

**UNIVERSIDAD DE MURCIA**  
**ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO**

Regeneración de aguas contaminadas con  
insecticidas, mediante  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{UV}$ , para su  
reutilización en cultivos hortícolas

**Marina Aliste Fernández**

**2022**





## TESIS DOCTORAL

Regeneración de aguas contaminadas con  
insecticidas, mediante  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{UV}$ , para su  
reutilización en cultivos hortícolas

**Marina Aliste Fernández**

**Murcia, 2022**

Directores:

Dr. Simón Navarro García

*Catedrático de Química Agrícola de la Universidad de Murcia*

Dr. José Fenoll Serrano

*Investigador del Instituto Murciano de Investigación y Desarrollo Agrario y Medioambiental*



## **AGRADECIMIENTOS**



Al los Dres. Simón Navarro y José Fenoll, codirectores de esta Tesis Doctoral, que han aportado todos sus conocimientos y experiencia, por su interés y dedicación, gracias a los cuales ha sido posible lograr este resultado final. Así como a la orientación académica y guía tutelar del Dr. Simón Navarro. Gracias por confiar en mí.

A las Dras. Isabel Garrido, Virginia Hernández, Pilar Hellín y Pilar Flores, del Equipo de Sostenibilidad y Calidad Hortofrutícola del IMIDA, por sus conocimientos y ayuda desinteresada en el desarrollo de este proyecto.

A mis compañeros del IMIDA, Herminia, Juani, Carmen, Inma G., María, Elia, Inma F., Alicia, Ángel, Jose Luis y Carlos por su inestimable participación y disponibilidad. Ha sido un privilegio y un auténtico placer compartir este tiempo con vosotros. Gracias por vuestros consejos, generosidad y apoyo incondicional. Gracias por las risas y celebraciones.

Al Prof. Dr. Sixto Malato, profesor de investigación, y a todo el equipo de la Unidad de Tratamientos Solares de Aguas, perteneciente a la Plataforma Solar de Almería (CIEMAT), por permitirme realizar una estancia nacional muy fructífera tanto en conocimientos como en recomendaciones y consejos.

Al Dr. Alejandro Cabrera, investigador del Programa Institucional de Fomento a la Investigación, Desarrollo e Innovación (PIDi) de la Universidad Tecnológica Metropolitana de Santiago de Chile, por darme la oportunidad de realizar una estancia internacional y recibirme con los brazos abiertos. A toda la gran familia que es el PIDi, Sara, Selena, José, Abdoulaye, Christian, Paulina, Carla, Kerry, Marcelo y un largo etcétera.

A mi familia y amigos, por su paciencia, apoyo y ánimo. Gracias por apostar siempre por mí y celebrar por todo lo alto cada pequeño triunfo.

A Jorge, el que más ha sufrido este proyecto, por su cariño, paciencia y motivación. Sin ti no habría sido capaz de llegar hasta aquí.

Gracias a todas y cada una de las personas que, de una manera u otra, han contribuido a que este momento llegue.

**Gracias**

La realización de este trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico prestado a través del proyecto RTA2015-00073-00-00 (INIA 2017-2020) y a la concesión de una beca de Formación del Personal Investigador (FPI-2017-081945) del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad, cofinanciado por el Fondo Social Europeo.



*A la memoria de Jacobita*



## Lista de abreviaturas, acrónimos y símbolos

$^1\text{O}_2$	Oxígeno singlete
ACN	Agua de riego control negativo
ACP	Agua de riego control positivo
ANOVA	Análisis estadístico de varianza
AOPs	Procesos de Oxidación Avanzada (del inglés <i>Advanced Oxidation Processes</i> )
APL	Agua del primer lixiviado
ARFS	Agua regenerada mediante fotocatalisis heterogénea solar
ARTTS	Agua de riego del Trasvase Tajo-Segura
ASL	Agua del segundo lixiviado
BC	Banda de conducción
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
BV	Banda de valencia
CA	California
$C_a$	Concentración de plaguicida adsorbido en el suelo
$C_e$	Concentración de plaguicida en la fase líquida después del equilibrio
$\text{CH}_3\text{CN}$	Acetonitrilo
CLO	Clorantraniliprol
CLO-7	Quinazolina
CPC	Concentrador Parabólico Compuesto
$C_t$	Concentración del plaguicida a un tiempo $t$
DOC	Carbono orgánico disuelto (del inglés <i>Dissolved Organic Carbon</i> )
$e^-$	Electrón
$E^0$	Potencial estándar de reducción
EC	Conductividad eléctrica (del inglés <i>Electric Conductivity</i> )
EC	Energía de colisión
EEUU	Estados Unidos
$E_g$	Energía de banda prohibida (del inglés <i>band-gap Energy</i> )
ELI	Índice de lixiviación experimental (del inglés <i>Experimental Leaching Index</i> )
ESI	Ionización por electroespray (del inglés <i>Electrospray Ionization</i> )
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación (del inglés <i>Food and Agriculture Organization</i> )
$F_{\text{map}}$	Factor de corrección según la precipitación media anual en un lugar determinado

GC	Cromatografía de gases (del inglés <i>Gas Chromatography</i> )
GUS	Índice <i>Groundwater Ubiquity Score</i>
H	Irradiación (del inglés <i>fluence</i> )
h <sup>+</sup>	Hueco
HO <sup>•</sup>	Radical hidroxilo
HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	Radical hidroperoxilo
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución (del inglés <i>High-Performance Liquid Chromatography</i> )
H <sub>x</sub>	Irradiación necesaria para obtener una reducción en la concentración de los plaguicidas del x %
hν	Energía de la emisión de luz
I+D	Investigación y Desarrollo
ICP-OES	Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (del inglés <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i> )
IMI	Imidacloprid
IMI-1	Ácido 6-cloronicotínico
IMI-2	Imidacloprid hidroxilo
IMI-3	Imidacloprid urea
IMI-4	Imidacloprid olefina
IMIDA	Instituto Murciano de Investigación y Desarrollo Agrario y Medioambiental
K	Coefficiente de adsorción de Langmuir
k (k <sub>ap</sub> )	Constante cinética de (pseudo-)primer orden o de velocidad de reacción (aparente)
K <sub>d</sub>	Coefficiente de adsorción del suelo o Coeficiente de distribución
K <sub>OC</sub>	Coefficiente de adsorción de carbono orgánico (del inglés <i>Organic Carbon</i> )
K <sub>OW</sub>	Coefficiente de reparto octanol-agua (del inglés <i>Octanol-Water</i> )
LC	Cromatografía líquida (del inglés <i>Liquid Chromatography</i> )
LED	Diodo emisor de luz (del inglés <i>Light-Emitting Diode</i> )
LMR	Límite Máximo de Residuos
LOD	Límite de detección (del inglés <i>Limit of Detection</i> )
LOQ	Límite de cuantificación (del inglés <i>Limit of Quantitation</i> )
MA	Massachusetts
M <sub>LIX</sub>	Relación masa recuperada/masa agregada de plaguicida

MRM	Monitorización de reacciones múltiples (del inglés <i>Multiple Reaction Monitoring</i> )
MS	Espectrometría de masas (del inglés <i>Mass Spectrometry</i> )
M <sub>s</sub>	Masa de suelo
MS-QqQ	Espectrómetro de masas de triple cuadrupolo (del inglés <i>Triple Quadrupole Mass Spectrometer</i> )
n.d.	No detectado por encima del límite de detección
n.s.	Medias significativamente no diferentes ( $p > 0,05$ )
NDIR	Detector de sensor de infrarrojo no dispersivo (del inglés <i>Non Dispersive Infrared Detector</i> )
NHE	Electrodo de hidrógeno normal (del inglés <i>Normal Hydrogen Electrode</i> )
NJ	Nueva Jersey
NOM	Materia orgánica natural (del inglés <i>Natural Organic Matter</i> )
NY	Nueva York
∅	Diámetro interno
O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	Radical anión superóxido
OC	Carbono orgánico (del inglés <i>Organic Carbon</i> )
OECD	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (del inglés <i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i> )
OM	Materia orgánica (del inglés <i>Organic Matter</i> )
OMS	Organización Mundial de la Salud
PAN	Poliacrilonitrilo
PIB	Producto Interior Bruto
PIR	Pirimicarb
PIR-1	Pirimicarb desmetil-formamido
PIR-2	Pirimicarb desamido
PIR-3	Pirimicarb desamido-desmetil
PIR-5	Pirimicarb desmetil
pK <sub>a</sub>	Constante de disociación
P <sub>m</sub>	Peso molecular
PMS	Peroximonosulfato (HSO <sub>5</sub> <sup>-</sup> )
PS	Peroxidisulfato S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> (también persulfato Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )
PT	Productos intermedios de transformación
PV	Presión de vapor
PVC	Cloruro de polivinilo

PZC	Punto de carga cero (del inglés <i>Point of Zero Charge</i> )
r	Velocidad inicial de fotocatalisis/fotooxidación
R <sup>2</sup>	Coefficiente de determinación
ROS	Especies reactivas de oxígeno (del inglés <i>Reactive Oxygen Species</i> )
RSD	Desviación estándar relativa (del inglés <i>Relative Standard Deviation</i> )
S/N	Relacion señal/ruido (del inglés <i>Signal/Noise</i> )
S <sub>A</sub>	Solubilidad en agua
SC	Óxido semiconductor
SD	Desviación estándar (del inglés <i>Standard Deviation</i> )
SO <sub>4</sub> <sup>•-</sup>	Radical anión sulfato
SST	Sólidos solubles totales
S <sub>y/x</sub>	Error estándar de estimación
t	Tiempo de reacción
t <sub>1/2</sub>	Tiempo de vida media
t <sub>30w</sub>	Tiempo de iluminación normalizado
TIA	Tiametoxam
TIA-1	Clotianidina
TIA-2	Tiametoxam urea
TIC	Cromatograma de corriente iónica total (del inglés <i>Total Ion Chromatogram</i> )
TOC	Carbono orgánico total (del inglés <i>Total Organic Carbon</i> )
TOF	Tiempo de vuelo (del inglés <i>Time-Of-Flight</i> )
t <sub>R</sub>	Tiempo de retención
u.a.	Unidades arbitrarias de área de pico cromatográfico
UE	Unión Europea
UV	Ultravioleta
VF	Voltaje de fragmentación
V <sub>L</sub>	Volumen de lixiviado
VP	Volumen de poro
η	Porosidad
θ <sub>cc</sub>	Capacidad de campo
ρ <sub>a</sub>	Densidad aparente

## **ÍNDICE DE CONTENIDOS**

---





---

**Resumen/Abstract (resumen gráfico)**

<b>1. Introducción</b>	1
1.1 Plaguicidas	3
1.1.1 Concepto, uso agrícola y comportamiento ambiental	3
1.1.2 Dinámica de plaguicidas en el medio ambiente	5
1.1.3 Factores y procesos que influyen en la lixiviación de plaguicidas a través del perfil del suelo	6
1.2 Contaminación del agua por plaguicidas	8
1.3 Descontaminación de aguas	9
1.3.1 Procesos de Oxidación Avanzada	9
1.3.1.1 Fotocatálisis heterogénea	11
1.4 Impacto ambiental y económico de la reutilización de aguas regeneradas en cultivos hortícolas	21
1.5 Importancia del cultivo de lechuga y pimiento en el sector agrícola en España y en la Región de Murcia	22
<b>2. Justificación y objetivos</b>	25
<b>3. Material y métodos</b>	31
3.1 Reactivos	33
3.2 Técnicas analíticas	35
3.2.1 Extracción y determinación analítica de los residuos de insecticidas y sus productos intermedios de transformación en agua, suelo y material vegetal	35
3.2.2 Caracterización de los tipos de agua empleados	38
3.2.3 Determinación de la calidad del producto vegetal	39
3.3 Diseño experimental del estudio de la dinámica de plaguicidas en suelo	40
3.3.1 Adsorción: Determinación de los valores experimentales de $K_{oc}$	42

3.3.2 Degradación: Determinación del tiempo de vida media de los insecticidas en el suelo	42
3.3.3 Movimiento: Determinación de los índices de lixiviación	43
3.4 Diseño experimental para el tratamiento de aguas contaminadas	44
3.4.1 Descontaminación mediante radiación UV-A/LED	44
3.4.2 Descontaminación mediante radiación solar natural	47
3.4.2.1 Escala de laboratorio	47
3.4.2.2 Escala piloto	47
3.5 Diseño experimental de los cultivos	49
3.5.1 Cultivo de lechuga a escala de laboratorio (maceta)	49
3.5.2 Cultivo de lechuga y pimiento en suelo a escala de campo	50
3.6 Análisis estadístico	51
<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>53</b>
<b>4.1 Validación de la metodología analítica</b>	<b>55</b>
<b>4.2 Dinámica de los insecticidas en suelo</b>	<b>61</b>
4.2.1 Estudio de adsorción de los insecticidas en el suelo	63
4.2.2 Estudio de la degradación de los insecticidas en suelo	64
4.2.3 Estudio del potencial de lixiviación de los insecticidas en columnas de suelo. Cálculo de índices de lixiviación	66
<b>4.3 Eliminación de los residuos de insecticidas en aguas agrícolas mediante tecnología UV-A/LED</b>	<b>69</b>
4.3.1 Optimización y comparación de los sistemas fotocatalíticos en agua purificada	71
4.3.2 Efecto del tipo de aguas agrícolas sobre la degradación fotocatalítica de los diferentes insecticidas mediante el sistema $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{UV-A/LED}$	75
4.3.2.1 Descontaminación de un agua de lixiviación real	82

---

<b>4.4 Aplicación de la fotocatalisis solar heterogénea: Reutilización del agua regenerada para irrigación de cultivos hortícolas a escala de campo</b>	85
4.4.1 Descontaminación de aguas residuales agrícolas con radiación solar natural	87
4.4.1.1 Optimización y comparación de los procesos fotocatalíticos heterogéneos a escala de laboratorio	87
4.4.1.2 Remediación de aguas contaminadas a escala de planta piloto. Reutilización del TiO <sub>2</sub>	91
4.4.2 Reutilización de las aguas regeneradas en la irrigación de cultivos hortícolas	95
4.4.2.1 Cultivo de lechuga a escala de laboratorio	96
4.4.2.2 Cultivo de lechuga en suelo a escala de campo (aire libre)	100
4.4.2.3 Cultivo de pimiento en suelo a escala de campo (invernadero)	102
<b>5. Conclusions</b>	111
<b>6. Referencias bibliográficas</b>	117
<b>Anexo</b>	145
<b>Actividades formativas y producción científica</b>	157
<b>Índice de figuras</b>	167
<b>Índice de tablas</b>	173
<b>Copia de los trabajos publicados</b>	177



## Resumen

Debido al cambio climático, a la desertificación y al aumento de la población mundial, la reutilización del agua es fundamental para el riego de cultivos. La presencia de plaguicidas en las aguas residuales agrícolas puede representar un riesgo para la salud humana y el medio ambiente debido a su liberación en el suelo y su translocación a las plantas. La literatura científica está repleta de trabajos que estudian la eliminación de distintos contaminantes del agua a través de diferentes Procesos de Oxidación Avanzada siendo, la fotocatalisis heterogénea, uno de ellos. En este proceso, un óxido semiconductor absorbe directa o indirectamente la radiación UV-VIS generando principalmente radicales hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ), una especie fuertemente oxidante capaz de eliminar casi cualquier molécula orgánica. Es ésta una tecnología interesante para la eliminación de contaminantes, como los plaguicidas, de aguas residuales agrícolas.

