenylurea herbicides in two agricultural soils under laboratory conditions. *J. Agric. Food Chem.* 60, 5279-5286. <https://doi.org/10.1021/jf301094c>
- Nehls, S., Segner, H. 2001. Detection of DNA damage in two cell lines from rainbow trout, RTG-2 and RTL-W1, using the comet assay. *Environ. Toxicol.* 16, 321-329. <https://doi.org/10.1002/tox.1039>

- Nishanth T., Dionysios D. D., Suresh C. P. 2021. Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances. *J. Hazard. Mater.* 404, e124082, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124082>
- Nwani, C.D., Nagpure, N.S., Kumar, R., Kushwaha, B., Kumar, P., Lakra, W.S. 2011. Mutagenic and genotoxic assessment of atrazine-based herbicide to freshwater fish *Channa punctatus* (Bloch) using micronucleus test and single cell gel electrophoresis. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 31, 314-322. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2010.12.001>
- Ochoa-Hueso, R., Delgado-Baquerizo, M., An King, P.T., Benham, M., Arca, V., Power, S.A. 2019. Ecosystem type and resource quality are more important than global change drivers in regulating early stages of litter decomposition. *Soil Biol. Biochem.* 129, 144-152. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2018.11.009>
- OECD. 2000. Guidelines for testing of chemicals, No 106, Adsorption-desorption using a batch equilibrium method. Organization for Economic Cooperation and Development. Paris. <https://doi.org/10.1787/20745753>
- OECD. 2002. Guidelines for testing of chemicals, No 307, Aerobic and anaerobic transformation in soil. Organization for Economic Cooperation and Development. Paris. <https://dx.doi.org/10.1787/9789264070509>
- OECD. 2004. Guidelines for testing of chemicals, No 312, Leaching in soil columns. Organization for Economic Cooperation and Development. Paris. <https://doi.org/10.1787/2074577x>
- Oerke, E.C. 2006. Crop losses to pests. *J. Agric. Sci.* 144, 31-43. <https://doi.org/10.1017/S0021859605005708>
- Oh, W.D., Dong, Z., Lim, T.T. 2016. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects. *App. Catal. B Environ.* 194, 169-201. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.003>
- Ong, C.B., Ng, L.Y., Mohammad, A.W. 2018. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81, 536-551. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>
- ONU 2015. Organización de las Naciones Unidas. Agenda 2030 sobre el Desarrollo Sostenible 17 ODS. <https://undocs.org/es/A/70/1>
- ONU. 2017. Consejo de Derechos Humanos. 34º período de sesiones 27 de febrero a 24 de marzo de 2017. Promoción y protección de todos los derechos humanos, civiles, políticos, económicos,

- sociales y culturales, incluido el derecho al desarrollo. <https://daccess-ods.un.org/TMP/4826778.47146988.html>
- ONU 2019. Organización de las Naciones Unidas. World Population Prospects. https://population.un.org/wpp/Publications/Files/WPP2019_PressRelease_ES.pdf
- Ortiz, I., Sanz, J., Dorado, M., Villar, S. 2007. Técnicas de recuperación de suelos contaminados. Universidad de Alcalá. Dirección General de Universidades e Investigación. https://www.madrimasd.org/uploads/informacionidi/biblioteca/publicacion/doc/VT/vt6_tecnicas_recuperacion_suelos_contaminados.pdf
- PAN. 2012. Plan de acción nacional para el uso sostenible de productos fitosanitarios 2013-2017. https://www.mapa.gob.es/es/agricultura/temas/sanidad-vegetal/121210_panuspff_tcm30-437713.pdf
- PAN. 2020. Plan de acción nacional para el uso sostenible de productos fitosanitarios. 2018-2022. https://www.mapa.gob.es/es/agricultura/temas/sanidad-vegetal/plandeaccionnacional2018-2022_tcm30-437711.pdf
- Pang, L., Goltz, M., Close, M. 2003. Application of the method of temporal moments to interpret solute transport with sorption and degradation. *J. Contam. Hydrol.* 60, 123-134. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(02\)00061-X](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(02)00061-X)
- Papiernik, S.K., Yates, S.R. 2002. Effect of environmental conditions on the permeability of high density polyethylene film to fumigant vapors. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1833-1838. <https://doi.org/10.1021/es011252i>
- Parsons, B.; Witt, J.M. 1989. Pesticides in groundwater in the U.S.A. A report of a 1988 survey of US States. EM8406, Oregon State University Extension Service. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 18, 734-747
- Paustian, K., Lehmann, J., Ogle, S., Reay, D., Robertson, G.P., Smith, P. 2016. Climate smart soils. *Nature* 532, 49-57. <https://doi.org/10.1038/nature17174>
- Pavlis, M., Cummins, E., McDonnell, K. 2010. Groundwater Vulnerability Assessment of Plant Protection Products: A Review. *Hum. Ecol. Risk Assess.* 16, 621-650. <https://doi.org/10.1080/10807031003788881>
- Pérez-Lucas G, Vela N, El Aatik A, Navarro S. 2019. Environmental risk of groundwater pollution by pesticide leaching through the soil profile. In: Larramendy, M.L., Soloneski S, (Eds.). Pesticides -

- Use and Misuse and their Impact in the Environment. IntechOpen, London pp. 45-71.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.82418>
- Pérez-Lucas, G., Gambín, M., Navarro, S. 2020. Leaching behaviour appraisal of eight persistent herbicides on a loam soil amended with different composted organic wastes using screening indices. *J. Environ. Manag.* 273, e111179. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111179>
- Pesticide Action Network (PAN). 2016. Pesticide Database. https://www.pesticideinfo.org/%20Docs/ref_general3.html
- Pierpoint, A.C., Hapeman, C.J., Torrents, A. 2003. Ozone treatment of soil contaminated with aniline and trifluralin. *Chemosphere* 50, 1025-1034. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00635-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00635-5)
- Pignatello, J.J. Oliveros, E., MacKay, A. 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36, 1-84. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>
- Pihlström, T., Fernández-Alba, A.R., Gamón, M., Poulsen, M.E., Lippold, R., Anastassiades, M. 2017. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed. European Commission. Directorate General for Health and Food Safety. SANTE/11813/2017
- PNUMA. 2000. *Perspectivas del Medio Ambiente Mundial*. 2000. Ed. Mundi-Prensa. Madrid.
- Pujadas, A., Hernández, J.E. 1988. Concepto de mala hierba. *ITEA*. 75, 47-56
- Pullman GS, De Vay JE, Garber RH. 1981. Soil solarization and thermal death: A logarithmic relationship between time and temperature for four soil pathogens. *Phitopatology* 71, 959-904. <https://doi.org/10.1094/Phyto-71-959>
- Rajmohan, K.S., Chandrasekaran, R., Varjani, S. 2020. A review on occurrence of pesticides in environment and current technologies for their remediation and management. *Indian J. Microbiol.* 60, 125-138. <https://doi.org/10.1007/s12088-019-00841-x>
- Ramírez, J.A., Lacasaña, M. 2001. Plaguicidas: Clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición. *Arch. Prev. Riesgos Labor.* 4, 67-75
- Reddy, P.V.L., Kim, K.H. 2015. A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides. *J. Hazard. Mater.* 285, 325-335. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.036>

- Reichenberger, S., Bach, M., Skitschak, A., Frede, H.G. 2007. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A Review. *Sci. Total Environ.* 384, 1-35. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.04.046>
- Remondino, M., Valdenassi, L. 2018. Different uses of ozone: environmental and corporate sustainability. Literature review and case study. *Sustainability* 10, e4783 <https://doi.org/10.3390/su10124783>
- Ren, M., Drosos, M., Frimmel, F.H. 2018. Inhibitory effect of NOM in photocatalysis process: Explanation and resolution. *Chem. Eng. J.* 334, 968-975. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.099>
- Ribeiro, A.R., Nunes, O.C., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T. 2015. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environ. Int.* 75, 33-51. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>
- Ribeiro, A.R., Moreira, N.F.F., Li Puma, G., Silva, A.M.T. 2019. Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies. *Chem. Eng. J.* 363, 155-173. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.080>
- Rizzo, L., Malato, S., Antakyali, D., Beretsou, V.G., Đolić, M.B., Gernjak, W., Heath, E., Ivancev-Tumbas, I., Karaolia, P., Lado Ribeiro, A.R., Mascolo, G., McArdell, C.S., Schaar, H., Silva, A.M.T., Fatta-Kassinos, D. 2019. Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. *Sci. Total Environ.* 655, 986-1008. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.265>
- Rizzo, L., Gernjak, W., Krzeminski, P., Malato, S., McArdell, C.S., Pérez, J.A.S., Schaar, H., Fatta-Kassinos, D. 2020. Best available technologies and treatment trains to address current challenges in urban wastewater reuse for irrigation of crops in EU countries. *Sci. Total Environ.* 710, e136312. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136312>
- Rodríguez-Chueca, J., Giannakis, S., Marjanovic, M., Kohantorabi, M., Gholami, M.R., Grandjean, D., de Alencastro, L.F., Pulgarín, C. 2019. Solar-assisted bacterial disinfection and removal of contaminants of emerging concern by Fe²⁺-activated HSO₅⁻ vs. S₂O₈⁼ in drinking water. *Appl. Catal. B Environ.* 248, 62-72. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.018>
- Rodríguez-Cruz, M.S., Herrero-Hernández, E., Ordax, J.M., Marín-Benito, J.M., Draoui, K., Sánchez-Martín, M.J. 2012. Adsorption of pesticides by sewage sludge, grape marc, spent mushroom

- substrate and by amended soils. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 92, 933-948. <https://doi.org/10.1080/03067319.2011.609933>
- Rodríguez-Eugenio, N., McLaughlin, M. Pennock, D. 2019. La contaminación del suelo: Una realidad oculta. Roma, FAO. <http://www.fao.org/3/I9183ES/i9183es.pdf>
- Rogers, C.E. 1985. Permeation of gases and vapours in polymers. In: Comyn, J. (Ed.). *Polymer Permeability*. Elsevier, London. pp. 11-73
- Ros, M., García, C., Hernández, M.T., Lacasa, A., Fernández, P., Pascual, J.A. 2008. Effects of biosolarization as methyl bromide alternative for *Meloidogyne incognita* control on quality of soil under pepper. *Biol. Fertil. Soils* 45, 7-44. <https://doi.org/10.1007/s00374-008-0307-1>
- Rubin, B., Benjamín, A. 1983. Solar heating of the soil-effect on weed-control and on soil-incorporated herbicides. *Weed Sci.* 31, 819-825. <https://doi.org/10.1017/S0043174500070806>.
- Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M.V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V. 2003. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 77, 65-82. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00255-6](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00255-6)
- Sánchez, J.E., Harwood, R.R., Willson, T.C., Kizilkaya, K., Smeenk, J., Parker, E., Paul, E.A., Knezek, B.D., Robertson, G.P. 2004. Managing soil carbon and nitrogen for productivity and environmental quality. *Agron. J.* 96, 769-775. <https://doi.org/10.2134/agronj2004.0769>
- Satur, M.M.E, El-Sherif, Y., El-Ghareeb, S.A., El-Hadad, H.R., El-Wakil, H.R. 1991. Achievements of soil solarization in Egypt. In: DeVay, J.E., Stapleton, J.J. Elmore, C.L. (Eds.), *Soil solarization: Proceedings of the first conference on soil solarisation*. Amman, Jordan. FAO plant production and protection paper 109, 200-212. Rome
- Sauvé, S., Desrosiers, M. 2014. A review of what is an emerging contaminant. *Chem. Cent. J.* 8, 1-15. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-8-15>
- Savary, S., Willocquet, L., Pethybridge, S.J., Esker, P., McRoberts, N., Nelson, A. 2019. The global burden of pathogens and pests on major food crops. *Nat. Ecol. Evol.* 3, 430-439. <https://doi.org/10.1038/s41559-018-0793-y>
- Schewe, J., Heinke, J., Gerten, D., Haddeland, I., Arnell, N. W., Clark, D. B., Dankers, R., Eisner, S., Fekete, B. M., Colón-González, F. J., Gosling, S. N., Kim, H., Liu, X., Masaki, Y., Portmann, F. T., Satoh, Y., Stacke, T., Tang, Q., Wada, Y., Wisser, D., Albrecht, T., Frieler, K., Piontek, F., Warszawski, L. Kabat, P. 2014. Multimodel assessment of water scarcity under climate change.