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral se basa en la regeneración de aguas residuales agrícolas contaminadas con cuatro insecticidas (clorantraniliprol (CLO), imidacloprid (IMI), pirimicarb (PIR) y tiametoxam (TIA)) y sus principales productos intermedios de transformación (PT) mediante fotocatalisis heterogénea. Así como su posterior reutilización en el riego de cultivos hortícolas (lechuga y pimiento).

En primer lugar, se ha desarrollado una metodología analítica mediante HPLC/MS-QqQ para determinar los residuos de insecticidas y sus PT en agua, suelo y material vegetal. En segundo lugar, se evaluó la dinámica (adsorción, degradación y lixiviación) de los cuatro insecticidas y sus PT en un suelo característico de la zona del Campo de Cartagena (Murcia, SE de España). Posteriormente, se evaluó el efecto, a escala de laboratorio, de algunos de los parámetros más influyentes en la fotocatalisis heterogénea para la eliminación de los insecticidas objeto de estudio: naturaleza y concentración del fotocatalizador ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ ), concentración de oxidante (PS,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), fuente de radiación UV-A (artificial con tecnología LED y solar) y complejidad de la matriz de agua. A continuación, se llevó a cabo la eliminación de residuos de estos contaminantes en aguas residuales agrícolas utilizando el sistema fotocatalítico más conveniente ( $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{UV-A}$  solar) en una instalación piloto. Finalmente, en los distintos cultivos hortícolas experimentales se usaron diferentes tratamientos de riego: (i) agua de riego sin contaminar, (ii) agua de riego contaminada

con productos fitosanitarios comerciales y (iii) agua regenerada mediante fotocátalisis heterogénea solar, para evaluar, en los frutos recolectados, la presencia de residuos de contaminantes y el impacto sobre la productividad y la calidad de los mismos.

De acuerdo con los resultados de la evaluación de la dinámica de los insecticidas en el suelo, en nuestras condiciones experimentales, IMI y TIA se catalogaron, según los índices de lixiviación calculados (GUS y ELI), como lixiviables y potencialmente contaminantes de aguas subterráneas, mientras que CLO y PIR como no lixiviables y con bajo potencial de contaminación de aguas subterráneas. En cuanto al proceso de fotocátalisis heterogénea, una vez optimizadas las principales variables del tratamiento a escala de laboratorio, se alcanzó una eliminación eficiente de los contaminantes estudiados mediante  $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{UV-A}$  solar. Finalmente, se descontaminó, a escala piloto, la cantidad de agua residual agrícola necesaria para llevar a cabo el riego de los cultivos de lechuga y pimiento a escala de campo; prácticamente sin residuos de los insecticidas ni sus PT. Cuando los cultivos se regaron con esta agua no se detectó ningún insecticida estudiado ni sus PT en las muestras de lechuga, pimiento y suelo; a excepción de CLO que fue detectado en el suelo del cultivo de pimiento. Sin embargo, la presencia de estos contaminantes en frutos y suelo si fue observada cuando el agua residual agrícola no fue sometida al proceso de fotocátalisis, ocasionando un riesgo potencial para la salud humana y el medio ambiente. La evaluación del impacto de la reutilización del agua regenerada mediante fotocátalisis sobre la productividad y calidad de los cultivos hortícolas (lechuga y pimiento) ha mostrado ser positiva, debido a que no se observaron apenas diferencias significativas para todos los parámetros medidos cuando se compararon con aquellos frutos regados con agua de riego.

En conclusión, la fotocátalisis heterogénea solar se puede aplicar de forma sostenible contribuyendo al aprovechamiento del agua en zonas con escasez de agua y al uso de energía renovables, principalmente en zonas con alta radiación solar. Por tanto, la novedad de esta Tesis Doctoral radica en la reutilización de aguas residuales agrícolas para fines agrícolas sin riesgo humano ni medioambiental.

**Palabras clave:** Insecticidas, suelo, aguas residuales agrícolas, fotocátalisis heterogénea, reutilización, lechuga, pimiento.

## Abstract

Climate change, desertification and world population increase have caused the need of water reuse for the irrigation of crops. Agro-wastewater with pesticides could represent a risk to human health and environment due to their release in the soil and their plants uptake. Scientific literature is replete with works that study the elimination of different pollutants from water through different Advanced Oxidation Processes being, heterogeneous photocatalysis, one of them. In this process, a semiconductor oxide absorbs UV-VIS radiation direct- or indirectly, generating mainly hydroxyl radicals ( $\text{HO}^\bullet$ ), a strongly oxidizing species capable of eliminating almost any organic molecule. This is an interesting technology for the removal of pollutants, such as pesticides, from agricultural wastewater.

The main objective of this Dissertation was the regeneration of agro-wastewater polluted with four insecticides (chlorantraniliprole (CLO), imidacloprid (IMI), pirimicarb (PIR) and thiamethoxam (TIA)) and their main intermediate transformation products (TPs) by heterogeneous photocatalysis. In addition to the subsequent water reuse in the irrigation of horticultural crops (lettuce and pepper).

Firstly, an analytical methodology was developed for the simultaneous determination of insecticide residues and their TPs in water, soil, lettuce and pepper samples using HPLC/MS-QqQ. Secondly, the behaviour (adsorption, degradation and leaching) of the four insecticides and their TPs in a characteristic soil from the *Campo de Cartagena* area (Murcia, SE of Spain) was assessed. Subsequently, the effect of some of the most influential factors in heterogeneous photocatalysis for the elimination of the target insecticides, at laboratory scale, was evaluated: nature and concentration of the photocatalyst ( $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$ ), concentration of the oxidant (PS,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), UV-A radiation source (artificial with LED technology and solar) and the water matrix complexity. Afterwards, the removal of insecticide residues in agro-wastewater was carried out using the most convenient photocatalytic system ( $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{UV-A}$  solar) at pilot plant. Finally, a number of experimental horticultural crops with different types of water were irrigated: (i) unpolluted irrigation water, (ii) polluted irrigation water with commercial phytosanitary products and (iii) regenerated water by solar

heterogeneous photocatalysis, to evaluate, in harvested agricultural products, the presence of pollutant residues and the impact on their productivity and quality.

Regarding to the results of the insecticide soil mobility, with reference to the calculated leaching indices (GUS and ELI) in our experimental conditions, IMI and TIA were catalogued, as leachable and potentially groundwater pollutants, while CLO and PIR were non-leachable and with low potential for groundwater contamination. Concerning the heterogeneous photocatalytic process, once the main factors of the treatment were optimized, at laboratory scale, an efficient removal of the studied insecticides was achieved by means of  $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{UV-A}$  solar. Following, at pilot plant, the needed amount of agro-wastewater to carry out the irrigation of different lettuce and pepper crops, on field scale, was decontaminated; practically without insecticides nor their TPs residues. When crops were irrigated with this water, neither the studied insecticides nor their TPs were detected in lettuce, pepper and soil samples; except CLO which was detected in the soil of the pepper crop. However, the presence of these pollutants in agricultural products and soil was observed when the agro-wastewater was not subjected to the photocatalysis process, causing a potential risk to human health and environment. Finally, the impact of reuse of regenerated water by solar heterogeneous photocatalysis on the productivity and quality of horticultural products (lettuce and pepper) was evaluated. It became positive, since hardly any significant differences were observed for all the measured parameters when compared with those horticultural crops irrigated with unpolluted irrigation water.

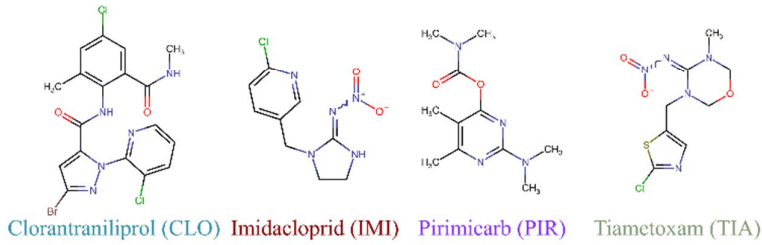
In conclusion, solar heterogeneous photocatalysis can be applied in a sustainable way, contributing to the water utilisation in areas with water scarcity and the use of renewable energies, mainly in areas with high solar radiation. Therefore, the novelty of this Dissertation reside in the reuse of agro-wastewater for agricultural purposes without human nor environmental risk.

**Keywords:** Insecticides, soil, agro-wastewater, heterogeneous photocatalysis, reuse, lettuce, pepper

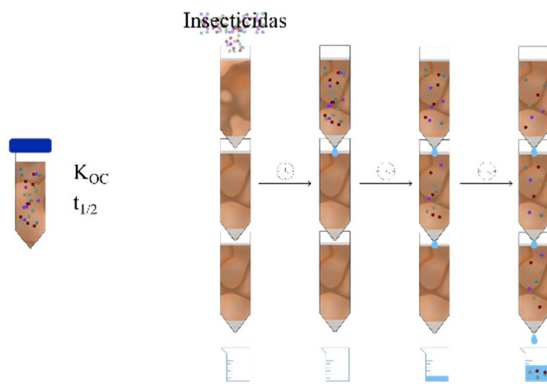


# Regeneración de aguas contaminadas con insecticidas, mediante $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{UV}$ , para su reutilización en cultivos hortícolas

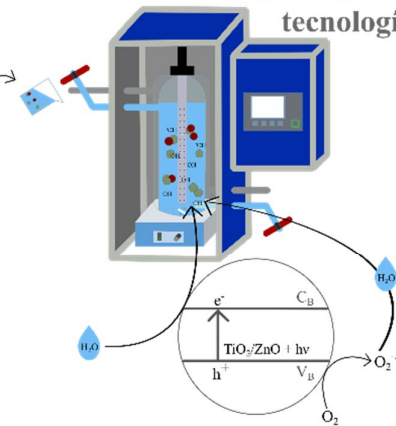
## Validación de la metodología analítica



### Dinámica de los insecticidas en el suelo

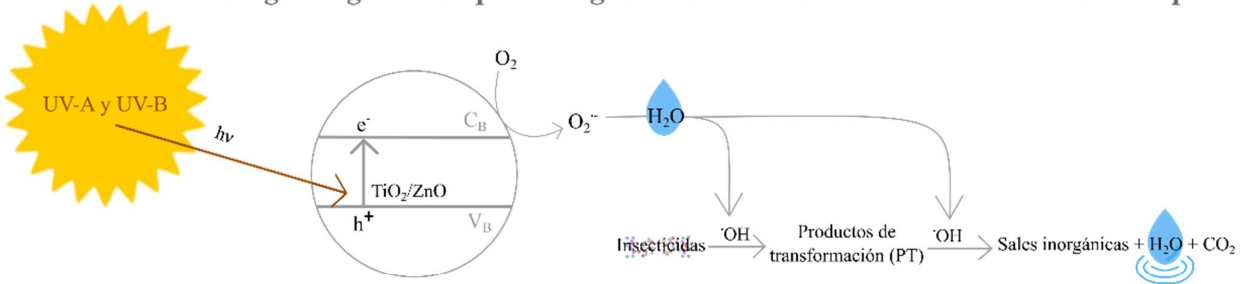


### Eliminación de los residuos de insecticidas en aguas agrícolas mediante tecnología UV-A/LED



### Aplicación de la fotocatalisis solar heterogénea:

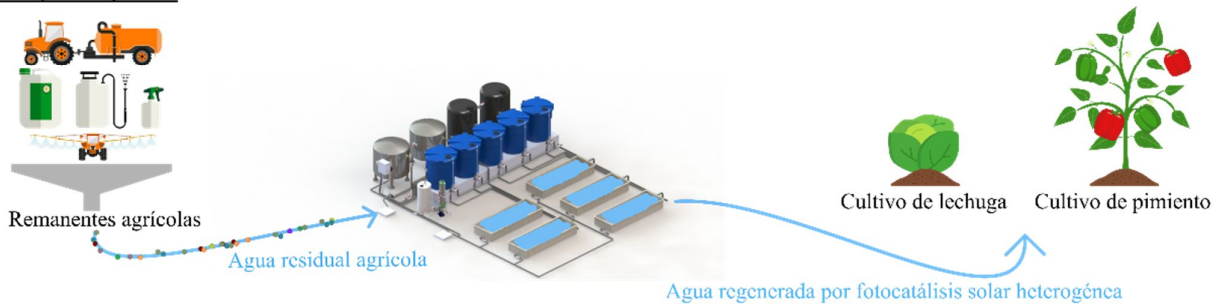
#### Reutilización del agua regenerada para irrigación de cultivos hortícolas a escala de campo



#### Escala laboratorio:



#### Escala planta piloto:





## **1. INTRODUCCIÓN**

---



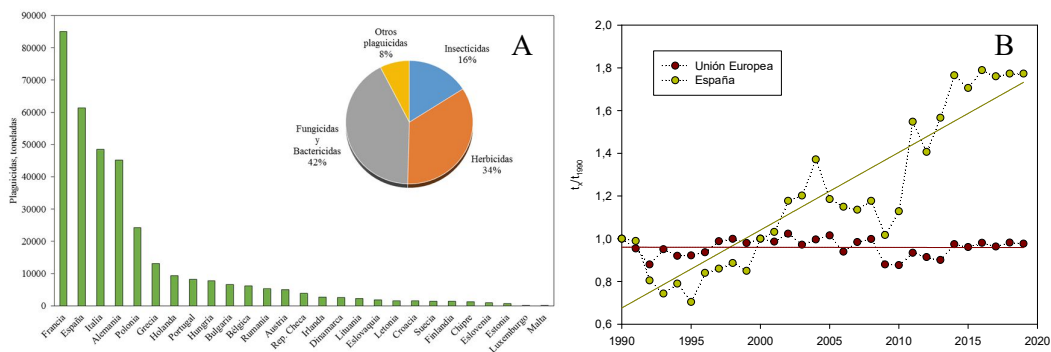
## **1.1. Plaguicidas**

### **1.1.1. Concepto, uso agrícola y comportamiento ambiental**

Debido a la especial atención prestada a nivel social, político y legislativo, en los últimos años, ha habido una evolución bastante rápida e intensa de las actividades de investigación dedicadas a la protección del medio ambiente, sobre todo, en lo concerniente a aquellas sustancias que producen efectos tóxicos. Según el Código Internacional de Conducta para la Gestión de Plaguicidas, un plaguicida se define 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-OMS, 2014). Por tanto, los plaguicidas, también conocidos como productos para la protección de las plantas (*plant protection products*) defienden a los cultivos contra plagas, enfermedades y malas hierbas. Su uso es necesario para incrementar cualitativa y cuantitativamente el rendimiento de los productos recolectados y poder alimentar adecuadamente a la población mundial (7,8 billones en 2022). La comercialización de plaguicidas se hace en forma de preparados o formulaciones que incluyen la materia activa y aditivos específicos según la finalidad agrícola (materiales de carga, agentes tensioactivos, etc.) (Sánchez, 1998). Por ello, los productos fitosanitarios se definen como *“las sustancias activas y los preparados que contengan una o más sustancias activas presentados en la forma en que se ofrecen para su distribución a los usuarios, destinados a proteger los vegetales o productos vegetales contra las plagas o evitar la acción de éstas, mejorar la conservación de los productos*

vegetales, destruir los vegetales indeseables o partes de vegetales, o influir en el proceso vital de los mismos de forma distinta a como actúan los nutrientes” (BOE, 2002).

Los productos fitosanitarios tienen gran importancia económica y ambiental, ya que de ellos depende, en gran medida, la producción agrícola en Europa en particular y en el mundo en general (Jeschke, 2016). La Directiva 2009/128/CE de la Unión Europea (UE) tiene como objetivo “conseguir un uso sostenible de los plaguicidas mediante la reducción de los riesgos y los efectos del uso de los plaguicidas en la salud humana y el medio ambiente, y el fomento de la gestión integrada de plagas y de planteamientos o técnicas alternativos, como las alternativas no químicas a los plaguicidas” (CE, 2009a). En la Figura 1.1A, se muestra el uso de plaguicidas en los países de la UE en 2019, siendo Francia, España, Italia y Alemania los principales consumidores (69 % de las 3,5 x 10<sup>5</sup> t) (FAOSTAT, 2021). Aunque el consumo general en la UE en las últimas tres décadas se ha mantenido estable, en España se ha duplicado (Figura 1.1B).



**Figura 1.1.** Consumo de plaguicidas para uso agrícola en 2019 (FAOSTAT, 2021). (A) Uso por países de la UE (el gráfico circular muestra el porcentaje del tipo de plaguicidas usado). (B) Evolución normalizada del uso desde 1990 a 2019 en la UE y España.

Es cierto que los plaguicidas se utilizan ampliamente para asegurar un suministro alimenticio adecuado. Sin embargo, algunos de ellos presentan serios riesgos para la salud humana y el medio ambiente (Pavlis et al., 2010) como, por ejemplo, aquellos que han sido catalogados recientemente como disruptores endocrinos, compuestos químicos capaces de producir alteraciones en la reproducción humana, en la función inmunológica, en los patrones de crecimiento y en el desarrollo neurológico de los niños, así como a una mayor incidencia de cáncer de mama. Éstos se pueden encontrar en productos cotidianos

como detergentes, cosméticos, alimentos, juguetes y productos fitosanitarios, entre otros (Mnif et al., 2011; Monneret, 2017).

La aplicación repetida de tratamientos fitosanitarios ocasiona una pérdida de biodiversidad. Muchos plaguicidas persisten en el suelo porque no son fácilmente degradables por los microorganismos del mismo (compuestos biorrecalcitrantes/biorrefractarios). Además, pueden contaminar tanto el agua superficial por escorrentía como el agua subterránea por lixiviación. En función de sus propiedades físico-químicas, pueden llegar a los organismos y bioacumularse en la cadena alimentaria, aumentando su concentración al pasar de un eslabón a otro (biomagnificación) y por tanto afectando, posteriormente, a la salud humana. Además, su uso agrícola genera un gran volumen de aguas residuales con estos contaminantes, a partir de los remanentes y del enjuague de la maquinaria utilizada en los tratamientos fitosanitarios agrícolas, que deben ser tratadas de manera eficiente con tecnologías innovadoras para evitar que alcancen la superficie del suelo (Kushniarou et al., 2019; Garrido et al., 2020ab). Por tanto, el uso intensivo de plaguicidas implica varios efectos secundarios indeseables sobre el medio ambiente que no pueden ser pasados por alto.

### 1.1.2. Dinámica de plaguicidas en el medio ambiente

Cuando un plaguicida llega al medio ambiente, se dispersa, según sus propiedades físico-químicas (Linde, 1994), entre los cuatro sistemas ambientales que lo componen: litosfera, hidrosfera, atmósfera y biosfera. Es decir, suelo, agua, aire y seres vivos (biota). Las principales propiedades físico-químicas involucradas en el comportamiento de los plaguicidas en el medio ambiente son: i) La solubilidad en agua, ii) El coeficiente de reparto octanol-agua ( $K_{ow}$ , del inglés *octanol-water*), iii) La constante de hidrólisis, iv) El coeficiente de adsorción del suelo ( $K_d$ ), v) El factor de bioconcentración, vi) La constante de volatilización, vii) La constante de fotólisis y viii) El metabolismo microbiano. Todas ellas no solo dependen de las propiedades de los compuestos químicos *per se*, sino también de factores externos como las condiciones climatológicas o las características del suelo o del agua. El destino de los plaguicidas en el medio ambiente está influenciado, principalmente, por tres procesos (Børgesen et al., 2015):

- i. Adsorción. Unión a las partículas coloidales del suelo, principalmente arcillas y materia orgánica (OM, del inglés *Organic Matter*).
- ii. Transferencia. Movimiento fuera del sitio de aplicación por (Navarro et al., 2007):

- Difusión. Transferencia a través del suelo de un lugar con mayor concentración a otro donde es menor.
- Volatilización. Conversión de sólidos o líquidos en gas, moviéndose a través del espacio poroso.
- Erosión y escorrentía. Desplazamiento de partículas del suelo, que están expuestas al transporte por el agua sobre una superficie inclinada, el viento o los organismos vivos.
- Absorción. Movimiento de los plaguicidas hacia organismos (bioacumulación) y plantas.
- Lixiviación. Movimiento vertical y/o lateral de los plaguicidas en el agua a través del perfil del suelo.

### iii. Degradación.

- Química. Oxidación, hidrólisis, etc.
- Fotoquímica. Descomposición inducida por radiación ultravioleta/visible (UV/visible).
- Microbiológica. Degradación metabólica o enzimática por microorganismos.

### **1.1.3. Factores y procesos que influyen en la lixiviación de plaguicidas a través del perfil del suelo**

Los índices establecidos para evaluar el potencial de lixiviación utilizan modelos deterministas mediante ecuaciones experimentales para modelar los procesos físicos y químicos de infiltración, recarga, reducción de plaguicidas y flujo, tanto en el tiempo como en el espacio. Estos métodos se utilizan comúnmente para evaluar la vulnerabilidad de las aguas subterráneas frente a la contaminación por plaguicidas ([Gurdak, 2014](#)). Los índices más destacados disponibles desde las últimas cuatro décadas han sido revisados por [Pérez-Lucas et al. \(2019\)](#). El índice GUS (*Groundwater Ubiquity Score*) se basa en datos experimentales de adsorción y degradación ([Gustafson et al., 1989](#)). Otro índice reciente es el Índice de Lixiviación Experimental (ELI, del inglés *Experimental Leaching Index*), basado en datos experimentales y en el régimen de lluvias de un lugar específico ([Pérez-Lucas et al., 2020](#)).

El coeficiente de adsorción de carbono orgánico ( $K_{OC}$ , del inglés *organic carbon*) se define como “*la relación entre la concentración de plaguicida en un estado de*



adsorción, adherida a las partículas del suelo, y la fase en disolución, disuelta en el agua del suelo”. Como regla general, se expresa como  $\log K_{OC}$  y se utiliza para evaluar la movilidad potencial relativa de los plaguicidas no iónicos en el suelo, englobándolos en un grupo de movilidad que va desde muy móvil a inmóvil. La *Food and Agriculture Organization* (FAO, 2000), propone la siguiente clasificación (Tabla 1.1):

**Tabla 1.1.** Clasificación de movilidad de plaguicidas en suelos según la FAO (2000).

$\log K_{OC}$	Movilidad
< 1	Altamente móvil
1 - 2	Móvil
2 - 3	Moderadamente móvil
3 - 4	Ligeramente móvil
4 - 5	Difícilmente móvil
> 5	Inmóvil

$\log K_{OC}$ : coeficiente de adsorción de carbono orgánico.

Los plaguicidas en el suelo pueden desaparecer mediante degradación química, fotoquímica y microbiológica. En muchas ocasiones es difícil diferenciar entre degradación química y biológica, por lo que, generalmente, se habla de degradación bioquímica. Según el tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ), que se calcula a partir de ensayos cinéticos, se pueden catalogar como persistentes ( $t_{1/2} > 100$  días) o como no persistentes ( $t_{1/2}$  de < 30 días) (Gavrilescu, 2005). Cuando  $t_{1/2} = 30-100$  días, se consideran de mediana persistencia.

Una amplia variedad de familias de plaguicidas ha mostrado un gran potencial de lixiviación a través del perfil del suelo (Fenoll et al., 2010a; Navarro et al., 2012; Garrido et al., 2015). La transferencia de plaguicidas mediante lixiviación está influenciada principalmente por las interacciones entre el clima y el sistema suelo-plaguicida (Delcour et al., 2015). Entre los factores que afectan a la lixiviación de los plaguicidas se incluyen los siguientes (Steffens et al., 2013; Lammoglia et al., 2018; Pérez-Lucas et al., 2019):

- i. Propiedades físico-químicas del plaguicida.
- ii. Características del suelo. Contenido de materia orgánica, textura, estructura, contenido de agua, permeabilidad y carga microbiana.
- iii. Absorción radicular del cultivo.

- iv. Características del lugar. Profundidad de las aguas subterráneas, tipo de lecho rocoso y topografía del terreno.
- v. Condiciones climatológicas:
  - Temperatura. En general, el aumento de la temperatura del suelo se correlaciona directamente con un aumento en el movimiento descendente de los plaguicidas, a menudo causado por el proceso de desorción.
  - Lluvia. Considerar el volumen de precipitación de duración variable, la estacionalidad, la intensidad y el momento de la precipitación en relación con la aplicación de los plaguicidas.
- vi. Técnica y cantidad aplicada.
- vii. Cambio climático.

En resumen, el riesgo potencial de contaminación del agua por lixiviación es elevado cuando se dan todas las siguientes propiedades en los plaguicidas: Alta solubilidad en agua ( $> 30 \text{ mg L}^{-1}$ ), alta persistencia en el suelo ( $t_{1/2} > 3$  meses) y baja adsorción al suelo ( $\log K_{OC} < 2$ ). Del mismo modo, el riesgo disminuye con todos los factores que no se den ([Gavrilescu, 2005](#)). Además, la lixiviación de plaguicidas es elevada en aquellas áreas con altos regímenes de lluvia y bajas temperaturas, debido a la recarga de acuíferos, y en suelos de textura arenosa y cuyo contenido de materia orgánica es limitado ([Tiryaki y Temur, 2010](#)).