- Actas de la Proceedings of the National Academy of Science of the United State of America*, Vol. 111, No. 9, pp. 3245-3250. <https://doi.org/10.1073/pnas.1222460110>
- Schiwinning, S., Sala, O.E. 2004. Hierarchy of responses to resource pulses in arid land semi-arid ecosystems. *Oecologia* 141, 211-220. <https://doi.org/10.1007/s00442-004-1520-8>
- Schnitzer, M. 1991. Soil organic matter. The next 75 years. *Soil Sci.* 151, 41-58
- Schroeder, D. 1984. Soils-facts and concepts. International Potash Institute. Bern
- Scopa, A., Cándido, V., Dumontet, S., Pasquale, V., Miccolis, V. 2009. Repeated solarization and long-term effects on soil microbiological parameters and agronomic traits. *Crop Prot.* 28, 818-824. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2009.06.014>
- Senesi, N., Loffredo, E., D’Orazio, V., Brunetti, G., Miano, T., La Cava, P. 2001. Adsorption of pesticides by humic acids from organic amendment and soils. In: Clapp, C., Hayes, M., Senesi, N., Bloom, P., Jardine, P, (Eds.). *Humic Substances and Chemical Contaminants. Soil Science of America*, Madison, WI, 2001, pp. 129-153. <https://doi.org/10.2136/2001.humicsubstances.c8>
- Seoáñez Calvo, M. 1999. Contaminación del suelo: Estudios, tratamiento y gestión. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid
- Serrano-Lázaro, A., Verdín-Betancourt, F.A., Jayaraman, V.K., López-González, M.L., Hernández-Gordillo, A., Sierra-Santoyo, A., Bizarro M. 2020. Efficient photocatalytic elimination of Temephos pesticide using ZnO nanoflowers. *J. Photochem. Photobiol. A.* 393, e112414. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112414>
- Shifu, C., Gengyu, C. 2005 Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using floating photocatalyst TiO₂-SiO₂/beads by sunlight. *Sol. Energy* 79, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.10.006>
- Siebert, S., Burke, J., Faures, J. M., Frenken, K., Hoogeveen, J., Döll, P., Portmann, F. T. 2010. Groundwater use for irrigation – A global inventory. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 14, 1863-1880, <https://doi.org/10.5194/hess-14-1863-2010>
- Siegrist, R., Urynowicz, M., West, O., Crimi, M., Struse, A., Lowe, K. 2000. In situ chemical oxidation for remediation of contaminated soil and ground water. *Proceedings of the Water Environment Federation*. EPA. Pp. 203-224. <http://dx.doi.org/10.2175/193864700784545388>
- Simpson, A.J., Song, G., Smith, E., Lam, B., Novotny, E.H., Hayes, M.H.B. 2007. Unraveling the structural components of soil humin by use of solution-state nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 41, 876-883. <https://doi.org/10.1021/es061576c>

- Singh, S., Garg, A. 2021. Advanced oxidation processes for industrial effluent treatment. In: Shah, M.P. (Ed.), *Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants* Elsevier, Amsterdam. pp. 255-272. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821011-6.00012-8>
- Smith, L.J., Papendick, R.I. 1993. Soil organic matter dynamics and crop residue management. In: Metting, B. (Ed.). *Soil Microbial Ecology*. pp. 65-94. Marcel Dekker. New York
- Spadotto, C.A. 2002. Screening method for assessing pesticide leaching potential. *Pestic. Rev. Ecotoxicol. Meio Ambient.* 12, 69-78. <https://doi.org/10.5380/pes.v12i0.3151>
- Spark, K.M., Swift R.S. 2002. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Sci. Total Environ.* 298, 147-161. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00213-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00213-9)
- Sparks, D.L. 1996. *Methods of Soil Analysis. Part 3: Chemical Methods.* Soil Sci. Soc. Am., Madison WI
- Sparks, T.C., Bryant, R.J. 2021. Crop protection compounds trends and perspective. *Pest Manag. Sci.* <https://doi.org/10.1002/ps.6293>
- Spliid, N.H., Helweg, A., Heinrichson, K. 2006. Leaching and degradation of 21 pesticides in a full-scale model biobed. *Chemosphere* 65, 2223-2232. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.049>
- Stapleton, J.J., DeVay, J.E. 1986. Soil solarization: a non-chemical approach for management of plant pathogens and pests. *Crop Prot.* 5, 90-198. [https://doi.org/10.1016/0261-2194\(86\)90101-8](https://doi.org/10.1016/0261-2194(86)90101-8)
- Stapleton, J.J., Quick, J., DeVay, J.E. 1985. Soil solarization: Effects on soil properties, crop fertilization and plant growth. *Soil Biol. Biochem.* 17, 369-373. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(85\)90075-6](https://doi.org/10.1016/0038-0717(85)90075-6).
- Stevenson, F.J. 1994. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions.* Wiley, New York
- Syers, M.K, Hamblin, A., Pushparajah, E. 1995. Indicators and thresholds for the evaluation of sustainable land management. *Can. J. Soil Sci.* 75, 423-428. <https://doi.org/10.4141/cjss95-062>
- TAC-FAO. 1978. *Farming Systems Research and the International Agricultural Research (CGIAR). Technical Advisory Committee.* Agr. Develop. FAO. Rome.
- Tamietti G, Valentino D. 2001. Soil solarization: A useful tool for control of Verticillium wilt and weeds in eggplant crops under plastic in the Po valley. *J. Plant Pathol.* 83, 173-180. <https://doi.org/10.4454/JPP.V83I3.1126>

- Thevenot, M., Dousset, S., Hertkorn, N., Schmitt-Kopplin, P., Andreux, F. 2009. Interactions of diuron with dissolved organic matter from organic amendments. *Sci. Total Environ.* 407, 4297-4302. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.04.021>
- Thevenot, M., Dousset, S. 2015. Compost effect on diuron retention and transport in structured vineyard soils. *Pedosphere* 25, 25-36. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(14\)60073-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(14)60073-4)
- Tiryaki, O., Temur, C. 2010. The fate of pesticide in the environment. *J. Biol. Environ. Sci.* 4, 29-38. <http://jbes.uludag.edu.tr/PDFDOSYALAR/10/mak05.pdf>
- Trellu, C., Mousset, E., Pechaud, Y., Huguenot, D., van Hullebusch, E.D., Esposito, G., Oturan, M.A., 2016. Removal of hydrophobic organic pollutants from soil washing/flushing solutions: A critical review. *J. Hazard. Mater.* 306, 149-174. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.008>
- Trenberth, K. E., Dai, A., Van der Schrier, G., Jones, P. D., Barichivich, J., Briffa, K. R. and Sheffield, J. 2014. Global warming and changes in drought. *Nat. Clim. Chang.* 4, 17-22. <https://doi.org/10.1038/nclimate2067>
- Tung, T.H., Xu, D., Zhang, Y., Zhou, Q., Wu, Z. 2019. Removing humic acid from aqueous solution using titanium dioxide: A review. *Pol. J. Environ. Stud.* 28, 529-542. <https://doi.org/10.15244/pjoes/85196>
- UNESCO, ONU-Agua. 2020. Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2020: Agua y Cambio Climático. UNESCO, París. <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000373611.locale=es>
- UNFPA. 2020. Fondo de Población de las Naciones Unidas. <https://www.unfpa.org/es/data/world-population-dashboard>
- US Department of Commerce National Oceanic and Atmospheric Administration. 2021. National Weather Service. <https://www.noaa.gov/weather>
- Uyguner-Demirel, C.S., Birben, N.C., Bekbolet, M. 2017. Elucidation of background organic matter matrix effect on photocatalytic treatment of contaminants using TiO₂: A review. *Catal. Today* 284, 202-214. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.030>
- Van der Wal, A., Geydan, T.D., Kuyper, T.W., de Boer, W. 2013. A thread affair: linking fungal diversity and community dynamics to terrestrial decomposition processes. *FEMS Microbiol. Rev.* 37, 477-494. <https://doi.org/10.1111/1574-6976.12001>
- Van der Wal, A. De Boer, W. 2017. Dinner in the dark: Illuminating drivers of soil organic matter decomposition. *Soil Biol. Biochem.* 105, 45-48. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2016.11.006>

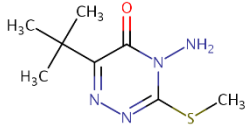
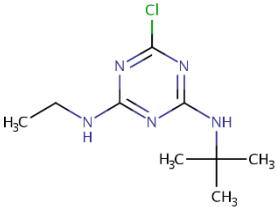
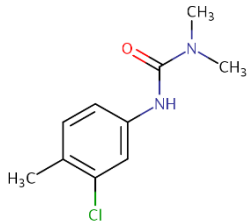
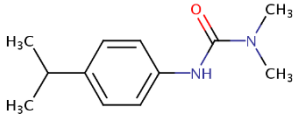
- Vasilescu, M.N. Medvedovici, A.V. 2005. Herbicides. Encyclopedia of Analytical Science. 2nd. Elsevier, Oxford. pp. 243-260. <http://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00256-9>
- Vaya, D., Surolia, P.K. 2020. Semiconductor based photocatalytic degradation of pesticides: An overview. *Environ. Technol. Innov.* 20, e101128. <http://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101128>
- Vela, N., Pérez-Lucas, G., Fenoll, J., Navarro, S., 2017a. Recent overview on the abatement of pesticide residues in water by photocatalytic treatment using TiO₂. In: Janus, M. (Ed.), Applications of titanium dioxide. Intech, Croatia. pp. 147-177. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.68802>
- Vela, N., Fenoll, J., Navarro, G., Garrido, I., Navarro, S. 2017b. Trial of solar heating methods (solarization and biosolarization) to reduce persistence of neonicotinoid and diamide insecticides in a semiarid Mediterranean soil. *Sci. Total Environ.* 590-591, 325-332. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.013>
- Vela, N., Pérez-Lucas, G., Navarro, M.J., Garrido, I., Fenoll, J., Navarro, S. 2017c. Evaluation of the leaching potential of anthranilamide insecticides through the soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 99, 465-469. <https://doi.org/10.1007/s00128-017-2155-x>
- Vela, N., Fenoll, J., Garrido, I., Pérez-Lucas, G., Flores, P., Hellín, P., Navarro, S. 2019. Reclamation of agro-wastewater polluted with pesticide residues using sunlight activated persulfate for agricultural reuse. *Sci. Total Environ.* 660, 923-930. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.060>.
- Wang, J., Hayes, F., Turner, R., Chadwick, D.R., Mills, G., Jones, D.L. 2019a. Effects of four years of elevated ozone on microbial biomass and extracellular enzyme activities in a semi-natural grassland. *Sci. Total Environ.* 660, 260-268. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.040>
- Wang, S., Wang, J., Wang, T., Li, C., Wu, Z., 2019b. Effects of ozone treatment on pesticide residues in food: a review. *Int. J. Food Sci. Technol.* 54, 301-312. <https://doi.org/10.1111/ijfs.13938>
- Wang, J., Li, X., Wang, H., Su, Z., Wang, X., Zhang, H. 2018. Dynamic changes in microbial communities during the bioremediation of herbicide (chlorimuron-ethyl and atrazine) contaminated soils by combined degrading bacteria. *PLoS ONE* 13, e0194753. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0194753>
- Wang, J., Wang, S., 2018. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chem. Eng. J.* 334, 1502-1517. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.059>

- Wang, J., Zhang, X., Li, G. 2012. Effects of ozonation on soil organic matter of contaminated soil containing residual oil. *J. Soils Sediment* 12, 117-127. [10.1007/s11368-011-0439-z](https://doi.org/10.1007/s11368-011-0439-z)
- Wang, Y., Roddick, F.A., Fan, L. 2017. Direct and indirect photolysis of seven micropollutants in secondary effluent from a wastewater lagoon. *Chemosphere* 185, 297-308. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.122>.
- WHO-IPCS, 2010. World Health Organization (WHO) & International Programme on Chemical Safety (IPCS). 2010. The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 2009. World Health Organization. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/44271>
- Worrall, F., Fernández-Pérez, M., Johnson, A.C., Flores-Cesperedes, F., González-Pradas, E. 2001. Limitations on the role of incorporated organic matter in reducing pesticide leaching. *J. Contam. Hydrol.* 49, 241-262. [https://doi.org/10.1016/s0169-7722\(00\)00197-2](https://doi.org/10.1016/s0169-7722(00)00197-2)
- WWAP (World Water Assessment Program). 2009. The United Nations World Water Development Report 3: Water in a Changing world 2009. UNESCO. London. <http://www.unesco.org/new/en/natural-sciences/environment/water/wwap/wwdr/wwdr3-2009/downloads-wwdr3>
- WWAP (World Water Assessment Program). 2019. Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos: No dejar a nadie atrás. UNESCO. París. <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000367304>
- Yarden, O., Gamliel, A., Aharonson, N., Katan, J. 1989. Solarization enhances dissipation of carbendazim (MBC) in soil. *Soil Biol. Biochem.* 21, 857-861. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(89\)90181-8](https://doi.org/10.1016/0038-0717(89)90181-8)
- Yasmina, M., Mourad, K., Mohammed, S.H., Khaoula, C. 2014. Treatment heterogeneous photocatalysis: Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. *Energy Procedia* 50, 559-566. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.068>
- Yasui, K. 2018. Acoustic Cavitation. In: *Acoustic Cavitation and Bubble Dynamics*. Springer International Publishing. Switzerland. pp. 1-35. https://doi.org/10.1007/978-3-319-68237-2_1
- Yates, S. R., Gan, J., Papiernik, S. K. 2003. Environmental fate of methyl bromide as a soil fumigant. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 177, 45-122. https://doi.org/10.1007/0-387-21725-8_2
- Yokoe, K., Maesaka, M., Murase, J., Asakawa, S. 2015. Solarization makes a great impact on the abundance and composition of microbial communities in soil. *Soil Sci. Plant Nutr.* 61, 641-652. <https://doi.org/10.1080/00380768.2015.1048183>

- Youssef, Z., Colombeau, L., Yesmurzayeva, N., Baros, F., Vanderesse, R., Hamieh, T., Toufaily, J., Frochot, C., Roques-Carmes, T., Acherar, S. 2018. Dye-sensitized nanoparticles for heterogeneous photocatalysis: Cases studies with TiO₂, ZnO, fullerene and graphene for water purification. *Dyes Pigm.* 159, 49-71. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.06.002>
- Zaller J.G. 2020. Pesticide Impacts on the Environment and Humans. In: *Daily Poison*. pp. 127-221. Springer, Cham. Switzerland. https://doi.org/10.1007/978-3-030-50530-1_2
- Zhang, W., Jiang, F., Ou, J. 2011. Global pesticide consumption and pollution: with Chinas as a focus. *Proc. Int. Acad. Ecol. Environ. Sci.* 1,125-144
- Zornoza, R., Acosta, J.A., Martínez-Martínez, S., Faz, A., Baath, E. 2015. Main factors controlling microbial community structure and function after reclamation of a tailing pond with aided phytostabilization. *Geoderma* 245-246, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.01.007>

7. MATERIAL SUPLEMENTARIO

Tabla 1MS: Principales características físico-químicas de los herbicidas estudiados (EPA, 2012; Lewis et al., 2016).