### **1.2. Contaminación del agua por plaguicidas**

Los principales problemas derivados del empleo de plaguicidas, como el control ineficaz de las plagas, las pérdidas económicas para los agricultores y la contaminación ambiental, provienen del movimiento de los mismos desde los sitios de aplicación hacia áreas no deseadas. Por esta razón, los agricultores, científicos y ambientalistas son conscientes de los efectos a largo plazo de los residuos de plaguicidas porque pueden contaminar la hidrosfera, especialmente las aguas superficiales y subterráneas ([Reichenberger et al., 2007](#)). La contaminación aparece cuando se genera un impacto indeseable en el recurso o se altera su potencial de reutilización, por ejemplo, para agua potable o de riego. En la UE, las aguas subterráneas presentan graves problemas de contaminación debido a las actividades agrícolas, en niveles superiores, en algunas áreas, al límite establecido en la Directiva 2006/118/CE ([CE, 2006](#)) relativa a la protección de

las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro (Mouvet, 2007; Balderacchi et al., 2013):  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  para plaguicidas individuales (incluidos los metabolitos y los productos de degradación que sean pertinentes) y  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  para la suma total de plaguicidas.

Para reducir el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas por residuos de plaguicidas, es fundamental comprender el comportamiento de éstos en el medio ambiente natural (Lapworth et al., 2012; Lindahl y Bockstaller, 2012). La lixiviación de los plaguicidas en un cultivo tratado es la principal vía para la contaminación de las aguas subterráneas (Arias-Estévez et al., 2008; Labite et al., 2013) seguido, de los sitios de lavado de la maquinaria agrícola o las áreas de eliminación del excedente de los tratamientos fitosanitarios.

### **1.3. Descontaminación de aguas**

La prevención de la contaminación del agua es la solución óptima para evitar una situación peligrosa, pero desafortunadamente, no siempre se lleva a cabo. En este contexto, la Directiva 2013/39/UE (CE, 2013a) fomenta el desarrollo de tecnologías innovadoras para el tratamiento del agua, evitando soluciones costosas. Por lo tanto, actualmente, existe una búsqueda constante de métodos efectivos para eliminar los contaminantes del agua evitando daños para la salud humana y el medio ambiente.

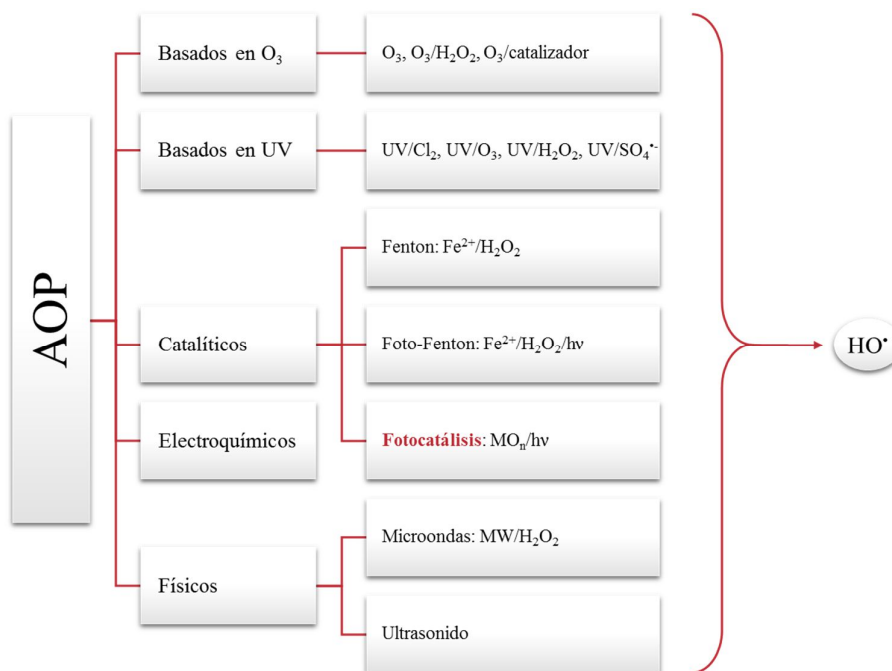
Además de la reducción en el uso de plaguicidas con alta toxicidad ambiental, existen dos líneas principales de trabajo para resolver el problema:

- Evitar liberaciones incontroladas, como ocurre con el lavado de la maquinaria de aplicación de tratamientos fitosanitarios.
- Empleo de métodos físicos (adsorción, filtración por membranas, etc.), químicos (oxidación, precipitación) y biológicos (filtros biológicos aireados, lodos activos, etc.) (Al-Ghouti et al., 2019) para mejorar la calidad del agua para riego agrícola (Alcalde-Sanz y Gawlik, 2017).

#### **1.3.1. Procesos de Oxidación Avanzada**

En cuanto a la gestión del agua contaminada, actualmente se encuentran disponibles métodos convencionales para el tratamiento de agua como sedimentación, filtración, tecnologías químicas y de membranas, así como adsorción y coagulación

(Rodríguez-Narváez et al., 2017). La principal desventaja de estas tecnologías convencionales es que no eliminan los contaminantes por completo, sino que simplemente los concentran, transfiriéndolos de un lugar a otro (Chong et al., 2010), lo que requiere un tratamiento adicional de desorción/descontaminación. En línea con esto, es necesaria la aplicación de tecnologías innovadoras, emergentes y respetuosas con el medio ambiente, como los Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs, del inglés *Advanced Oxidation Processes*), para eliminar los residuos de plaguicidas de estas aguas (Ribeiro et al., 2015; Miklos et al., 2018; Rizzo et al., 2019). En los AOPs los plaguicidas son oxidados por especies altamente oxidantes, principalmente, radicales hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ , con un potencial estándar de reducción  $E^0 = 1,9\text{-}2,7 \text{ V vs. NHE}$  (del inglés, *Normal Hydrogen Electrode*)) y otros radicales como el anión superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) y el hidropéroxilo ( $\text{HO}_2^\bullet$ ). Según el método para generar  $\text{HO}^\bullet$ , los AOPs se clasifican en procesos químicos, fotoquímicos, físicos y electroquímicos, entre otros (Miklos et al., 2018), como puede observarse en la Figura 1.2.



**Figura 1.2.** Diferentes Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs) químicos, fotoquímicos, físicos y electroquímicos por los que se pueden generar radicales hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ), entre otros (Miklos et al., 2018).

La principal ventaja de estas tecnologías es que logran la oxidación completa de los plaguicidas hasta CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y sales inorgánicas o, al menos, la reducción de los mismos por mineralización, en lugar de transferirlos a otros medios, como sucede con los procesos convencionales (Chong et al., 2010; Reddy y Kim, 2015; Ribeiro et al., 2015; Miklos et al., 2018).

### 1.3.1.1. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis se define como “*el cambio en la velocidad de una reacción química o su inicio bajo la acción de radiación UV, visible o infrarroja en presencia de una sustancia, el fotocatalizador, que absorbe la luz e interviene en la transformación química de los reactivos de partida*” (Braslavsky et al., 2007). Por otro lado, un fotocatalizador se define como “*una sustancia capaz de producir, por absorción de radiación UV, visible o infrarroja, transformaciones químicas de los reactivos de partida, llegando repetidamente con ellos a interacciones químicas intermedias y regenerando su composición química después de cada ciclo de tales interacciones*” (Braslavsky et al., 2007). A pesar de que existen numerosos fotocatalizadores, la fotocatálisis se basa principalmente en dos tipos de reacciones según la solubilidad del catalizador: procesos homogéneos foto-Fenton y fotocatálisis heterogénea (Miklos et al., 2018). En concreto, la fotocatálisis heterogénea se refiere a aquellas reacciones químicas inducidas por un material sólido o fotocatalizador, que absorbe la radiación adecuada y no se ve afectado durante el proceso (Augugliaro et al., 2019).

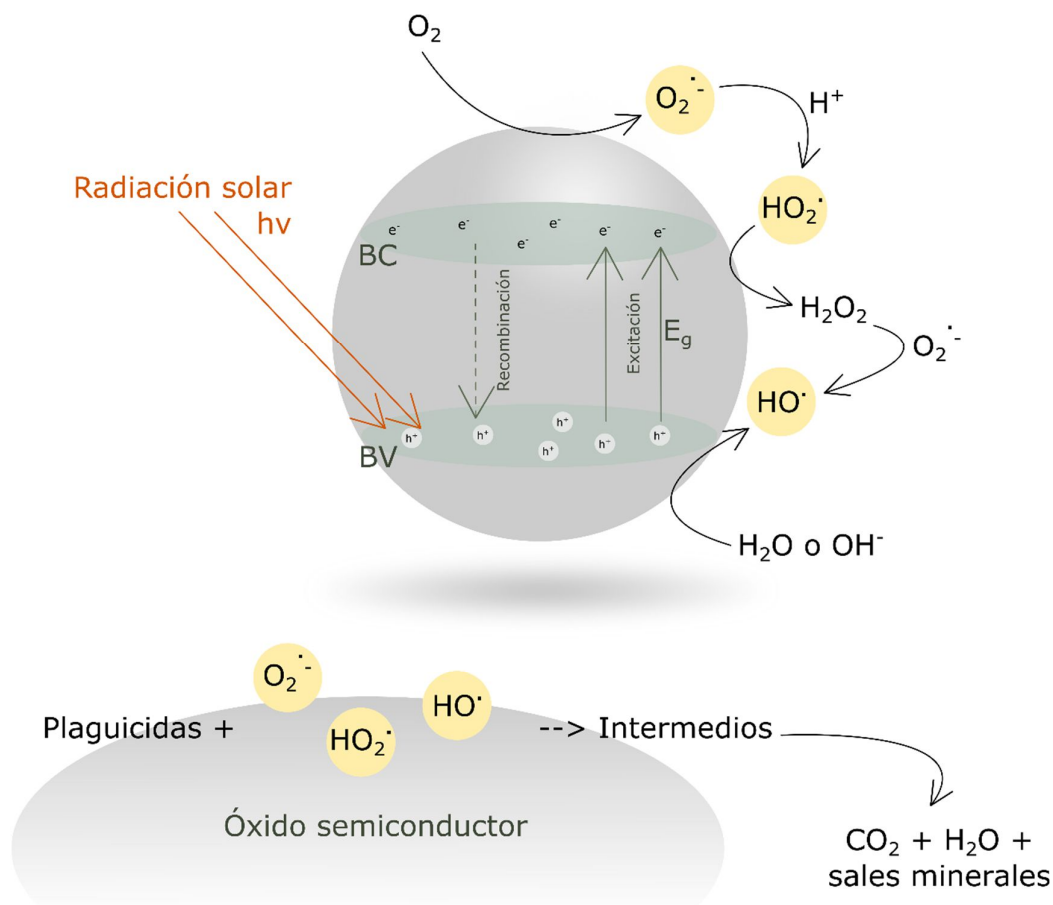
#### *Principios y mecanismo*

Como se muestra en la Figura 1.3, el principio de la fotocatálisis heterogénea se basa en la fotoexcitación de un óxido semiconductor (SC) por fotones de energía equivalente o superior a su energía de banda prohibida ( $E_g$ , del inglés *band-gap Energy*). La  $E_g$  es la diferencia de energía entre los orbitales de electrones ( $e^-$ ) en los que éstos no pueden moverse libremente y los orbitales en los que están relativamente libres y llevarán una corriente. En un material SC, la  $E_g$  está limitada por la banda de valencia (BV), completamente llena de  $e^-$  y con menor energía, y la banda de conducción (BC) vacía y con mayor energía. Los  $e^-$  de la BV pueden excitarse (con luz, calor o electricidad) y transferirse a la BC, gracias a que la  $E_g$  es lo suficientemente pequeña para que este hecho se produzca (Han et al., 2015). De esta forma, un electrón fotoexcitado es promovido

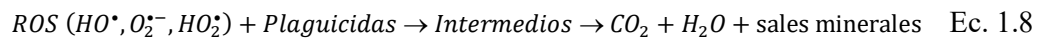
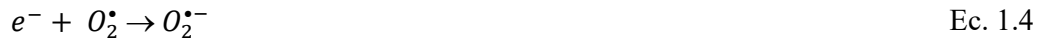
desde la BV a la BC, formando un hueco ( $h^+$ ) en la BV (Ec. 1.1). Se generan así, pares  $e^-/h^+$  ricos en energía, que participan en reacciones redox.

El proceso fotocatalítico se resume en tres pasos clave (Herrmann, 1999; Chatterjee y Dasgupta, 2005, Augugliaro et al., 2019):

- i. El SC absorbe fotones para generar pares  $e^-/h^+$ .
- ii. Los pares  $e^-/h^+$  puede recombinarse en unos pocos nanosegundos y disiparse en forma de calor (Ec. 1.2), o migrar a la superficie del SC y reaccionar con las especies adsorbidas, generando especies reactivas de oxígeno (ROS, del inglés *reactive oxygen species*) como  $HO^\bullet$ ,  $O_2^{\bullet-}$  y  $HO_2^\bullet$  (Ec. 1.3-1.7).
- iii. Los plaguicidas reaccionan con los  $h^+$  y las ROS, principalmente  $HO^\bullet$ , y se logra su mineralización hasta  $CO_2$ ,  $H_2O$  y sales minerales (Ec. 1.8).



**Figura 1.3.** Esquema de la fotocatalisis heterogénea en la superficie de un material semiconductor (SC).



La ecuación de Langmuir-Hinshelwood (Ec. 1.9) generalmente explica el modelo cinético de la reacción de degradación fotocatalítica de los plaguicidas en la superficie de un óxido SC (Asenjo et al., 2013; Liu et al., 2014), donde la velocidad inicial de fotooxidación ( $r$ ) es proporcional a la fracción de plaguicida adsorbido a la superficie del SC a un tiempo  $t$ :

$$r = - \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad \text{Ec. 1.9}$$

siendo  $C$  la concentración del plaguicida,  $t$  el tiempo de reacción,  $k$  la constante de velocidad de la reacción y  $K$  el coeficiente de adsorción de Langmuir del plaguicida en la superficie del óxido SC.

A bajas concentraciones de plaguicidas, la velocidad de descomposición fotocatalítica puede interpretarse mediante una cinética de reacción de pseudo-primer orden (Ec. 1.10) (Konstantinou y Albanis, 2003). En definitiva, el paso que determina la velocidad es la reacción entre el  $HO^\bullet$  y el plaguicida en la superficie del óxido SC (Haque y Muneer, 2003).

$$C_t = C_0 e^{-k_{ap}t} \quad \ln \frac{C_0}{C} = k_{ap}t = k_{ap}t \quad \text{Ec. 1.10}$$

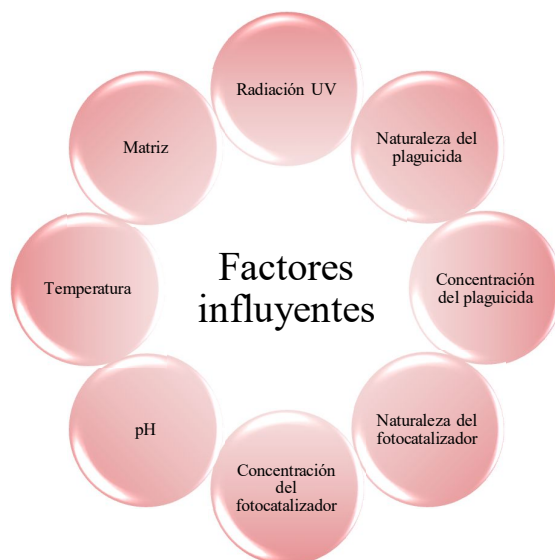
donde  $k_{ap}$  es la constante de velocidad de reacción aparente en el tiempo de reacción  $t$ ,  $C_0$  y  $C_t$  son las concentraciones de los plaguicidas en el tiempo inicial y a tiempo de reacción  $t$ .

### *Productos intermedios de transformación*

Para evaluar la mineralización de los plaguicidas se utilizan, generalmente, la medición del carbono orgánico disuelto (DOC, del inglés *Dissolved Organic Carbon*) y el seguimiento del porcentaje de degradación de los plaguicidas. Sin embargo, estas medidas son insuficientes en muchos casos para evaluar la eficiencia del proceso, ya que la generación de productos intermedios de transformación (PT) debe monitorearse para una evaluación realista del agua tratada. Algunos PT son más tóxicos que los compuestos originales, incluso a bajas concentraciones. La identificación y cuantificación de los PT mediante cromatografía líquida (LC, del inglés *Liquid Chromatography*) o cromatografía de gases (GC, del inglés *Gas Chromatography*) acoplada a los sistemas de detección de espectrometría de masas (MS, del inglés *Mass Spectrometry*) y tiempo de vuelo (TOF, del inglés *Time-Of-Flight*) pueden ayudar a conocer mejor las vías de degradación fotocatalítica. En éstas se incluyen diferentes reacciones como hidrólisis, desalquilación, desaminación, descarboxilación, hidroxilación, dechloración, escisión o ciclación de las cadenas laterales e/o isomerización, entre otras (Burrows et al., 2002; Konstantinou y Albanis, 2003; Devipriya y Yesodharan, 2005).

### *Factores influyentes*

La degradación fotocatalítica heterogénea de plaguicidas depende de una gran cantidad de factores, como se ilustra en la [Figura 1.4](#).



**Figura 1.4.** Factores influyentes en la degradación fotocatalítica heterogénea de plaguicidas.



i. Radiación UV: natural y artificial

La velocidad de degradación fotocatalítica heterogénea se puede obtener trazando la concentración del plaguicida en función del tiempo, a una misma radiación UV (natural o artificial). Sin embargo, el tiempo de exposición ( $t$ ) depende de la geometría del fotorreactor. Por ello, cuando la radiación incidente es de origen natural (solar) y se utiliza el tiempo de exposición, los resultados obtenidos no se pueden comparar con otros ensayos fotocatalíticos debido a las diferencias diarias en la radiación incidente (Malato et al., 2009). Por ello, el tiempo de iluminación normalizado ( $t_{30w}$ ) o las unidades de irradiación ( $H$ ) (energía de radiación recibida durante un período de tiempo por unidad de área superficial,  $H = dE/dA$ ) pueden usarse en lugar del tiempo de exposición (Hincapié et al., 2005; Oller et al., 2006, Kushniarou et al., 2019). De este modo, se normaliza cada tratamiento y las unidades  $t_{30w}$  o  $H$  se pueden transferir entre los diferentes estudios de fotocatalisis heterogénea que empleen radiación solar natural en distintos días e, incluso, épocas del año.

ii. Naturaleza y concentración del plaguicida

La velocidad de la reacción fotocatalítica depende de la adsorción del plaguicida a la superficie del SC. Por tanto, la velocidad de degradación se incrementa con el aumento de la adsorción de los plaguicidas sobre los sitios activos de la superficie del fotocatalizador. Las diferentes estructuras químicas de los plaguicidas, especialmente los distintos grupos funcionales, provocan variaciones en el comportamiento de adsorción de los mismos sobre la superficie del SC (Fenoll et al., 2015a, 2016).

La velocidad de la reacción fotocatalítica también depende de la concentración del plaguicida. En general, la velocidad de degradación aumenta gradualmente con el incremento de la concentración de los plaguicidas hasta un cierto valor, a partir del cual se observa un efecto perjudicial sobre la velocidad de degradación. Esto se debe a que los sitios activos en la superficie SC se saturan y se obtiene una reducción de la eficiencia fotónica (Rabindranathan et al., 2003; Mahalakshmi et al., 2007).

iii. Naturaleza y concentración del fotocatalizador

El rendimiento fotocatalítico de los materiales SC depende principalmente del área superficial y el tamaño de las partículas (Chen et al., 2007; Daneshvar et al., 2007). Las diferentes morfologías en las que se presenta un óxido SC (nanoestructuras) ofrecen un menor tamaño de partícula con mayor área superficial y, por lo tanto, una mayor eficiencia fotocatalítica (Korake et al., 2014; Huang et al., 2016; Aulakh et al., 2020;

Serrano-Lázaro et al., 2020). Otras propiedades del SC, como la composición de los cristales, la porosidad, la  $E_g$ , las impurezas y la densidad de  $HO^*$  en su superficie, también pueden afectar a la actividad fotocatalítica del mismo (Ahmed et al., 2011).

La concentración de SC afecta en gran medida a la velocidad de degradación (Herrmann, 2005). La velocidad de la reacción fotocatalítica se ve incrementada inicialmente con un aumento de la concentración del SC hasta que alcanza un valor óptimo. Un aumento en el área superficial y en el número de sitios activos en la superficie del catalizador puede explicar este fenómeno. Sin embargo, la velocidad de degradación disminuye cuando está presente una alta concentración de catalizador debido a un aumento en la opacidad y la dispersión de la luz. Además, las altas concentraciones facilitan la agregación de partículas de fotocatalizador que provocan una reducción en el área superficial activa total y en varios sitios de reacción en la superficie del catalizador. Como resultado, el número de ROS también disminuye, provocando una disminución en la eficiencia fotocatalítica (Chen and Liu, 2007; Wu et al., 2009).

#### iv. Temperatura

Generalmente, un aumento de temperatura puede incrementar la velocidad de la reacción fotocatalítica. Sin embargo, también puede mejorar los procesos de desorción de las ROS y la recombinación de los pares  $e^-/h^+$ , lo que reduciría la eficiencia de la fotodegradación. La temperatura óptima se sitúa entre 20 y 80 °C (Malato et al., 2009). Por tanto, las reacciones fotocatalíticas en agua se pueden llevar a cabo en ausencia de calentamiento (Fenoll et al., 2011a, 2012ab, 2013).

#### v. pH

El pH del medio de reacción es un parámetro importante en el porcentaje de adsorción y degradación fotocatalítica de los plaguicidas porque influye en la carga superficial, en las posiciones de la BC y de la BV del SC, y en la ionización ( $pK_a$ ) de los plaguicidas (Haque et al., 2006; Lee et al., 2016). Además, el pH del medio de reacción juega un papel clave en la atracción o repulsión electrostática entre el agua, los plaguicidas, las ROS y la superficie del SC (Ahmed et al., 2011).

#### vi. Composición del agua

La mayoría de los estudios se llevan a cabo utilizando agua desmineralizada o purificada, ignorando así las interacciones entre los componentes inorgánicos/orgánicos y las ROS. Por lo tanto, se obtienen rendimientos altos que no serían representativos (Aliste et al., 2021a; Petala et al., 2021). Los componentes inorgánicos y orgánicos

presentes en el agua pueden adsorberse en la superficie del SC alterando la velocidad de degradación fotocatalítica de los plaguicidas (Uyguner-Demirel et al., 2017; Lado Ribeiro et al., 2019). Como resultado, el número de sitios activos en la superficie del SC y de las ROS puede disminuir, reduciendo, a su vez, la eficiencia fotocatalítica. Además, las especies disueltas y en suspensión también pueden atenuar la luz.

Algunos aniones como bicarbonato, sulfato y cloruro pueden actuar como captadores de  $\text{HO}^{\bullet}/\text{h}^+$  produciendo especies oxidantes menos potentes como  $\text{Cl}^{\bullet}$ ,  $\text{ClOH}^{\bullet}$ ,  $\text{Cl}_2^{\bullet}$ ,  $\text{BrOH}^{\bullet}$ ,  $\text{CO}_3^{\bullet}$ ,  $\text{HCO}_3^{\bullet}$ ,  $\text{NO}^{\bullet}$ ,  $\text{NO}_2^{\bullet}$  y/o  $\text{H}_2\text{PO}_4^{\bullet}$ , reduciendo así la degradación (Dimitroula et al., 2012; Márquez Brazón et al., 2016; Sornalingam et al., 2018).

El efecto de la materia orgánica natural (NOM, del inglés *Natural Organic Matter*) sobre la oxidación fotocatalítica de plaguicidas en el agua resulta contradictorio (Aliste et al., 2020a, 2021a). Entre los componentes de la NOM se incluyen una amplia gama de sustancias húmicas (ácidos fúlvicos y húmicos, principalmente hidrófobos) y sustancias no húmicas (carbohidratos, proteínas, etc., principalmente hidrófilos). En general, la presencia de sustancias representativas de NOM obstaculiza la eliminación de plaguicidas. Esto se debe a que pueden competir por la adsorción en la superficie del catalizador, consumir  $\text{HO}^{\bullet}$  y otras especies oxidantes que actúan como captadores de pares  $\text{e}^-/\text{h}^+$  y filtros de luz (Lado Ribeiro et al., 2019). Sin embargo, en determinadas condiciones, la presencia de NOM en el agua puede aumentar la velocidad de fotodegradación de algunos plaguicidas (Halladja et al., 2007). En estas reacciones, la NOM actúa como un cromóforo primario que influye en las transformaciones fotoquímicas directas mediante interacciones de enlace, o indirectamente al generar algunas ROS como  $^1\text{O}_2$  (oxígeno singlete),  $\text{O}_2^{\bullet}$  y otros intermedios de reacción, incluidos los radicales orgánicos (Mostofa et al., 2013).

#### *Semiconductores binarios utilizados en fotocatalisis heterogénea. Propiedades y características*

Desde el punto de vista de la fotocatalisis heterogénea, los materiales SC deben poseer las siguientes características: (i) Tener un  $E_{\text{BC}} > 2 \text{ V}$  para lograr el proceso de mineralización; (ii) activarse con radiación UV-visible (300-750 nm) con el objetivo de utilizar radiación solar natural ( $E_{\text{g}} < 3,5 \text{ eV}$ ); (iii) ser resistentes a la fotocorrosión; y, (iv) tener una toxicidad baja o nula. Los óxidos metálicos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ) son termodinámicamente estables a la oxidación (Candal et al., 2001; Belver et al., 2019).