Herbicida	Estructura	Formula	PM	S _{H2O} (mg L ⁻¹)	P _v (mm Hg)	Log K _{ow}	pK _a	Log K _{oc}
Metribuzin (Triazina)		C ₈ H ₁₄ N ₄ OS	214,3	10.700	9,1x10 ⁻⁷	1,7	1,3	1,7
Terbutilazina (Triazina)		C ₉ H ₁₆ ClN ₅	229,7	6,6	1,1x10 ⁻⁶	3,4	1,9	2,3
Clortoluron (Fenil urea)		C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂ O	212,7	74,0	3,7x10 ⁻⁸	2,5	-	2,0
			206,3					
Isoproturon (Fenil urea)		C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O		70,2	4,1x10 ⁻⁵	2,5	-	2,3

Herbicida	Estructura	Formula	PM	S _{H2O} (mg L ⁻¹)	P _v (mm Hg)	Log K _{OW}	pK _a	Log K _{OC}
Aclonifen (Difenil éter)		C ₁₂ H ₉ ClN ₂ O ₃	264,7	1,4	1,2x10 ⁻⁷	4,4	-3,2	3,4
Oxifluorfen (Difenil éter)		C ₁₅ H ₁₁ ClF ₃ NO ₄	361,7	0,1	1,9x10 ⁻⁷	4,9	-	5,0
Pendimethalina (Dinitroanilina)		C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₄	281,3	0,3	2,5x10 ⁻²	5,4	2,8	3,7
Trifluralina (Dinitroanilina)		C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	335,3	0,2	7,1x10 ⁻⁵	5,3	-	4,2

Agriculture & Environment Research Unit (AERU) at the University of Hertfordshire (2020) The Pesticide Properties Database (PPDB); <http://www.herts.ac.uk/aeru/footprint>. KOCWIN included in the EPI Suite v4.10 program provides by US EPA (2020).

Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D.J., Green, A. 2016. An international database for pesticide risk assessments and management, Hum Ecol. Risk Assess. 22, 1050-1064.

US EPA. 2012. Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.10. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.

Tabla 2MS: Características físico-químicas del suelo utilizado (n = 3).

Parámetro	$\bar{X} \pm DE$
CE (dS m ⁻¹)	6,4 ± 0,48
pH (H ₂ O, 1:2)	7,9 ± 0,05
Arcilla (%)	24,2 ± 2,21
Limo fino (%)	28,3 ± 1,72
Limo grueso (%)	21,5 ± 2,12
Arena (%)	26 ± 1,51
% MO	1,9 ± 0,09
% CO	1,1 ± 0,05
% NT	0,1 ± 0,01
C/N	11,0 ± 1,53
CIC (cmol kg ⁻¹)	11,6 ± 0,35
Densidad (g cm ⁻³)	1,4 ± 0,07
% CaCO ₃	24,6 ± 1,40
Ca (mg g ⁻¹)	9.78 ± 0.29
Mg (mg g ⁻¹)	0.84 ± 0.05
K (mg g ⁻¹)	1.07 ± 0.29
Na (μg g ⁻¹)	1.52 ± 0.23
Fe (μg g ⁻¹)	4.36 ± 1.06
Cu (μg g ⁻¹)	9.41 ± 2.36
Zn (μg g ⁻¹)	4.53 ± 1.74

Tabla 3MS: Parámetros físico-químicos de los enmendantes utilizados en el estudio de lixiviación (n = 3).

Parámetro	Enmendante ($\bar{X} \pm DE$)		
	RAF	RAI	ECO
pH (1:2)	6,7 ± 0,03	8,8 ± 0,04	7,7 ± 0,03
CE (dS m ⁻¹)	12,4 ± 0,61	3,9 ± 0,25	13,0 ± 0,55
CT (%)	41,2 ± 0,21	41,3 ± 0,1	19,1 ± 0,3
CO (%)	40,4 ± 0,13	40,8 ± 0,1	16,6 ± 0,12
CT _{HIDROSOLUBLE} (μg g ⁻¹)	8028 ± 399	78248 ± 2437	11112 ± 314
NT (%)	3,8 ± 0,03	6,1 ± 0,02	1,9 ± 0,03
NT _{HIDROSOLUBLE} (μg g ⁻¹)	1602 ± 433	22156 ± 855	3734 ± 40
C/N	10,8	6,8	10,1
Ca (%)	1,40 ± 0,13	0,39 ± 0,01	4,67 ± 0,92
K (%)	1,73 ± 0,16	1,09 ± 0,06	1,46 ± 0,12
Mg (%)	0,53 ± 0,05	0,35 ± 0,01	0,62 ± 0,03
Na (%)	0,36 ± 0,03	0,09 ± 0,01	0,17 ± 0,02
P (%)	0,36 ± 0,03	0,89 ± 0,08	0,25 ± 0,03
S (%)	0,88 ± 0,08	0,56 ± 0,02	2,33 ± 0,69
Fe (μg g ⁻¹)	1997 ± 256	572 ± 3	5833 ± 342
Mn (μg g ⁻¹)	92,4 ± 9,4	87,0 ± 2,8	373 ± 31
Pb (μg g ⁻¹)	17,4 ± 1,7	1,6 ± 0,0	4,2 ± 0,2
Cu (μg g ⁻¹)	24,5 ± 2,1	35,2 ± 1,4	14,7 ± 1,2
Cr (μg g ⁻¹)	15,0 ± 1,3	5,2 ± 1,0	16,8 ± 0,6
Ni (μg g ⁻¹)	4,7 ± 0,2	1,3 ± 0,2	2,4 ± 0,1
Zn (μg g ⁻¹)	95,3 ± 9,5	166 ± 9	56,7 ± 4,6
Cd (μg g ⁻¹)	< 0,01	< 0,01	< 0,01

Tabla 4MS: Principales características físico-químicas de los enmendantes utilizados como biofumigantes en el estudio de biosolarización (n = 3).

Parámetro	Biofumigante ($\bar{X} \pm DE$)			
	GUN	VRC	ESC	ABV
pH (1:2)	6,69 ± 0,03	8,41 ± 0,10	8,85 ± 0,01	6,88 ± 0,03
CE (dS m ⁻¹)	2,28 ± 0,04	0,39 ± 0,03	1,44 ± 0,04	1,59 ± 0,03
CO (g kg ⁻¹)	241,9 ± 2,4	187,2 ± 9,7	306,7 ± 9,1	343,9 ± 3,1
NT (g kg ⁻¹)	115,3 ± 4,1	16,5 ± 1,2	20,4 ± 0,2	75,6 ± 0,9
C/N	2,10 ± 0,21	11,3 ± 1,21	15,0 ± 1,7	4,5 ± 0,15
Na (%)	0,05 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,60 ± 0,02	0,22 ± 0,01
K (%)	1,33 ± 0,20	1,98 ± 0,03	4,19 ± 0,08	2,56 ± 0,11
Ca (%)	3,24 ± 0,63	2,99 ± 0,01	4,05 ± 0,12	2,03 ± 0,01
Mg (%)	1,12 ± 0,23	0,95 ± 0,03	0,91 ± 0,05	0,49 ± 0,01
P (%)	0,32 ± 0,04	1,24 ± 0,08	0,53 ± 0,01	0,32 ± 0,01
S (%)	1,98 ± 0,26	0,46 ± 0,01	0,61 ± 0,02	1,74 ± 0,02
Al (%)	0,09 ± 0,01	2,05 ± 0,05	0,47 ± 0,04	0,06 ± 0,01
Fe (μg g ⁻¹)	975 ± 33	14367 ± 609	2868 ± 9,98	701 ± 8,59
Cu (μg g ⁻¹)	974 ± 207	48,58 ± 0,03	26,18 ± 0,17	26,49 ± 0,03
Mn (μg g ⁻¹)	116 ± 20	657 ± 2,31	196,9 ± 1,35	79,83 ± 1,08
Mo (μg g ⁻¹)	0,53 ± 0,12	5,24 ± 0,10	4,47 ± 0,09	1,24 ± 0,17
B (μg g ⁻¹)	13,39 ± 2,50	27,13 ± 0,15	60,88 ± 0,98	15,88 ± 1,36
Ni (μg g ⁻¹)	6,50 ± 1,67	61,20 ± 0,01	11,24 ± 0,11	10,66 ± 0,20
As (μg g ⁻¹)	3,79 ± 0,79	52,25 ± 0,54	14,25 ± 0,34	2,50 ± 0,15
Cd (μg g ⁻¹)	0,15 ± 0,02	0,56 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,07 ± 0,01
Cr (μg g ⁻¹)	37,60 ± 11,43	230,3 ± 1,67	32,22 ± 0,85	36,60 ± 1,42
Pb (μg g ⁻¹)	2,13 ± 0,38	36,33 ± 2,40	7,19 ± 0,04	2,00 ± 0,53
Li (μg g ⁻¹)	1,52 ± 0,15	18,46 ± 0,07	8,37 ± 0,20	1,52 ± 0,03
Rb (μg g ⁻¹)	3,16 ± 0,55	47,57 ± 1,64	28,89 ± 0,42	9,65 ± 0,35
Be (μg g ⁻¹)	0,06 ± 0,00	0,78 ± 0,08	0,19 ± 0,01	0,05 ± 0,01
Bi (μg g ⁻¹)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Co (μg g ⁻¹)	1,12 ± 0,33	7,53 ± 0,01	0,15 ± 0,03	0,96 ± 0,06
Zn (μg g ⁻¹)	32,93 ± 4,89	326,1 ± 0,67	103,0 ± 1,77	75,5 ± 2,33
La (μg g ⁻¹)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Sb (μg g ⁻¹)	0,23 ± 0,11	< 0,01	< 0,01	0,21 ± 0,06
Se (μg g ⁻¹)	0,25 ± 0,06	4,27 ± 0,10	0,24 ± 0,02	0,25 ± 0,06
Si (μg g ⁻¹)	2,47 ± 5,42	40,48 ± 2,56	24,00 ± 3,91	261 ± 1,10
Sr (μg g ⁻¹)	34,34 ± 6,17	74,80 ± 1,62	399,8 ± 0,49	76,62 ± 1,75
Ti (μg g ⁻¹)	25,73 ± 2,73	224,6 ± 13,22	54,82 ± 3,55	93,37 ± 1,97
V (μg g ⁻¹)	1,90 ± 0,47	29,31 ± 0,56	7,38 ± 0,12	0,78 ± 0,32
Tl (μg g ⁻¹)	2,29 ± 0,37	7,86 ± 0,70	4,28 ± 0,10	0,87 ± 0,23

Tabla 5MS: Balance de masas tras el proceso de lixiviación en el suelo control y en los enmendados

Herbicida	CA ^a	US				S + AGF ^b				S-AGI ^c				S-ECO ^d			
		CRL ^e	CRS ^f	CTR ^g	DM ^h	CRL ^e	CRS ^f	CTR ^g	DM ^h	CRL ^e	CRS ^f	CTR ^g	DM ^h	CRL ^e	CRS ^f	CTR ^g	DM ^h
Metribuzin	297	281	0	281	-16	273	0	273	-24	279	0	279	-18	284	0	284	-13
Terbutilazine	307	225	80	305	-2	175	129	304	-3	166	153	319	12	117	179	296	-11
Clortoluron	300	283	0	283	-17	231	44	275	-25	259	29	288	-12	245	31	276	-24
Isoproturon	302	266	34	300	-2	209	90	299	-3	221	79	300	-2	210	93	303	1
Aclonifen	294	0	287	287	-7	0	283	283	-11	0	305	305	11	0	303	303	9
Oxifluorfen	301	0	292	292	-9	0	300	300	-1	0	306	306	5	0	299	301	-2
Trifluralina	306	0	288	288	-18	0	289	289	-17	0	295	295	-11	0	290	290	-16
Pendimetalina	300	0	288	288	-12	0	296	296	-4	0	305	305	5	0	314	314	14

^a Cantidad añadida (μg); ^b Residuos agroforestales; ^c Residuos agroindustriales; ^d Estiércol; ^e Cantidad recuperada en lixiviados (μg); ^f Cantidad recuperada en suelo (μg); ^g Cantidad total recuperada en suelo y agua (μg); ^h Diferencia media (CTR-CA).