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es resistente a la fotocorrosión catódica pero no a la anódica, siendo el último inhibido por la oxidación del agua. Esta fotocorrosión es inevitable, pero, al mismo tiempo, insignificante. El  $\text{TiO}_2$  es un SC estable para su uso en fotocatalisis. El  $\text{TiO}_2$  es el SC más estudiado, para aplicaciones ambientales, principalmente debido a su mínima toxicidad, fotoestabilidad, inercia biológica y química, resistencia a la corrosión, disponibilidad y estabilidad química y térmica (en un amplio rango de pH y a temperatura y presión atmosférica) (Malato et al., 2009; Fenoll et al., 2014; Vela et al., 2017; Youssef et al., 2018; Belver et al., 2019). Un inconveniente a tener en cuenta es que el  $\text{TiO}_2$  absorbe solo una pequeña fracción (3,6-5,2 %) del espectro solar en la región UV (388-413 nm) dependiendo de las condiciones climáticas (Zhang, et al., 2015). El  $\text{TiO}_2$  existe en tres formas alotrópicas (anatasa, rutilo y brookita) siendo anatasa ( $E_g = 3,2 \text{ eV}$ ) y rutilo ( $E_g = 3,0 \text{ eV}$ ) las más comunes (Belver et al., 2019). El más utilizado es el  $\text{TiO}_2$  P25 comercializado con un tamaño medio de 30 nm, compuesto por un 70 % de anatasa y un 30 % de rutilo, una superficie específica BET (Brunauer-Emmett-Teller) en torno a  $55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y un punto de carga cero (PZC, del inglés *Point of Zero Charge*) de 6,2 (Kosmulski, 2018). Sin embargo, existen algunas barreras técnicas que impiden la comercialización del proceso fotocatalítico basado en  $\text{TiO}_2$  como el uso ineficiente de la luz visible, la baja capacidad de adsorción de contaminantes hidrófobos, la falta de distribución uniforme en suspensión acuosa y la recuperación de las partículas de  $\text{TiO}_2$  después del tratamiento fotocatalítico. Para mejorar la eficiencia fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ , se han realizado numerosos estudios con el objetivo de eliminar estas limitaciones (Dong et al., 2015). Con este fin, varias líneas de I+D se centran en modificar la estructura de los catalizadores mediante nanoestructuras, dopaje, inmovilización sobre soportes (He et al., 2016; Vela et al., 2017) o depositando otros compuestos en su superficie; todo ello supone un proceso difícil de preparación de varias etapas (Hincapié et al., 2005; Malato et al., 2009; Youssef et al., 2018; Belver et al., 2019). Se han encontrado catalizadores exitosos, pero el comercial  $\text{TiO}_2$  P25 sigue siendo el más rentable y económico cuando se aplica a escala de planta piloto (Hincapié et al., 2005).

Por otro lado, el óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), a pH ácido, se disuelve porque no es resistente a la fotocorrosión anódica y no está protegido por la oxidación del agua. En cambio, a pH básico, si es estable a la fotocorrosión. Además, los iones metálicos de baja carga-radio, como  $\text{Zn}^{2+}$ , forman óxidos más solubles que los iones de alta carga-radio, como Ti (IV), que forman óxidos insolubles. Por esta razón, el  $\text{ZnO}$  sufre corrosión a pH ácido ( $\text{ZnO} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ ) (Candal et al., 2001), siendo una desventaja si se

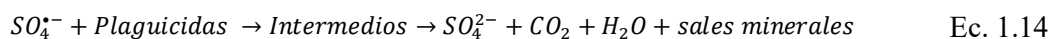
pretenden reutilizar las aguas regeneradas para fines agrícolas. El ZnO puede encontrarse en tres fases cristalinas diferentes: wurtzita, blenda de zinc y sal de roca. La fase wurtzita (sistema cristalino hexagonal) es la más estable (Belver et al., 2019). El ZnO tiene un tamaño medio  $< 210$  nm, una superficie específica BET de  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y un PZC de 9 (Kosmulski, 2018). El ZnO también se usa ampliamente, después del  $\text{TiO}_2$ , porque tiene una amplia  $E_g$  (2,8-3,4 eV) muy similar a la del  $\text{TiO}_2$  y una absorción en el UV cercano/visible (365-443 nm). Además, su coste de producción es hasta un 75 % menor que el del  $\text{TiO}_2$  (Lee et al., 2016; Ong et al., 2018). Sin embargo, a pesar de ser más económico, su utilidad se empobrece ya que es un fotocatalizador que sufre fotocorrosión y es soluble a pH básico (Youssef et al., 2018; Belver et al., 2019). Fenoll et al. (2014) realizaron una comparativa muy exhaustiva basada en la caracterización morfológica y estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  y ZnO, donde, finalmente, concluyen que el  $\text{TiO}_2$  es más apropiado para aplicaciones ambientales, como la degradación de plaguicidas en agua.

#### *Empleo de oxidantes para mejorar de la efectividad del proceso*

Cuando se utilizan oxidantes para la degradación de contaminantes orgánicos, como los plaguicidas, se generan otros radicales, como el radical anión sulfato  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , que también pueden estar involucrados en la degradación (Wang y Wang, 2018). El radical  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  se genera por medio de las sales de peroximonosulfato (PMS,  $\text{HSO}_5^-$ ) y peroxidisulfato (también persulfato (PS),  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ).

El PS se encuentra entre los agentes oxidantes más fuertes capaces de degradar eficazmente los contaminantes (Ahmed et al., 2011). El PS actúa como un aceptor de electrones, evitando la recombinación que ocurriría cuando un  $e^-_{BC}$ , después de liberarse unos  $\mu\text{s}$ , pierde su energía y vuelve a caer a un  $h^+_{BV}$ . El PS puede activarse por condiciones alcalinas, lumínicas, por temperatura, metales de transición, carbón activado, ultrasonidos o  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Oh et al., 2016). Tras la activación térmica o lumínica (UV), se produce la ruptura del enlace O-O, formando  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  (Ec. 1.11) y  $\text{HO}^{\cdot}$  (Ec. 1.12-1.13) (Matzek y Carter, 2016; Rodríguez-Chueca et al., 2019). El  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  es un oxidante potente ( $E^0 = 2,6\text{-}3,1$  V vs. NHE), similar al  $\text{HO}^{\cdot}$  ( $E^0 = 1,9\text{-}2,7$  V vs. NHE). La reactividad del  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  no depende del pH, reaccionando con  $\text{H}_2\text{O}$  en un amplio rango de pH y generando  $\text{HO}^{\cdot}$  (Ec. 1.12), que es la principal especie reactiva a pH básico (Ec. 1.13) (Matzek y Carter, 2016). Al pH natural del agua, el  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  puede ser más reactivo que el  $\text{HO}^{\cdot}$  ya que se establece que el  $E^0$  de  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  es más alto que el de  $\text{HO}^{\cdot}$  (Oh et al., 2016). El  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  es

electrofilico y su ataque, mediante un mecanismo de transferencia de electrones, es muy selectivo y específico con algunos grupos donantes de electrones (-OH, -NH<sub>2</sub> o -OR), electrones  $\pi$  de moléculas aromáticas y otros compuestos que contienen enlaces insaturados. En cambio, la reacción del SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> con grupos como el nitro (-NO<sub>2</sub>) y el carbonilo (C=O) es normalmente más lenta (Oh et al., 2016). Por otro lado, los HO<sup>•</sup> reaccionan de forma no selectiva a través de diferentes reacciones (Neta et al., 1977; Tully et al., 1981). Adicionalmente, el SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> tiene una vida útil prolongada ( $t_{1/2} = 30-40 \mu s$ ) con respecto al HO<sup>•</sup> ( $t_{1/2} = < 1 \mu s$ ), lo que permite una interacción adicional (Olmez-Hanci y Arslan-Alaton, 2013). Por tanto, el SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> promueve la mineralización de los plaguicidas a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (Ec. 1.14) (Waclawek et al., 2017).



La alta solubilidad y las propiedades no tóxicas del PS lo hacen ventajoso para los procesos de tratamiento de agua. Sin embargo, el principal inconveniente observado cuando se utiliza PS es el aumento del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> generado (Ec. 1.14). No se conoce ningún nivel de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en agua potable que cause efectos adversos para la salud humana. Por esta razón, la Organización Mundial de la Salud (OMS) no propone una guía, basada en la salud, para el sulfato en agua potable, pero sí recomienda notificar cuando las concentraciones de sulfato superen los 500 mg L<sup>-1</sup> (OMS, 2017). Por otro lado, el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> no tiene mayor impacto en el suelo más que contribuir al contenido total de sal. Un agua de riego que contenga una alta concentración de iones sulfato (> 400 mg L<sup>-1</sup>) puede interferir con la absorción por las plantas de otros nutrientes, como el fósforo. Si fuera necesario, el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> podría eliminarse mediante la técnica de intercambio iónico, el método más adecuado debido a que es eficaz y sencillo (Haghsheno et al., 2009).

#### **1.4. Impacto ambiental y económico de la reutilización de aguas regeneradas en cultivos hortícolas**

Históricamente, el agua se ha reciclado para usos no potables, como el riego de jardines o la limpieza de zonas urbanas. En un agua residual podrían estar presentes patógenos (bacterias, virus y parásitos), genes de resistencia a antibióticos y/o productos químicos (compuestos orgánicos como plaguicidas, productos de cuidado personal, productos farmacéuticos, drogas y/o subproductos de desinfección, entre otros). Por ello, una correcta desinfección y descontaminación permitiría reutilizar el agua para otras aplicaciones sin riesgo para la salud humana y el medio ambiente. Muchos países han establecido reglamentos o directrices para mitigar los posibles riesgos, pero no existe un consenso universal. Con respecto a los límites de calidad y los requisitos para la reutilización del agua, hay grandes diferencias incluso dentro de un mismo país (Paranychianakis et al., 2015). Desde la UE se pretende coordinar a los estados miembro mediante el Reglamento 2020/741 (aplicable a partir del 26 de junio de 2023) relativo a los requisitos mínimos para la reutilización del agua que tiene como objetivos “*establecer requisitos mínimos de calidad y control del agua y disposiciones sobre gestión del riesgo, para la utilización segura de las aguas regeneradas*”, así como “*garantizar que las aguas regeneradas sean seguras para el riego agrícola, y de esta forma asegurar un alto nivel de protección del medio ambiente y de la salud humana y la sanidad animal, promover la economía circular, apoyar la adaptación al cambio climático, ... hacer frente a la escasez de agua y a la consiguiente presión sobre los recursos hídricos*” (CE, 2020a).

El uso de aguas residuales regeneradas con fines de riego agrícola es una estrategia prometedora para la preservación de los recursos hídricos, particularmente en territorios áridos y semiáridos donde la escasez de agua es un problema importante. Las aguas regeneradas se pueden aplicar directamente a los cultivos o indirectamente, mezclándose con aguas superficiales y/o subterráneas. Esta práctica reduce la presión sobre los suministros de agua y puede mejorar el rendimiento del cultivo al contener nutrientes en mayor proporción (Alkhamisi et al., 2017). Sin embargo, la presencia de residuos de plaguicidas en las aguas residuales puede dar lugar a situaciones peligrosas, ya que estos contaminantes pueden migrar a los cultivos y, por tanto, a los frutos, pudiendo comprometer la salud humana (Aliste et al., 2021b).

Diferentes investigadores han estudiado a fondo una amplia selección de metodologías para la eliminación de residuos de plaguicidas de las aguas residuales,

siendo especialmente importantes aquellas basadas en los AOPs, debido a su gran capacidad de degradar contaminantes orgánicos recalcitrantes en mayor medida que otras técnicas (Rizzo et al., 2014; Byrne et al., 2018; Feng et al., 2020; Garrido-Cárdenas et al., 2020). Entre ellos, destacan el proceso de fotocatalisis heterogénea solar como uno de los más aplicados para la degradación de plaguicidas (Kaur y Kaur, 2021). Esta tecnología utiliza una fuente de energía renovable e inagotable que no contamina y es fácil de usar en diferentes áreas del mundo donde se alcanzan niveles notables de radiación solar cada año. Un Concentrador Parabólico Compuesto (CPC) tiene la capacidad de reflejar al receptor (colector) todos los rayos que se encuentran dentro del ángulo de aceptación. Los CPC son una buena opción para aplicaciones fotoquímicas solares ya que son capaces de concentrar toda la radiación que les llega (Malato et al., 2016). Los tratamientos de fotocatalisis heterogénea bajo radiación solar, a escala de planta piloto, han demostrado ser eficientes para la eliminación de plaguicidas en aguas (Vicente et al., 2014; Vela et al., 2018; Fenoll et al., 2019; Kushniarou et al., 2019; Garrido et al., 2020ab). Esto indica que se trata de una tecnología adecuada para la regeneración de aguas residuales. Sin embargo, es muy importante también estimar el coste del tratamiento fotocatalítico (Giménez et al., 2019).

Si bien es cierto que, el impacto de la aplicación de estas aguas residuales regeneradas en el riego de cultivos, ha sido poco estudiado. Según Paranychianakis et al. (2015), algunas investigaciones han informado de que la absorción, la translocación y la concentración de una gran cantidad de contaminantes en los tejidos de los cultivos son generalmente bajas debido, principalmente, al metabolismo que sufren en la planta, proporcionando cierto margen de seguridad. Por lo tanto, es necesario adquirir más conocimientos sobre la regeneración y reutilización de aguas contaminadas con residuos de plaguicidas y su presencia final en los cultivos, para preservar la seguridad tanto de la salud pública como del medio ambiente.