Tabla 6MS: Índices de lixiviación calculados en el suelo control y en los enmendados.

Herbicide	Suelo															
	CS				S + RAF				S + RAI				S + ECO			
	GUS	LIX	RLPI	ELI	GUS	LIX	RLPI	ELI	GUS	LIX	RLPI	ELI	GUS	LIX	RLPI	ELI
Metribuzin	6,7	1,0	0,6	1,9	5,3	0,8	2,5	1,9	5,2	0,9	2,3	1,9	6,4	0,9	0,9	1,9
Terbutilazina	4,7	0,7	4,5	1,3	4,5	0,7	5,9	0,8	3,8	0,4	12	0,7	4,4	0,6	6,2	0,3
Clortoluron	5,5	0,9	0,8	1,8	6,2	0,9	1,0	1,4	5,6	0,9	1,8	1,6	6,0	0,9	1,2	1,5
Isoproturon	6,9	1,0	0,5	1,7	6,4	0,9	0,8	1,1	5,8	0,9	1,5	1,2	6,5	1,0	0,7	0,9
Aclonifen	4,4	0,8	3,3	0,0	2,7	0,4	15	0,0	2,6	0,2	24	0,0	2,5	0,2	23	0,0
Oxifluorfen	-0,8	0,0	422	0,0	-1,6	0,0	450	0,0	-0,9	0,0	826	0,0	-1,2	0,0	707	0,0
Trifluralina	-1,9	0,0	2224	0,0	-2,9	0,0	8524	0,0	-1,9	0,0	5823	0,0	-2,6	0,0	3810	0,0
Pendimetalina	-2,3	0,0	1904	0,0	-3,5	0,0	7102	0,0	-2,4	0,0	3895	0,0	-3,3	0,0	4011	0,0

Potencial de lixiviación elevado Potencial de lixiviación medio Potencial de lixiviación limitado Potencial de lixiviación nulo

ÍNDICE	CRITERIO
GUS	GUS > 2.8: Móvil; 1.8 > GUS < 2.8: Transición; GUS < 1.8: Inmóvil
RLPI	RLPI ≤ 10: Móvil; 10 > RLPI < 2000: Transición; RLPI ≥ 2000: Inmóvil
LIX	LIX = 1: Muy móvil; 0.1 > LIX < 1: Móvil; 0 > LIX < 0.1: Transición; LIX = 0: Inmóvil
ELI	ELI ≤ 0.1: Inmóvil; 0.1 > ELI ≤ 0.6: Transición; 0.6 > ELI ≤ 1.5: Móvil, 1.5 > ELI ≤ 2: Muy móvil

Tabla 7MS: Parámetros estadísticos derivados del ajuste según el modelo de primer orden para la degradación de los herbicidas durante la solarización del suelo.

H	Treatment																							
	SC				SS				SBESC				BSABV				SBVRC				SBGUN			
	R	$k \times 10^{-2}$	$S_{Y/X}$	$t_{1/2}$	R	$k \times 10^{-2}$	$S_{Y/X}$	$t_{1/2}$	R	$k \times 10^{-2}$	$S_{Y/X}$	$t_{1/2}$	R	$k \times 10^{-2}$	$S_{Y/X}$	$t_{1/2}$	R	$k \times 10^{-2}$	$S_{Y/X}$	$t_{1/2}$	R	$k \times 10^{-2}$	$S_{Y/X}$	$t_{1/2}$
MZ	0,96	0,84	0,05	83	0,83	1,13	0,14	61	0,93	2,70	0,19	26	0,95	1,63	0,10	42	0,75	1,09	0,17	64	0,90	1,30	0,12	53
TZ	0,98	1,39	0,06	50	0,99	2,49	0,08	28	0,94	3,30	0,23	21	0,73	3,87	0,64	18	0,99	3,27	0,11	21	0,90	3,14	0,29	22
IR	0,94	0,65	0,04	107	0,87	0,85	0,09	82	0,72	1,81	0,31	38	0,98	1,21	0,04	57	0,91	1,07	0,09	65	0,78	0,96	0,14	72
CR	0,96	0,96	0,05	72	0,97	1,75	0,09	40	0,94	7,99	0,54	9	0,95	2,38	0,15	29	0,93	1,57	0,12	44	0,96	1,81	0,11	38
AF	0,95	0,56	0,04	124	0,85	1,16	0,14	60	0,83	5,74	0,71	12	0,90	2,12	0,20	33	0,85	1,58	0,18	44	0,75	1,11	0,17	62
OF	0,94	0,46	0,03	151	0,83	1,04	0,13	67	0,88	4,36	0,44	16	0,88	2,00	0,20	34	0,86	1,59	0,18	44	0,82	1,14	0,14	61
TL	0,99	1,18	0,01	59	0,95	2,70	0,18	26	0,91	8,71	0,75	8	0,98	3,86	0,15	18	0,76	3,25	0,50	21	0,83	2,66	0,33	26
PL	0,93	0,49	0,04	141	0,78	1,33	0,19	52	0,88	7,80	0,79	9	0,79	2,04	0,29	34	0,73	1,93	0,32	36	0,74	1,63	0,27	43

$S_{Y/X}$: Standard Error of Estimate

Tabla 8MS: Incidencia de los distintos tratamientos de solarización sobre los t_½ de los herbicidas de acuerdo con ANOVA y el test post-hoc de Tukey (p<0.05).

Tratamiento	Diferencia Media (DM) y Significación Estadística (SE)*																
	MZ		TZ		IR		CR		AF		OF		TL		PL		
	DM t _½	SE	DM t _½	SE	DM t _½	SE	DM t _½	SE	DM t _½	SE	DM t _½	SE	DM t _½	SE	DM t _½	SE	
SC	SS	22*	0,000	22*	0,000	25*	0,001	32*	0,000	64*	0,000	84*	0,000	33*	0,000	89*	0,000*
	SBESC	57*	0,000	29*	0,000	69*	0,000	63*	0,000	112*	0,000	135*	0,000	51*	0,000	132*	0,000*
	SBABV	41*	0,001	32*	0,000	50*	0,000	43*	0,000	91*	0,000	117*	0,000	41*	0,000	107*	0,000*
	SBWRC	19*	0,000	29*	0,000	42*	0,000	28*	0,000	80*	0,000	107*	0,000	38*	0,000	105*	0,000*
	SBGUN	30*	0,000	28*	0,000	35*	0,000	34*	0,000	62*	0,000	90*	0,000	33*	0,000	98*	0,000*
SS	SC	-22*	0,000	-22*	0,000	-25*	0,001	-32*	0,000	-64*	0,000	-84*	0,000	-33*	0,000	-89*	0,000*
	SBESC	35*	0,000	7	0,250	44*	0,000	31	0,070	48*	0,000	51*	0,000	18*	0,000	43*	0,000*
	SBABV	19*	0,002	10	0,051	25*	0,001	11	0,852	27*	0,000	33*	0,000	8	0,064	18*	0,001*
	SBWRC	-3	0,919	7	0,212	17*	0,018	-4	0,991	16*	0,003	23*	0,001	5	0,393	16*	0,003*
	SBGUN	8	0,292	6	0,391	10	0,255	2*	0,000	-2	0,985	6	0,604	0	1,000	9	0,116
SBESC	SC	-57*	0,000	-29*	0,000	-69*	0,000	-63*	0,000	-112*	0,000	-135*	0,000	-51	0,000	-132*	0,000*
	SS	-34*	0,000	-7	0,250	-44*	0,000	-31*	0,000	-48*	0,000	-51*	0,000	-18*	0,000	-43*	0,000*
	SBABV	-16*	0,006	3	0,908	-19*	0,008	-20*	0,001	-21*	0,000	-18*	0,004	-10*	0,017	-25*	0,000*
	SBWRC	-38*	0,000	0	1,000	-27*	0,000	-35*	0,000	-32*	0,000	-28*	0,000	-13*	0,002	-27*	0,000*
	SBGUN	-27*	0,000	-1	0,999	-34*	0,000	-29*	0,000	-50*	0,000	-45*	0,000	-18*	0,000	-34*	0,000*
SBABV	SC	-41*	0,000	-32*	0,000	-50*	0,000	-43*	0,000	-91*	0,000	-117*	0,000	-41*	0,000	-107*	0,000*
	SS	-19*	0,002	-10	0,051	-25*	0,001	-11	0,070	-27*	0,000	-33*	0,000	-8	0,064	-18*	0,001*
	SBESC	16	0,006	-3	0,908	19*	0,008	20*	0,001	21*	0,000	18*	0,004	10*	0,017	25*	0,000*
	SBWRC	-22*	0,000	-3	0,941	-8	0,466	-15*	0,010	-11*	0,038	-10*	0,000	-3	0,828	-2	0,986
	SBGUN	-11	0,065	-4	0,760	-15*	0,040	-9	0,174	-29*	0,000	-27*	0,148	-8	0,064	-9	0,116
SBWRC	SC	-19*	0,001	-29*	0,000	-42*	0,000	-28*	0,000	-80*	0,000	-107*	0,000	-38*	0,000	-105*	0,000*
	SS	3	0,919	-7	0,212	-17*	0,018	4	0,852	-16*	0,003	-23*	0,001	-5	0,393	-16*	0,003*
	SBESC	38*	0,006	0	1,000	27*	0,000	35*	0,000	32*	0,001	28*	0,000	13*	0,002	27*	0,000*
	SBABV	22*	0,000	3	0,941	8	0,466	15*	0,010	11*	0,038	10	0,148	3	0,828	2	0,986
	SBGUN	11	0,065	-1	0,997	-7	0,596	6	0,542	-18*	0,000	-17*	0,006	-5	0,393	-7	0,299
SBGUN	SC	-30*	0,000	-28*	0,000	-35*	0,000	-34*	0,000	-62*	0,000	-90*	0,000	-33*	0,000	-98*	0,000*
	SS	-8	0,292	-6	0,391	-10	0,255	-2	0,991	2	0,985	-6	0,604	0	1,000	-9	0,116
	SBESC	27*	0,006	1	0,999	34*	0,000	29*	0,000	50*	0,000	45*	0,000	18*	0,000	34*	0,000*
	SBABV	11	0,065	4	0,760	15*	0,040	9	0,174	29*	0,000	27*	0,000	8	0,064	8	0,116
	SBWRC	-11	0,065	1	0,997	7	0,596	-6	0,542	18*	0,001	17*	0,006	5	0,393	7	0,299

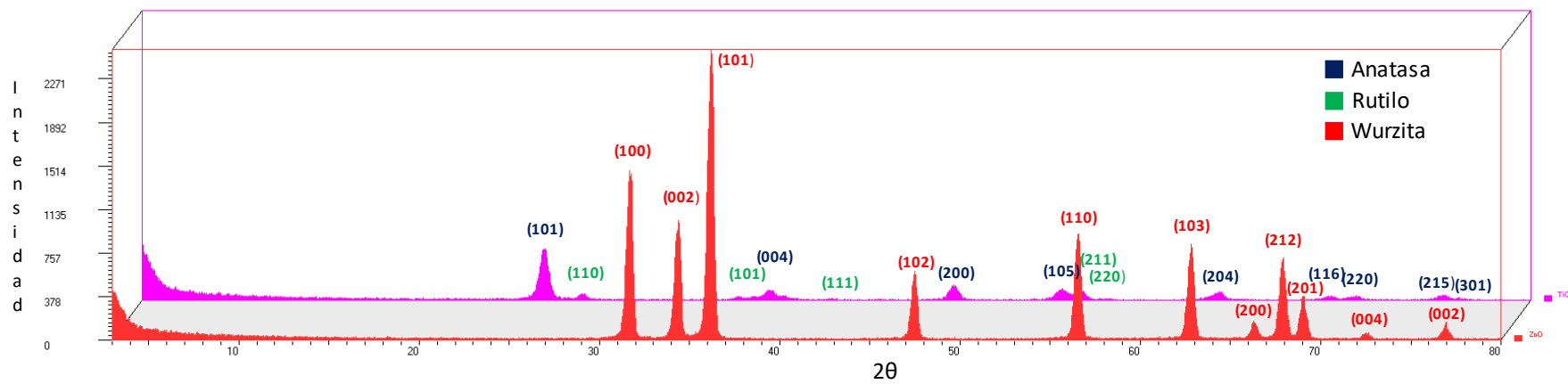


Figura 1MS: Difractogramas obtenidos para TiO₂ P25 y ZnO.