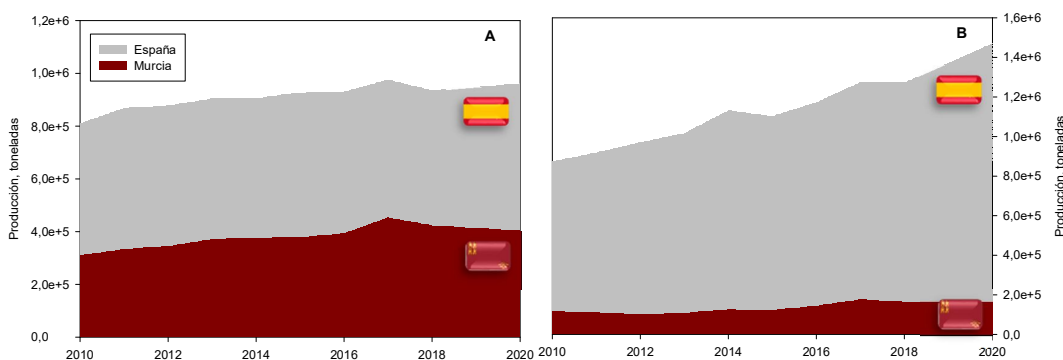
### **1.5. Importancia del cultivo de lechuga y pimiento en el sector agrícola en España y en la Región de Murcia**

En España, dos de los cultivos hortícolas más significativos, desde el punto de vista socio-económico, son los de lechuga (*Lactuca sativa* L.) y pimiento (*Capsicum annuum* L.) con una producción media de 909.388 t y 1.120.065 t en la última década, respectivamente (Figura 1.5). Los cultivos de lechuga y pimiento representaron, en 2020,



el 8,8 y 5,6 % de la superficie total cultivada y el 6,3 y 9,7 % de la producción hortícola total, respectivamente (MAPA, 2020a). En cuanto a los datos de comercio exterior, para el año 2020, la exportación europea (27) de lechuga y pimiento se valoró en 605,4 y 1.008,6 millones de €, mientras que la exportación al resto del mundo se estimó en 329,5 y 205,8 millones de € adicionales (MAPA, 2020b). Cerca del 60 % de las exportaciones mundiales, tanto de lechuga como de pimiento, se hicieron a tres países: Alemania, Francia y Reino Unido (Fepex, 2020). Se puede concluir que España es la “Huerta de Europa” gracias al clima, con muchas horas de sol, y a un terreno fértil, especialmente, en el sureste peninsular donde estas condiciones son favorables incluso en los meses más fríos.

La importancia de la agricultura murciana a nivel nacional es indiscutible. En el plano socio-económico, Murcia duplica el PIB (Producto Interior Bruto) en Agricultura, Ganadería, Silvicultura y Pesca con relación a España y, en términos de empleo, la agricultura murciana ofrece tres veces más empleo que la nacional. Las exportaciones agroalimentarias de la Región superan el valor de los 4.000 millones de € anuales, alcanzando, en el año 2017, la cifra de 4.786 millones de €. La actividad exportadora del sector agroalimentario de la Región de Murcia supone el 10,7 % de las exportaciones nacionales. Si, además, se tiene en cuenta que la superficie agrícola útil murciana supone solamente el 1,6 % de la nacional, la alta rentabilidad del sector agroalimentario en la Región de Murcia es incuestionable. La mayor parte de la agricultura está basada en el regadío, fundamentalmente de cultivos hortícolas en campo (lechuga) o bajo invernadero (pimiento) (García, 2020).



**Figura 1.5.** Producción total (t) de (A) lechuga y (B) pimiento en España y la Región de Murcia en la última década (2010-2020) (MAPA, 2020a).

Casi tres cuartas partes de la producción nacional de lechuga se lleva a cabo de forma compartida en dos Comunidades Autónomas: Murcia y Andalucía, con un 41,5 y 31,9 % de la producción, respectivamente (MAPA, 2020a). La lechuga, en todas sus variedades, es el producto que mayores cifras aporta a la exportación hortofrutícola murciana. Su cultivo se distribuye principalmente sobre dos zonas: el Valle del Guadalentín (50%) y el Campo de Cartagena (30%) (García, 2020). En 2020 se exportaron 518.106 toneladas por un valor de 532 millones de € (Fepex, 2020). La importancia del cultivo de lechuga en la Región de Murcia se debe a una constante innovación tecnológica tanto en el cultivo como en la recolección y post-recolección. Por ejemplo, en la innovación de la producción de la IV gama y la adaptación a preferencias y demandas del consumidor. (García, 2020).

Por otro lado, en cuanto al cultivo de pimiento, la Región de Murcia pasa a segunda posición en el ranking de la producción (11,9 %), precedido por Andalucía (64,4 %) (MAPA, 2020a). Su producción se concentra en la comarca del Campo de Cartagena (94% de la superficie cultivada, tanto en invernadero como al aire libre). Éste se comercializa principalmente a través de empresas y subastas hortofrutícolas (García, 2020). En 2020 se exportaron 111.876 toneladas, que se valoraron en 862 millones de € (Fepex, 2020). La gran demanda de pimiento radica en que es un cultivo con tres destinos de consumo: En fresco, para pimentón y para conserva.

---

Parte de la Introducción reflejada en esta Memoria ha sido publicada en el siguiente capítulo del Libro *Pesticides remediation technologies from water and wastewater* (2022), 267-293. ISBN: 978-0-323-90893-1.

### Chapter 13

## Solar reclamation of groundwater and agro-wastewater polluted with pesticide residues using binary semiconductors and persulfates for their reuse in crop irrigation

Gabriel Pérez-Lucas<sup>1</sup>, Marina Aliste<sup>2</sup>, Isabel Garrido<sup>2</sup>, José Fenoll<sup>2</sup> and Simón Navarro<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Agricultural Chemistry, Geology, and Pedology, Faculty of Chemistry, University of Murcia, Campus Universitario de Espinardo, Murcia, Spain. <sup>2</sup>Sustainability and Quality Group of Fruit and Vegetable Products, Murcia Institute of Agricultural and Environmental Research and Development, Murcia, Spain

## **2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS**

---



España se caracteriza por sufrir épocas de especial sequía que provocan una escasez de agua cada vez más acusada, especialmente en el sur y sureste peninsular. Todo ello ha provocado que la sociedad esté cada vez más concienciada con la necesidad de incrementar el ahorro de agua y su reutilización. En los últimos años, la preocupación ambiental ha provocado que se potencie la investigación sobre tecnologías innovadoras capaces de profundizar en el problema y de ofrecer una alternativa eficiente, adecuada y respetuosa con el medio ambiente que permitan abordar la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes en el agua.

La eliminación de residuos de contaminantes orgánicos en agua, no específicamente plaguicidas, mediante distintos AOPs ha sido ampliamente demostrada. Además, en los últimos años, ha aumentado considerablemente el número de estudios destinados a evaluar el impacto de esos contaminantes en cultivos utilizando aguas residuales regeneradas. Sin embargo, hay muy poca investigación a escala de campo sobre la evaluación del impacto ambiental de la reutilización de aguas regeneradas mediante AOPs en el riego de cultivos hortícolas debido, principalmente, a las dificultades que surgen en el proceso de escalado.

Por todo ello, el **objetivo principal** de esta Tesis Doctoral se ha centrado en la aplicación de la fotocatalisis heterogénea para eliminar, en la medida de lo posible, los residuos de plaguicidas en aguas residuales agrícolas mejorando la calidad de los recursos hídricos y permitiendo su posterior reutilización en la irrigación de dos cultivos de gran importancia en la economía de la Región de Murcia (lechuga y pimiento), sin riesgo para la salud ni disminución de la calidad del producto cultivado.

Para la consecución del objetivo principal, se han contemplado los siguientes **objetivos específicos**:

1. Establecimiento de una metodología analítica, rápida, precisa y fiable, para la identificación y cuantificación de los plaguicidas seleccionados, en muestras de agua, suelo y material vegetal (lechuga y pimiento). Así como la identificación de sus principales productos de transformación.

2. Evaluación de la dinámica de los plaguicidas seleccionados en el suelo: adsorción, degradación y lixiviación.

3. Eliminación de los residuos de plaguicidas en aguas agrícolas mediante fotocatalisis heterogénea con radiación solar y tecnología UV-A/LED a escala de laboratorio.

4. Aplicación a escala de planta piloto de la fotocatalisis heterogénea solar para la descontaminación de aguas residuales agrícolas y evaluación del impacto ambiental de la reutilización de esas aguas en el riego de especies hortícolas (lechuga y pimiento a escala de campo) sobre la productividad, calidad y seguridad de los cultivos.

### **3. MATERIAL Y MÉTODOS**

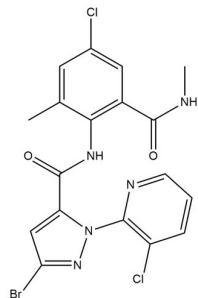
---



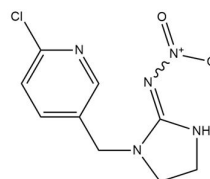


### 3.1. Reactivos

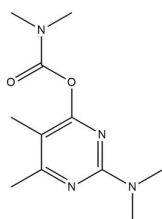
Los plaguicidas objeto de estudio en esta Tesis Doctoral han sido cuatro insecticidas: clorantraniliprol (CLO), imidacloprid (IMI), pirimicarb (PIR) y tiametoxam (TIA), cuyas estructuras químicas se muestran en la [Figura 3.1](#).



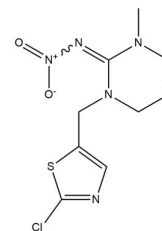
Clorantraniliprol



Imidacloprid



Pirimicarb



Tiametoxam

**Figura 3.1.** Estructuras químicas de los insecticidas estudiados.

Su selección se ha basado en el amplio uso de los mismos durante las últimas campañas, en dos de los principales cultivos hortícolas (lechuga y pimiento) de la zona del Campo de Cartagena, a su amplio espectro de acción contra distintas plagas de insectos y a sus propiedades físico-químicas (Tabla A.1, Anexo I). La naturaleza, uso y modo de acción de los cuatro insecticidas seleccionados se describen en el Anexo I, Plaguicidas estudiados (Turner, 2015; Lewis et al., 2016) de esta Tesis Doctoral.

Todos ellos están incluidos en el Reglamento de ejecución N° 540/2011/UE de la Comisión, de 25 de mayo de 2011, por el que se aplica el Reglamento N° 1107/2009/CE del Parlamento Europeo y del Consejo en lo que respecta a la lista de sustancias activas autorizadas y relativo a la comercialización de productos fitosanitarios (CE, 2009b, 2011, 2013b). El uso de los insecticidas CLO y PIR se ha prorrogado hasta 2024 y 2022, respetivamente (CE, 2020b, 2021). En cambio, en el caso de los neonicotinoides, IMI y TIA, se restringe su uso de acuerdo con los Reglamentos de Ejecución 2018/783/UE y 2018/785/UE, respectivamente (CE, 2018ab) por la preocupación emergente en cuanto al daño que provocan en los insectos polinizadores (colonias de abejas) (EFSA, 2015).

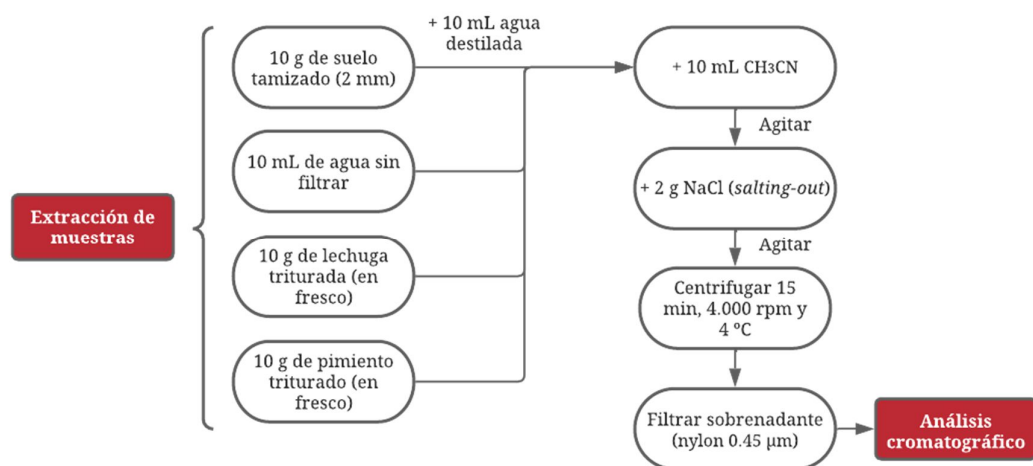
Los estándares analíticos de los insecticidas estudiados fueron suministrados por Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Alemania), todos ellos con una pureza comprendida entre el 96,0 y el 99,9 %. Se prepararon disoluciones madre de cada uno de los compuestos de 1.000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  mediante la disolución de 25 mg de insecticida en 25 mL de  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Una vez preparadas, estas disoluciones se guardaron en oscuridad a  $4 \pm 1$  °C. Para la identificación y cuantificación de los insecticidas, se preparó una recta de calibrado con concentraciones comprendidas entre 5 - 200  $\mu\text{g L}^{-1}$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$ , para todos los insecticidas. Los formulados comerciales de los insecticidas estudiados (Tabla A.1, Anexo I) fueron suministrados por FitoDolores S.L. y Servicios e Insecticidas S.L. (Murcia, España).

Para los ensayos de fotocatalisis heterogénea se usaron dos óxidos SC como fotocatalizadores:  $\text{TiO}_2$  P25 Aeroxide® (99,5 %,  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $< 21 \text{ nm}$ ) suministrado por Nippon Aerosil Co., Ltd. (Osaka, Japón) y  $\text{ZnO}$  (99,9 %) adquirido a Alfa Aesar (Karlsruhe, Alemania); ambos previamente caracterizados (Fenoll et al., 2014, 2015b; Garrido et al., 2019). Cloruro sódico, persulfato sódico ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 98 %), acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), ácido fórmico, ácido nítrico 65%, ácido perclórico 65 %, bicarbonato sódico e hidróxido sódico fueron adquiridos de Scharlau (Barcelona, España).

### 3.2. Técnicas analíticas

#### 3.2.1. Extracción y determinación analítica de los residuos de insecticidas y sus productos intermedios de transformación en agua, suelo y material vegetal

Los residuos de insecticidas y sus PT fueron extraídos de las muestras de agua, suelo y material vegetal y analizados cromatográficamente según los protocolos propuestos por Fenoll et al. (2010b, 2011b, 2012c). La Figura 3.2 resume el protocolo seguido para la extracción de los residuos de insecticidas y sus PT.