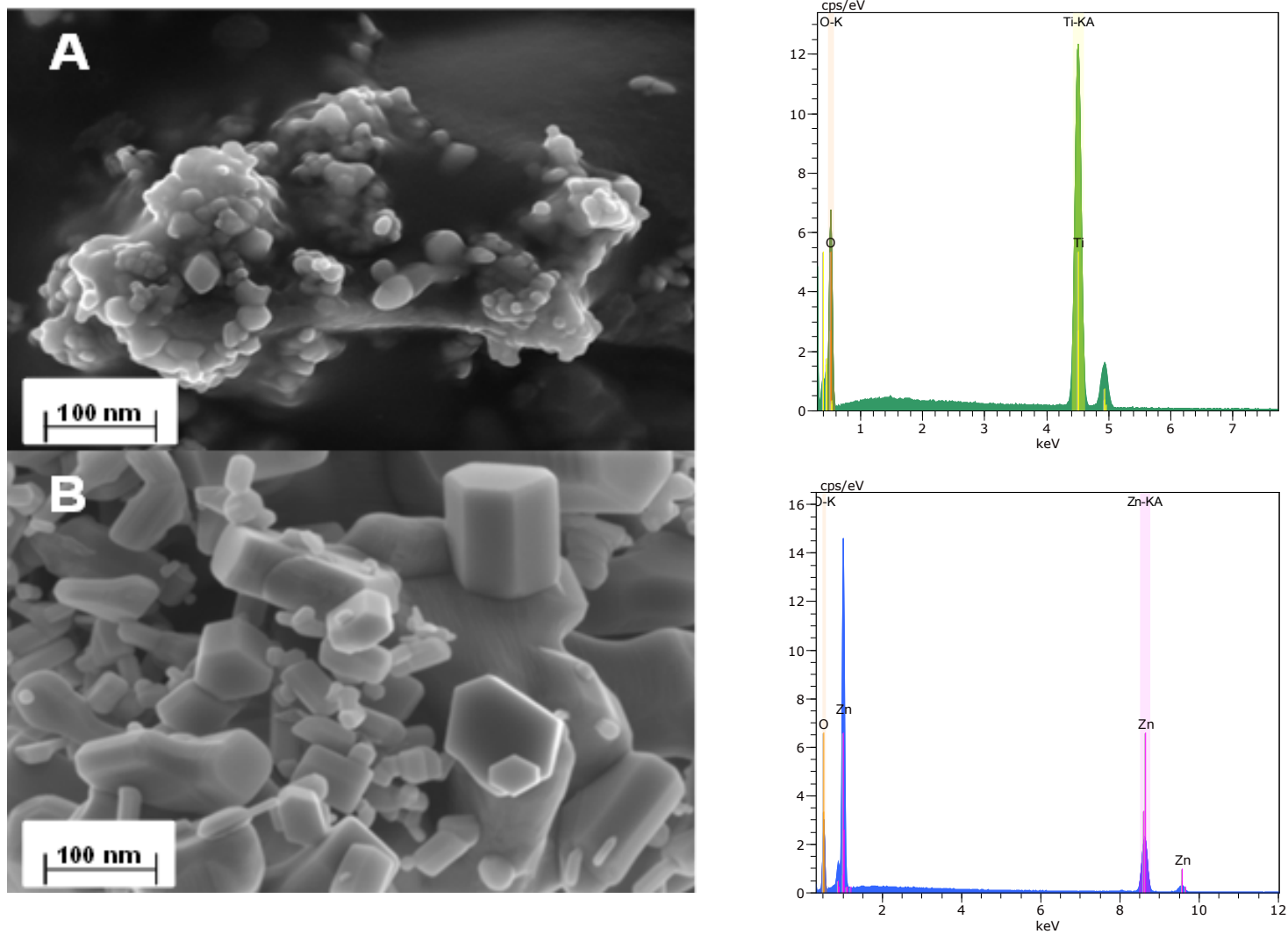


Figura 2MS: Imágenes (SEM) de TiO₂ P25 Aeroxide (A) y ZnO (B).

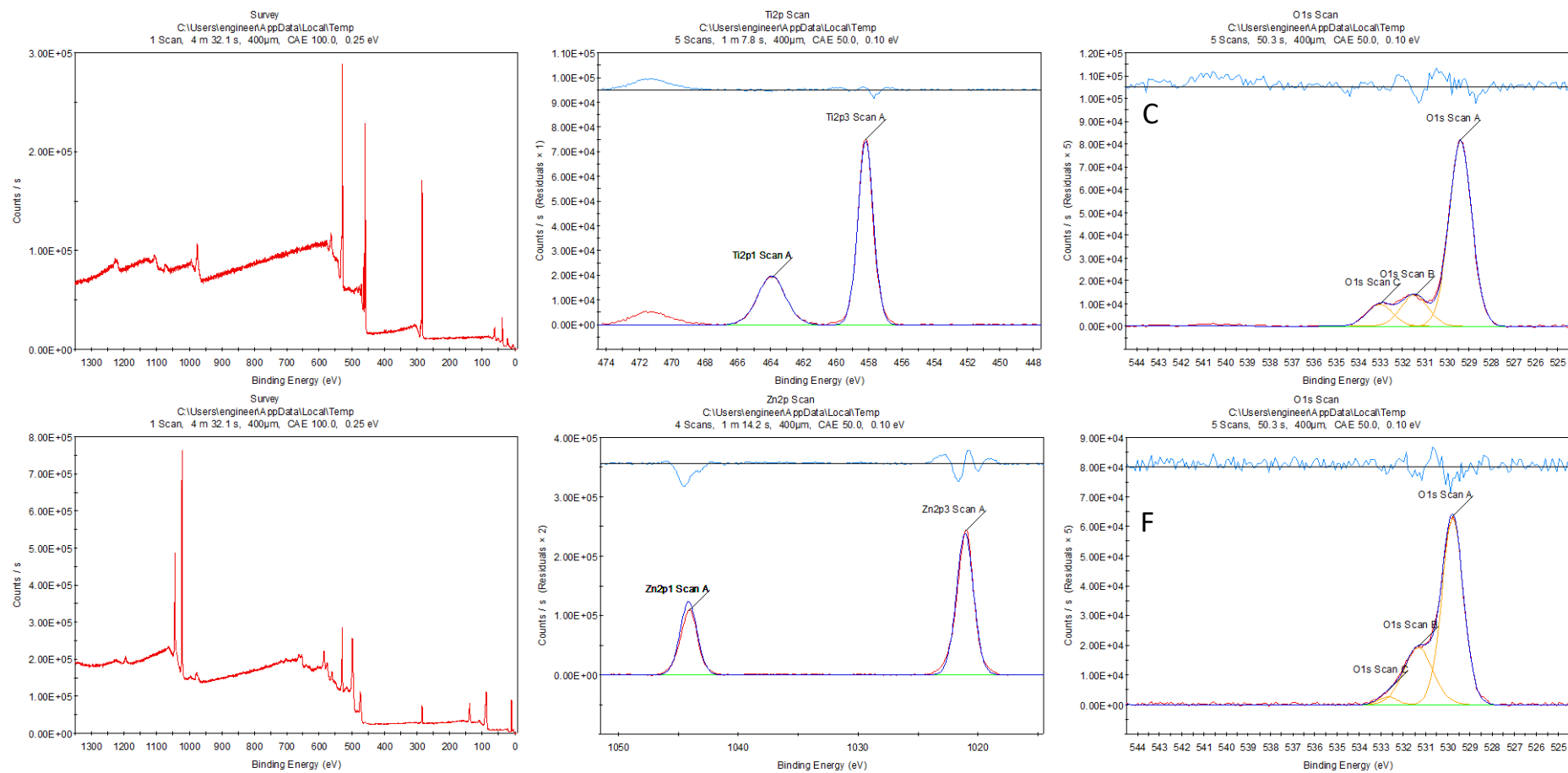


Figura 3MS: Espectro XPS de TiO₂ (A) y ZnO (D); Espectros de energía de enlace de alta resolución para Ti2p, O1s (B, C) y Zn2p O1s (E, F).

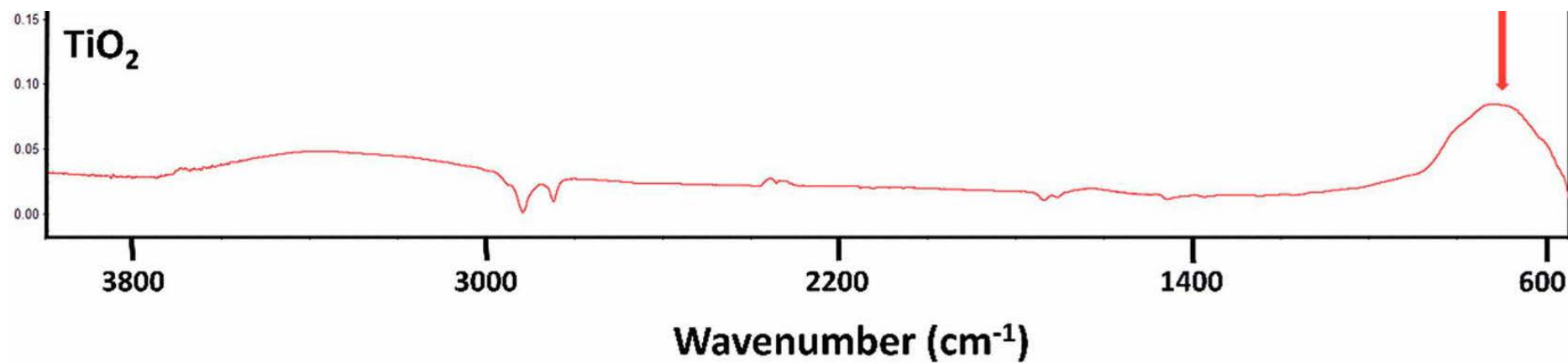


Figura 4MS: Espectro de infrarrojos de nanopartículas de TiO₂.

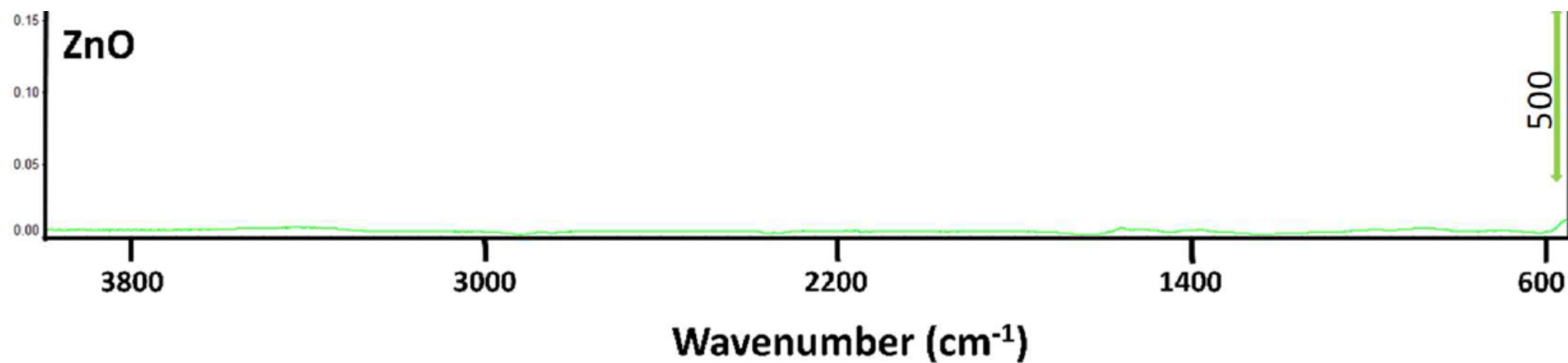
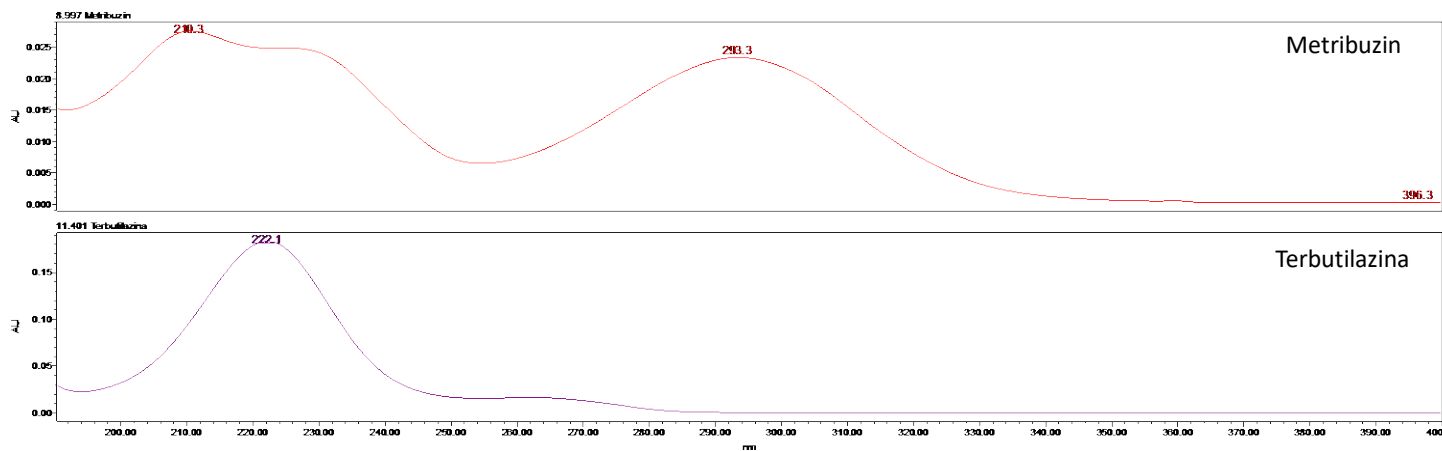
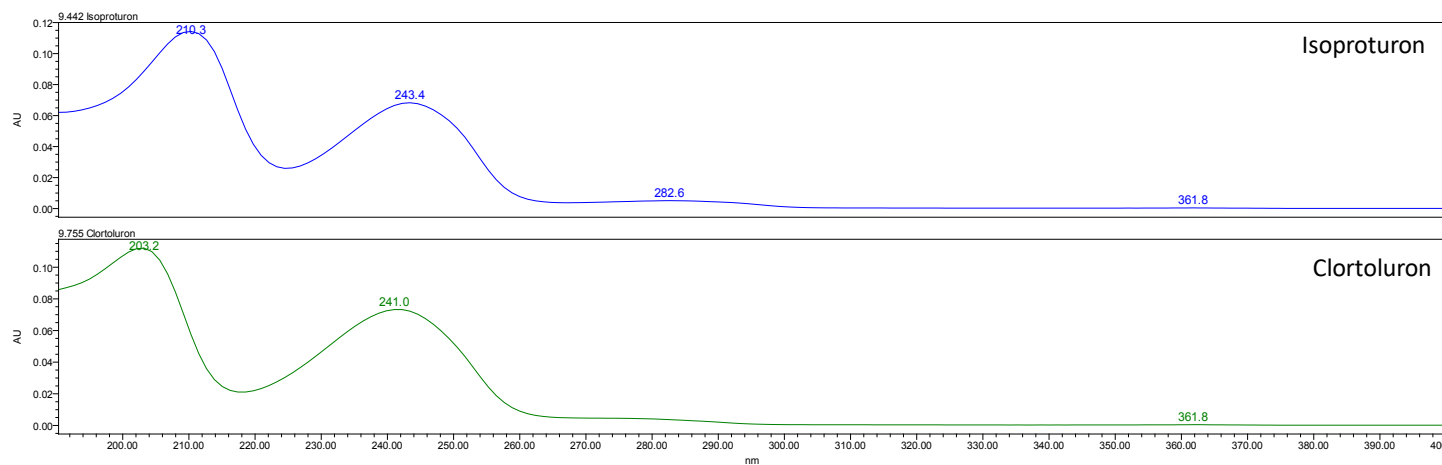


Figura 5MS: Espectro de infrarrojos de nanopartículas de ZnO.



TRIAZINAS



FENIL UREAS

(continuación)

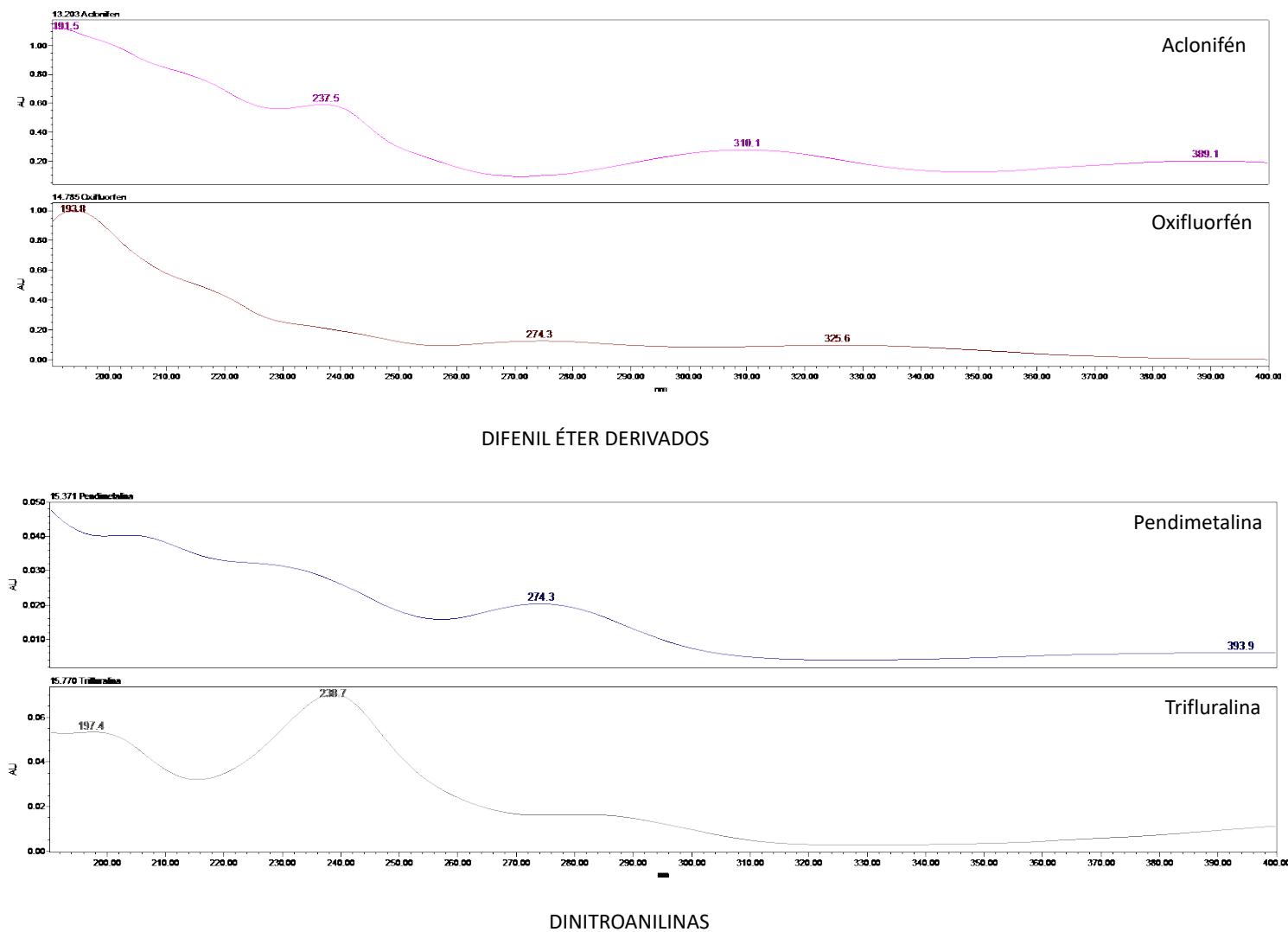


Figura 6MS: Espectros de absorción de los herbicidas estudiados (190-400 nm).

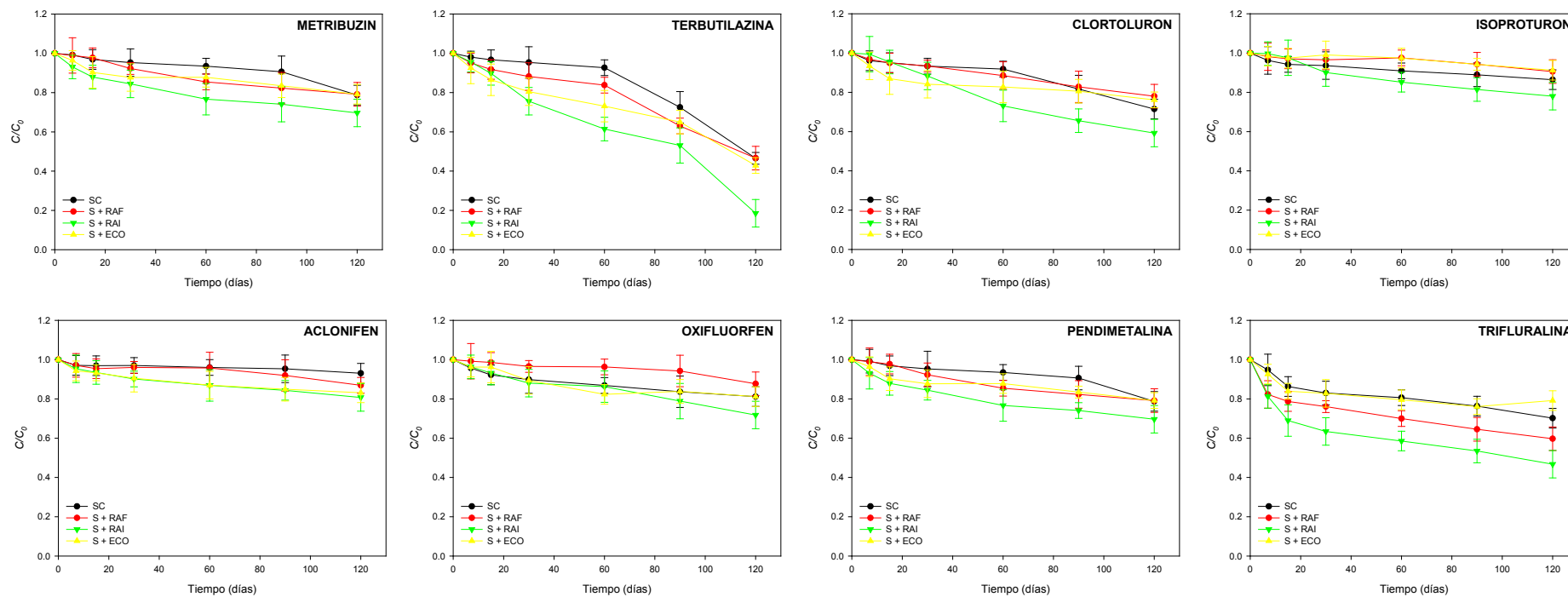


Figura 7MS: Evolución de los residuos de herbicidas en el suelo control (SC) y en los enmendados con RAF, RAI y ECO.

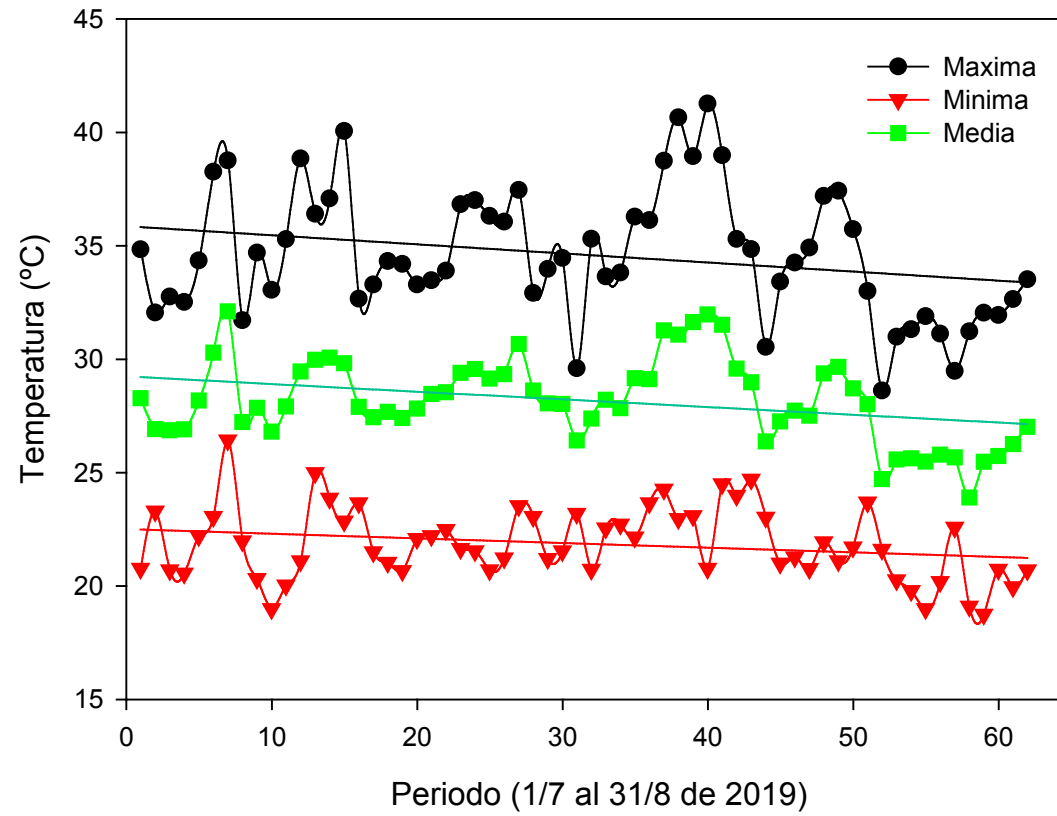


Figura 8MS: Temperatura ambiente (máxima, media y mínima) durante el ensayo de solarización del suelo

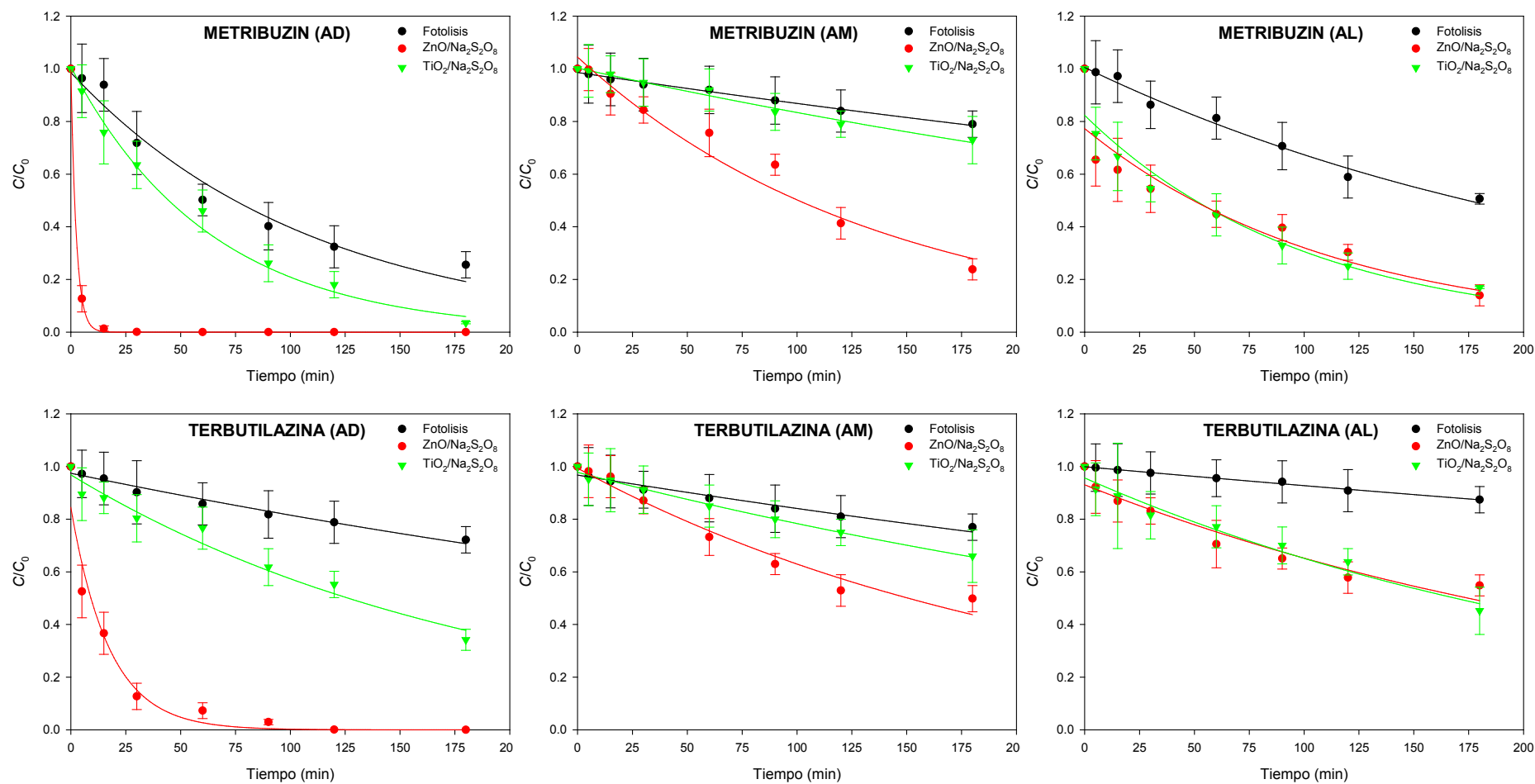


Figura 9MS: Evolución de los residuos de herbicidas triazínicos durante el tratamiento mediante fotocatalisis heterogénea (AD: agua desionizada; AM: agua mineral; AL: agua de lixiviación).

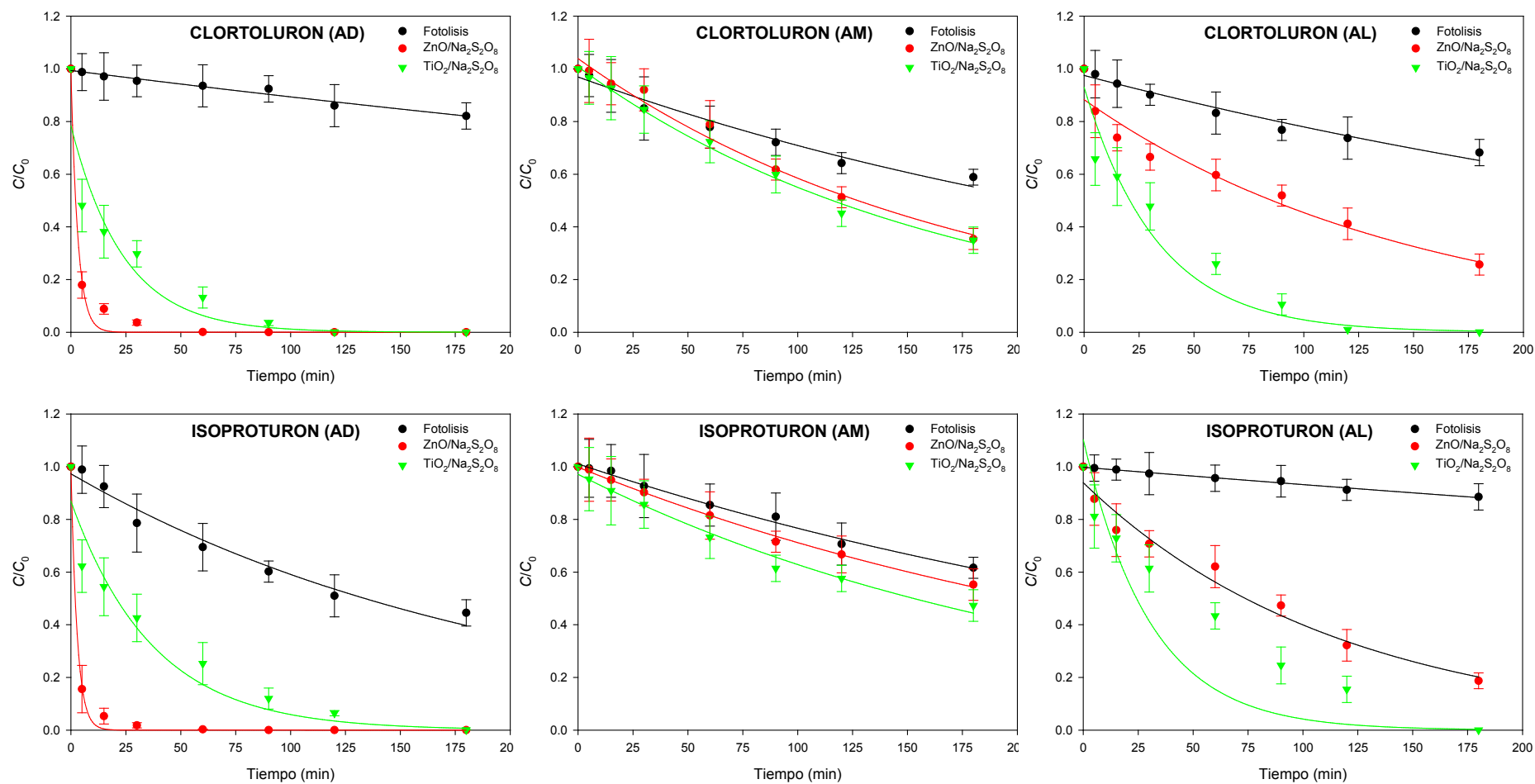


Figura 10MS: Evolución de los residuos de herbicidas fenil ureicos durante el tratamiento mediante fotocatalisis heterogénea (AD: agua desionizada; AM: agua mineral; AL: agua de lixiviación).

8. ACTIVIDADES FORMATIVAS Y PRODUCCIÓN CIENTÍFICA



ACTIVIDADES FORMATIVAS

- **CURSO ACADÉMICO 2017-18**

- Curso: Divulgación de la ciencia. Divulgar ciencia: Un reto necesario. 10 h
- Curso: Marco general de los estudios de doctorado: Jornada de bienvenida. 4 h.

- **CURSO ACADÉMICO 2018/2019**

- Curso: Procedimiento para la elaboración de informes y documentos científico-técnicos. 20 h
- Comunicación científica: Asistencia a las V JORNADAS DOCTORALES DE LA UNIVERSIDAD DE MURCIA. 30 h.

- **CURSO ACADÉMICO 2019/2020**

- Curso Presentación pública de resultados científicos. artículos, libros, congresos y patentes. 20 h
- Curso: Ética e integridad en la investigación científica. Código de buenas prácticas científicas. 25 h.

ACTIVIDADES ADICIONALES

- **CURSO ACADÉMICO 2018/2019**

- Ponencia Universidad Earth (Costa Rica). 20 h
- Comunicación oral en el V JORNADAS DOCTORALES DE LA UNIVERSIDAD DE MURCIA y preparación para la misma (31/5/2019). 10 h.
- Participación y exposición de una comunicación científica en el XVI SYMPOSIUM IN PESTICIDE CHEMISTRY, celebrado en Piacenza, Italia (5/9/2019). 20 h

- **CURSO ACADÉMICO 2019/2020**

- Estancia Predoctoral en la University of Technology, (Gdansk, Polonia). (1/1/2019 a 31/3/2019).
- Curso: GESTIÓN DE RESIDUOS (7/4/2020). Organiza Colegio Oficial de Químicos de Murcia y la Asociación de Químicos de Murcia.10 h.
- Curso: Aguas Residuales (23/6/2020). Organiza Colegio Oficial de Químicos de Murcia y la Asociación de Químicos de Murcia 10 h.

- **CURSO ACADÉMICO 2020/2021**

- Curso: ENERGÍAS RENOVABLES EN EL SECTOR AGRARIO (30/11/2020). Organiza Colegio Oficial de Químicos de Murcia y la Asociación de Químicos de Murcia 15 h.

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

- Pérez-Lucas, G, Gambín, M, Navarro, S. 2020 Leaching behaviour appraisal of eight persistent herbicides on a loam soil amended with different composted organic wastes using screening indices. *J. Environ. Manag.* 273: 111179. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111179>.
- Pérez-Lucas G, Gambín, M, Navarro, S. 2021. Influence of solar heating on herbicide dissipation in polluted soils. *Arch. Agron. Soil Sci.* <https://doi.org/10.1080/03650340.2021.1914331>
- Gambín, M., Pérez-Lucas, G., Navarro, S. 2021. Removal kinetics of four leacher herbicides through solar heterogeneous photocatalysis as influenced by water matrix components. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* <https://doi.org/10.1007/s00128-021-03158-y>

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1: Principales contaminantes en el medio hídrico	12
Tabla 1.2: Clasificación del riesgo toxicológico de los plaguicidas según la OMS destino de los plaguicidas en el medio ambiente.	26
Tabla 1.3: Propiedades fisicoquímicas y factores involucrados en el comportamiento de los plaguicidas en el medio ambiente.....	32
Tabla 1.4: Resumen de los principales PAOs	38
Tabla 1.5: Principales técnicas mediante tratamientos de aislamiento y contención.....	48
Tabla 1.6: Principales técnicas de tratamientos por eliminación	48
Tabla 3.1: Estándares analíticos empleados	65
Tabla 3.2: Propiedades físico-químicas de los materiales semiconductores empleados	66
Tabla 3.3: Criterios establecidos por diversos índices para evaluar el potencial de lixiviación de los herbicidas a través del suelo	71
Tabla 3.4: Resumen de los ensayos realizados y códigos empleados	71
Tabla 3.5: Condiciones cromatográficas en HPLC-DAD	78
Tabla 4.1: Valores de recuperación (RCP), repetibilidad (RPT), reproducibilidad (RPD), límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ) del método para la determinación de los herbicidas estudiados en suelo (n=5)	84
Tabla 4.2: Valores de recuperación (RCP), repetibilidad (RPT), reproducibilidad (RPD), límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ) del método para la determinación de los herbicidas estudiados en agua (n=5)	84
Tabla 4.3: Parámetros cinéticos (n=3) calculados para la degradación de los herbicidas en suelos no enmendados (SC) y enmendados (S + RAF, S+RA y S-ECO) siguiendo el modelo cinético de primer orden (k en días ⁻¹ y t _{1/2} en días).....	86
Tabla 4.4: Clasificación de los herbicidas en función de su persistencia en el ensayo de solarización (A: Alta; M: Media; B: Baja).....	100
Tabla 4.5: Parámetros cinéticos obtenidos de acuerdo con el modelo de primer orden a partir de los datos experimentales	102
Tabla 4.6: Parámetros cinéticos para MZ utilizando FH en agua desionizada (AD), mineral (AM) y de lixiviación (AL)	103
Tabla 4.7: Parámetros cinéticos para TZ utilizando FH en agua desionizada (AD), mineral (AM) y de lixiviación (AL)	104
Tabla 4.8: Parámetros cinéticos para CR utilizando FH en agua desionizada (AD), mineral (AM) y de lixiviación (AL)	104
Tabla 4.9: Parámetros cinéticos para IR utilizando FH en agua desionizada (AD), mineral (AM) y de lixiviación (AL)	104

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Porcentajes de agua subterránea (A) y extracción por habitante (B) en distintas zonas del globo, y porcentajes utilizados para riego agrícola (C) y suministro público (D) en los distintos países de la UE (28).....	7
Figura 1.2: Distribución del agua en la tierra.....	9
Figura 1.3: Ciclo del agua.....	9
Figura 1.4: Composición del suelo y funciones de sus fracciones.....	14
Figura 1.5: Clasificación de la MOS.....	18
Figura 1.6: Distintas formas de adsorción de las sustancias húmicas a los componentes minerales del suelo. (A): Fuerzas de Van der Waals; (B) Adsorción por puente metálico; (C): Adsorción por puente de hidrógeno; y (D) Adsorción por asociación con oxihidróxidos de Fe ³⁺ y Al ³⁺	19
Figura 1.7: Principales funciones de la MO en el suelo.....	20
Figura 1.8: Contaminación puntual y difusa del suelo.....	22
Figura 1.9: Componentes de los productos fitosanitarios.....	26
Figura 1.10: Evolución del uso de plaguicidas a nivel mundial durante las dos últimas décadas.....	28
Figura 1.11: (A): Consumo de plaguicidas para uso agrícola en los distintos países europeos en 2018; (B): Principales grupos de plaguicidas utilizados en Europa y España en 2018.....	28
Figura 1.12: Representación esquemática de la dinámica de los herbicidas en el suelo.....	33
Figura 1.13: Esquema de las etapas de depuración (EDAR) y potabilización (ETAP).....	35
Figura 1.14: Esquema de las principales etapas integradas en los PAOs.....	37
Figura 1.15: Esquema de los principales PAOs en fase homogénea y heterogénea.....	38
Figura 1.16: Ciclo de regeneración de Fe ²⁺ en procesos Foto-Fenton.....	39
Figura 1.17: Esquema resumido del proceso de fotocatalisis heterogénea.....	41
Figura 1.18: Factores influyentes en proceso de fotocatalisis heterogénea.....	44
Figura 1.19: Desarrollo e implosión de una burbuja formada por la propagación de una onda acústica en un medio líquido.....	46
Figura 1.20: Calentamiento del suelo durante la solarización.....	50
Figura 3.1: Esquema del proceso de lixiviación.....	70
Figura 3.2: Esquema del tratamiento fotocatalítico en aguas.....	73
Figura 3.3: Esquema del reactor fotoquímico empleado en cavitación acústica.....	75
Figura 3.4: Método de extracción de plaguicidas en agua y suelo.....	77
Figura 4.1: Cromatograma patrón de los herbicidas (1 ng µL ⁻¹) determinados mediante HPLC-DAD.....	82
Figura 4.2: Curvas de calibración de los herbicidas estudiados mediante HPLC-DAD.....	83
Figura 4.3: Valores logarítmicos de K _{oc} obtenidos experimentalmente en el suelo control y en los enmendados. * Diferencias significativas (p < 0.05) con respecto al suelo control (Las barras de error representan la desviación estándar, n=3).....	85
Figura 4.4: Distribución de los herbicidas en los lixiviados y las dos secciones de suelo (SC).....	87
Figura 4.5: Distribución de los herbicidas en los lixiviados y las dos secciones de suelo (S + RAF)....	88
Figura 4.6: Distribución de los herbicidas en los lixiviados y las dos secciones de suelo (S + RAI)....	88
Figura 4.7: Distribución de los herbicidas en los lixiviados y las dos secciones de suelo (S + ECO)....	89
Figura 4.8: Curvas de penetración de los herbicidas en el suelo control (SC).....	90
Figura 4.9: Curvas de penetración de los herbicidas en el suelo enmendado con RAF (S + RAF).....	90
Figura 4.10: Curvas de penetración de los herbicidas en el suelo enmendado con RAI (S + RAI).....	91
Figura 4.11: Curvas de penetración de los herbicidas en el suelo enmendado con ECO (S + ECO)....	91
Figura 4.12: Cantidades recuperadas de COD en cada una de las fracciones de lixiviados en el suelo control como en los enmendados.....	92
Figura 4.13: Resumen esquemático del potencial de lixiviación (LA: Lixiviación alta; LM: Lixiviación media; LB: Lixiviación baja; LN: Lixiviación nula) de los herbicidas en el suelo control (SC) y en los enmendados con RAF, RAI y ECO en función de los índices calculados	

(GUS, LIX, RPLI, y ELI). MetribuZin (MZ), TerbutilaZina (TZ), ClortoluRon (CR), IsoprotuRon (IR), AcloniFen (AF), OxifluorFen (OF), PendimetaLina (PL) y TrifluraLina (TL)	94
Figura 4.14: Temperaturas del suelo medidas a 10 cm de profundidad. A: Temperaturas medias (\pm DE) de 12 a 18 h. B: Temperaturas (14 h) máximas alcanzadas durante los 10 días más calurosos	96
Figura 4.15: Evolución de los niveles residuales de herbicidas triazínicos durante la solarización del suelo	97
Figura 4.16: Evolución de los niveles residuales de herbicidas fenil ureicos durante la solarización del suelo.....	98
Figura 4.17: Evolución de los niveles residuales de difenil éter derivados durante la solarización del suelo.....	98
Figura 4.18: Evolución de los niveles residuales de herbicidas dinitroanilínicos durante la solarización del suelo	98
Figura 4.19: Evolución del contenido residual de los herbicidas en el suelo durante el tratamiento de ozonización	102
Figura 4.20: Efecto del proceso de cavitación acústica con empleo de oxidantes y luz UV en la degradación de MZ, TZ, CR e IR en agua desionizada	110

PUBLICACIONES



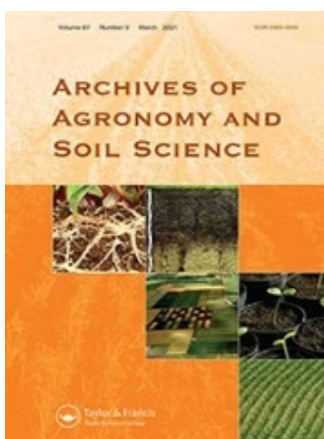
Leaching behaviour appraisal of eight persistent herbicides on a loam soil amended with different composted organic wastes using screening indices



Gabriel Pérez-Lucas, Manuel Gambín, Simón Navarro.

J. Environ. Manag. 2020. 273: e111179.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111179>



Influence of solar heating on herbicide dissipation in polluted soils



Gabriel Pérez-Lucas, Manuel Gambín, Simón Navarro.

Archiv. Agron. Soil Sci. 2021.

DOI: <https://doi.org/10.1080/03650340.2021.1914331>



Removal kinetics of four leacher herbicides through solar heterogeneous photocatalysis as influenced by water matrix components



Manuel Gambín, Gabriel Pérez-Lucas, Simón Navarro.

Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2021.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s00128-021-03158-y>



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Journal of Environmental Management

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jenvman>



Research article

Leaching behaviour appraisal of eight persistent herbicides on a loam soil amended with different composted organic wastes using screening indices



Gabriel Pérez-Lucas^{*}, Manuel Gambín, Simón Navarro

Department of Agricultural Chemistry, Geology and Pedology, School of Chemistry, University of Murcia, Campus Universitario de Espinardo, 30100, Murcia, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Herbicide transport
Soil persistence
Soil sorption coefficient
Leaching indices

ABSTRACT

The addition of organic wastes is a common agronomic practice in some Mediterranean regions to increase soil organic matter. In addition, they consume high amounts of agrochemicals. Hand-packed soil columns were used to evaluate the effect of three different composted organic soil amendments (agro-forestry, agro-industrial and animal manure) on the leachability of eight persistent herbicides. A new leaching index based on the amounts recovered from leachates and referred as Experimental Leaching Index (ELI) is proposed according to the mean annual precipitation in a specific place. This index is compared with others such as Groundwater Ubiquity Score (GUS), Relative Leaching Potential Index (RLPI) and Leachability Index (LIX), which only include degradation (DT_{50}) and sorption (K_{OC}) parameters. According to ELI, metribuzin is very mobile in all cases, while terbutylazine, chlorotoluron and isoproturon present high leachability only in unamended soil reducing their leaching potential in amended soils. Aclonifen, oxyfluorfen, trifluralin and pendimethalin behave in all cases as immobile (non-leacher) compounds.



Influence of solar heating on herbicide dissipation in polluted soils

Gabriel Pérez-Lucas, Manuel Gambín and Simón Navarro

Department of Agricultural Chemistry, Geology and Pedology, School of Chemistry, University of Murcia, Murcia, Spain

ABSTRACT

Solar heating techniques were tested to enhance the dissipation of eight herbicides belonging to four different chemical families (phenylurea, triazine, dinitroaniline and diphenylether derivatives). Guano, vermicompost, green manure, and goat manure were used as biofumigants for biosolarization. In all experiments, the soil was covered with high-density polyethylene (HDPE) film along 60 d after treatment and the results were compared with control plots. A significant increase in the soil temperature from 2 to 6°C was detected in solarized soils as compared to control plots being probably the direct hydrothermal effect the most important factor on herbicide degradation. The behaviour of herbicides in mulched soils presents a faster phase of disappearance (15 d) followed by a slower phase (15–60 d). The mean half-lives ranged from 98 d in control plots to 17 d in the solarized soil amended with goat excrements manure being isoproturon and trifluralin the more and the less persistent herbicides, respectively. In all cases, significant differences ($p < 0.05$) in the persistence were observed between control soil and solarized soils for all herbicides. Therefore, the use of solar heating techniques, especially biosolarization can be considered as an environmentally friendly tool to enhance herbicide disappearance from the soil.

Abbreviations: Aclonifen (AF); Biosolarized soil (BS); Chlorotoluron (CL); Control soil (CS); Goat manure (GTM); Green manure (GRM); Guano (GAN); Half-life time ($t_{1/2}$); High-density polyethylene (HDPE); Isoproturon (IR); Metribuzin (MZ); Organic amendment (OA); Organic matter (OM); Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD); Oxyfluorfen (OF); Pendimethalin (PL); Relative humidity (RH); Single first-order (SFO); Solarized soil (SS); Terbutylazine (TZ); Trifluralin (TL); Vermicompost (VRC).

ARTICLE HISTORY

Received 16 July 2020
Accepted 5 April 2021

KEYWORDS

Solarization; biosolarization; mulching; weed control; bioremediation



Removal Kinetics of Four Leacher Herbicides Through Solar Heterogeneous Photocatalysis as Influenced by Water Matrix Components

Manuel Gambín¹ · Gabriel Pérez-Lucas¹ · Simón Navarro¹

Received: 10 November 2020 / Accepted: 15 February 2021
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2021

Abstract

This work focuses on the effect of dissolved substances on the photocatalytic degradation of four herbicides, metribuzin and terbuthylazine (triazine) and chlorotoluron and isoproturon (phenylurea) in three different water matrix (deionized, mineral and leaching water). To study the effect of heterogeneous photocatalysis on their degradation, TiO₂ and ZnO were used as photocatalysts in tandem with an oxidant (Na₂S₂O₈). Results show that the addition of both semiconductor materials significantly enhances degradation of the herbicides although in different proportions. Similar effectivity of both photocatalyst, assessed as a function of the mean half-lives calculated, was observed (85 and 87 min for TiO₂ and Zn, respectively), while the mean half-life in the photolytic experiment was markedly higher (265 min). The degradation rate was in the order: metribuzin > chlorotoluron ≈ isoproturon > terbuthylazine. A faster degradation was observed in all cases in deionized water as compared to mineral and leaching water indicating that the presence of dissolved salts and organic matter considerably slows down the effectiveness of the treatment. Although after 180 min of treatment, total mineralization was not achieved in mineral and leaching water, this technology considerably reduces the pollutant load in complex water matrices. Therefore, solar heterogeneous photocatalytic processes, especially those involving ZnO and TiO₂ as photocatalysts, offers a valuable tool for surface and groundwater remediation, especially in those areas receiving a large number of hours of sunshine per year.

Keywords Herbicides · Kinetics · Photocatalytical degradation · Water matrix