**Figura 3.2.** Esquema de la extracción de residuos de insecticidas y sus productos intermedios de transformación en muestras de agua, suelo y material vegetal (lechuga y pimienta).

Para la extracción en las muestras de aguas, se añadieron  $10 \pm 0,1$  mL de agua en tubos de centrífuga y se extrajeron con  $10 \pm 0,1$  mL de  $\text{CH}_3\text{CN}$ . En el caso de las muestras de suelo, se pesaron  $10 \pm 0,1$  g de suelo, previamente secado a temperatura ambiente, tamizado (2 mm) y homogeneizado, y se extrajeron con  $20 \pm 0,1$  mL de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (1/1). Finalmente, en las muestras de material vegetal, se pesaron  $10 \pm 0,1$  g de material vegetal fresco, previamente triturado, y se extrajeron los compuestos de interés con  $10 \pm 0,1$  mL de  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Las distintas mezclas fueron agitadas antes de la etapa *salting-out*, que consistió en añadir  $2 \pm 0,1$  g de NaCl a cada tubo de centrífuga. Una vez homogenizadas durante 5 min en un agitador de rotación Heidolph (Schwabach, Alemania), se centrifugaron durante 15 min con una centrífuga Eppendorf 5810R (Hamburgo, Alemania) a 4.000 rpm y a una temperatura de 4 °C. Finalmente, se filtró el

sobrenadante (nylon 0,45  $\mu\text{m}$ ) y se traspasaron aproximadamente 2 mL de muestra a viales cromatográficos, debidamente etiquetados.

Para la separación, identificación y cuantificación de los analitos objeto de estudio se empleó un cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC, del inglés *High-Performance Liquid Chromatography*) (1200 series, Agilent Technologies, CA, EE. UU.). El equipo está acoplado a un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo (MS-QqQ, del inglés *Triple Quadrupole Mass Spectrometer*) (G6410A series, Agilent Technologies, CA, EE. UU.), con interfaz de ionización por electroespray (ESI, del inglés *Electrospray Ionization*) trabajando en modo positivo. Las condiciones cromatográficas empleadas se resumen en la [Tabla 3.1](#).

**Tabla 3.1.** Condiciones cromatográficas empleadas para la separación, identificación y cuantificación de los analitos estudiados, previamente definidas por [Fenoll et al. \(2011a\)](#).

Volumen de inyección	10 $\mu\text{L}$
Columna	Zorbax Eclipse XDB-C8 (150 mm $\times$ 4,6 mm, 5 $\mu\text{m}$ )
Temperatura columna	20 $^{\circ}\text{C}$
Modo de trabajo	Gradiente
Flujo fase móvil	0,7 mL $\text{min}^{-1}$
Composición fase móvil	A: $\text{CH}_3\text{CN}$ ; B: 0,1 % $\text{HCOOH}$ en $\text{H}_2\text{O}$ (gradiente lineal)
Programa de elución	0 - 5 min: 10 % A; 35 min: 100 % A
Voltaje capilar	3000 V
Presión del nebulizador	40 psi
Flujo de gas de secado	9 L $\text{min}^{-1}$
Temperatura de gas de secado	350 $^{\circ}\text{C}$
Rango de masas	50 - 1000 $m/z$

Se realizaron inyecciones directas de los analitos, a una concentración de 10  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de forma individual, para conocer las transiciones óptimas (MRM, del inglés *Multiple Reaction Monitoring*) aplicando diferentes voltajes de fragmentación (VF) y energías de colisión (EC). La identificación de cada uno de los insecticidas estudiados se llevó a cabo usando el tiempo de retención ( $t_R$ ) y dos transiciones, siendo la transición con mayor sensibilidad la usada para cuantificar (MRM<sub>1</sub>), mientras la otra transición se

usó para el análisis confirmatorio (MRM<sub>2</sub>). La [Tabla A.2 \(Anexo I\)](#) muestra los insecticidas con sus tiempos de retención y sus transiciones optimizadas. Se usó el software *Agilent MassHunter Data Acquisition* para el desarrollo del método y la adquisición de datos.

La sensibilidad del método desarrollado se evaluó a partir de su capacidad para proporcionar resultados fiables, cuando la determinación de los analitos se lleva a cabo a niveles bajos de concentración. En este sentido, se definen dos parámetros diferentes: el límite de detección (LOD, del inglés *Limit of Detection*) y el límite de cuantificación (LOQ, del inglés *Limit of Quantitation*). Para su cálculo se inyectaron disoluciones estándares dentro de una muestra blanco de agua, suelo, lechuga y pimiento, respectivamente, a diferentes niveles de concentración de insecticidas. Tanto los LOD como los LOQ fueron calculados a partir de la relación señal/ruido (S/N, del inglés *Signal/Noise*) 3 y 10, respectivamente ([Ec. 3.1](#) y [Ec.3.2](#)). Además, se estableció una recta de calibrado (5-200 µg L<sup>-1</sup>) en las matrices de agua, suelo, lechuga y pimiento para evaluar su linealidad.

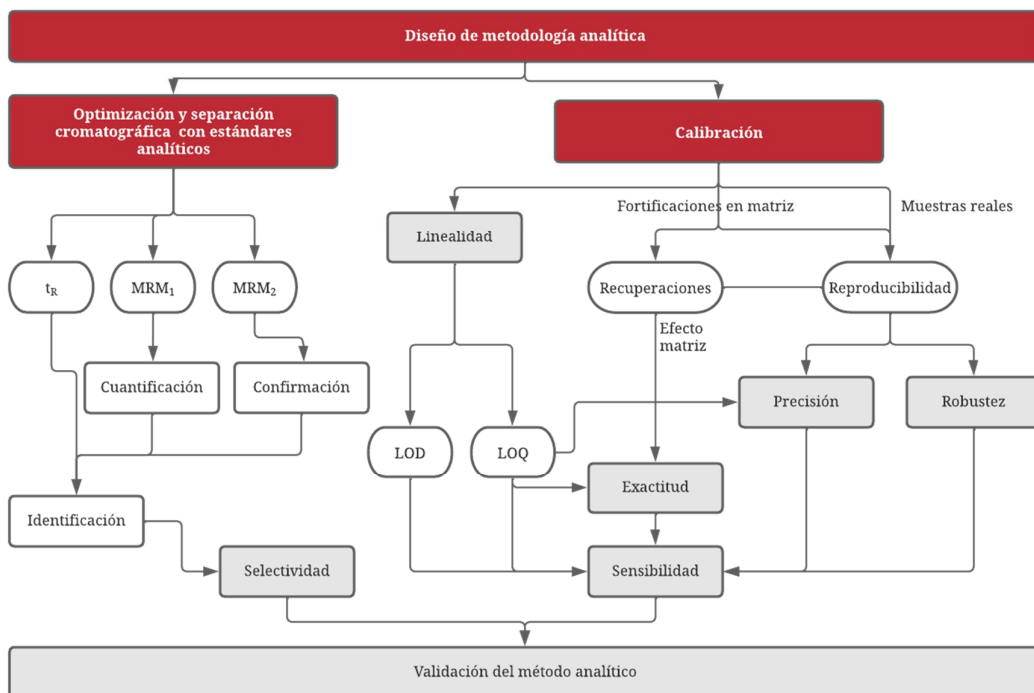
$$LOD = \frac{3}{N} \sum_i^N \frac{x_i}{S/N} \quad \text{Ec. 3.1}$$

$$LOQ = \frac{10}{N} \sum_i^N \frac{x_i}{S/N} \quad \text{Ec. 3.2}$$

Finalmente, se llevaron a cabo un estudio de reproducibilidad a dos concentraciones, 25 y 100 µg L<sup>-1</sup>, para valorar la precisión y robustez del método; así como un estudio de recuperación a un nivel de fortificación de 25 y 100 µg L<sup>-1</sup> en el caso del agua y de 25 y 100 µg kg<sup>-1</sup> en el caso de suelo, pimiento y lechuga con el fin de evaluar el efecto matriz de las mismas. El efecto matriz expresado como % de recuperación se calculó de acuerdo a la [Ec. 3.3](#).

$$\text{Recuperación (\%)} = \frac{100 * \text{área de pico (matriz)}}{\text{área de pico (disolvente)}} \quad \text{Ec. 3.3}$$

Todo el diseño analítico seguido para la validación del método usado en esta Tesis Doctoral se resume en la [Figura 3.3](#).



**Figura 3.3.** Esquema del diseño experimental seguido para la validación de la metodología analítica empleada en esta Tesis Doctoral.

### 3.2.2. Caracterización de los tipos de agua empleados

Para los distintos ensayos de tratamiento de aguas contaminadas con los cuatro insecticidas se usaron cuatro tipos de agua cuyos valores de pH, conductividad eléctrica (EC, del inglés *Electric Conductivity*) y DOC se muestran en la [Tabla 3.2](#). El agua purificada se obtuvo de un sistema Elix® Milli-Q® IQ 7003 (Merck KGaA, Darmstadt, Alemania). El agua de riego del Trasvase Tajo-Segura (ARTTS) se empleó para simular agua residual agrícola procedente del enjuague de los tanques y la limpieza de la maquinaria agrícola. Esta agua contiene 368,7 mg L<sup>-1</sup> de aniones (95,9 mg L<sup>-1</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 82,5 mg L<sup>-1</sup> Cl<sup>-</sup>, < 0,5 mg L<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 3,6 mg L<sup>-1</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 100,0 mg L<sup>-1</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, < 3 mg L<sup>-1</sup> PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) y 153,5 mg L<sup>-1</sup> de cationes. Finalmente, se generaron dos fracciones de aguas de lixiviación mediante el lavado de 800 g de un suelo de textura franco arcillosa con 2 L de agua purificada a través de una columna de PVC (cloruro de polivinilo) alterada (30 cm

x 5 cm ø). El agua del primer lixiviado (APL) obtenido posee una mayor EC y DOC que el agua del segundo lixiviado (ASL).

**Tabla 3.2.** Parámetros físico-químicos de los tipos de agua empleadas en los ensayos fotocatalíticos de esta Tesis Doctoral.

Tipo de agua	pH	EC, dS m <sup>-1</sup>	DOC, mg L <sup>-1</sup>
Purificada	6,8	< 1 μS cm <sup>-1</sup>	< 30 μg L <sup>-1</sup>
ARTTS	7,2-8,2	0,5-0,8	1,7-3,7
APL	7,4	1,1	92,0
ASL	7,3	0,4	21,1

El pH y la EC del agua se midieron usando un medidor de pH GLP 21 y un conductímetro GLP 31, respectivamente, ambos de Crison Instruments S.A. (Barcelona, España). La concentración de aniones Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> se analizó usando un cromatógrafo iónico Dionex ICS-3000DC (Sunnyvale, Canadá) con una columna AS19 y, como eluyente, KOH 10-45 mM. Adicionalmente, se usó una columna Allsep con ácido p-hidroibenzoico 4 mM (pH = 7,5) como fase móvil, para analizar CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Aliste et al., 2021a). Finalmente, el contenido de DOC de las muestras de agua, una vez filtradas (nylon 0,45 μm), se midió usando un analizador de carbono orgánico total (TOC, del inglés *Total Organic Carbon*) Analytic Jena Multi N/C 3100 (Jena, Alemania), equipado con un detector de sensor de infrarrojo no dispersivo (NDIR, del inglés *Non Dispersive Infrared Detector*).

### 3.2.3. Determinación de la calidad del producto vegetal

El peso fresco en muestras de lechuga y pimiento se determinó con un granatario Mettler Toledo PG 6002-S (Uznach, Suiza). El contenido en agua de las muestras de lechuga se determinó secándolas a 65 °C en una estufa Selecta (Barcelona, España) durante 7 días hasta que el peso se mantuvo constante. Éste se calculó con la siguiente ecuación (Ec. 3.4):

$$\text{Contenido agua (\%)} = \frac{\text{Peso fresco} - \text{Peso seco}}{\text{Peso fresco}} \times 100 \quad \text{Ec. 3.4}$$

Se usó un calibre milimétrico con lectura digital Mitutoyo (Andover, Inglaterra) para medir los diámetros ecuatorial y longitudinal de las muestras de lechuga y pimiento. La medida del color de las muestras de lechuga y pimiento se determinó por reflectancia, mediante un colorímetro Minolta CR-200 (Ramsey, NJ, EE. UU.) a través de la lectura directa en tres zonas al azar de la superficie del fruto. El color en las muestras de lechuga se midió en las hojas internas y externas, mientras que en los frutos de pimiento solo se midió el color externo, según el procedimiento definido por [López et al. \(2014\)](#). Los valores obtenidos representan la intensidad o pureza del tono ([McGuire, 1992](#)).

A la parte exterior del fruto de pimiento que cubre las semillas o pericarpio se le midió el espesor con un calibre milimétrico con lectura digital Mitutoyo (Andover, Inglaterra) ([López et al., 2014](#)). Adicionalmente, en los frutos de pimiento se usó un penetrómetro manual Bertuzzi FT 327, con émbolo de 8 mm de diámetro, para medir la firmeza del pericarpio de los pimientos en tres lados de cada fruto, en la zona ecuatorial ([López et al., 2013](#)). Para las medidas de pH, contenido de sólidos solubles totales (SST, °Brix) y acidez del jugo de las muestras de pimiento, los frutos se licuaron y filtraron de acuerdo con el protocolo descrito por [Rubio et al. \(2010\)](#)

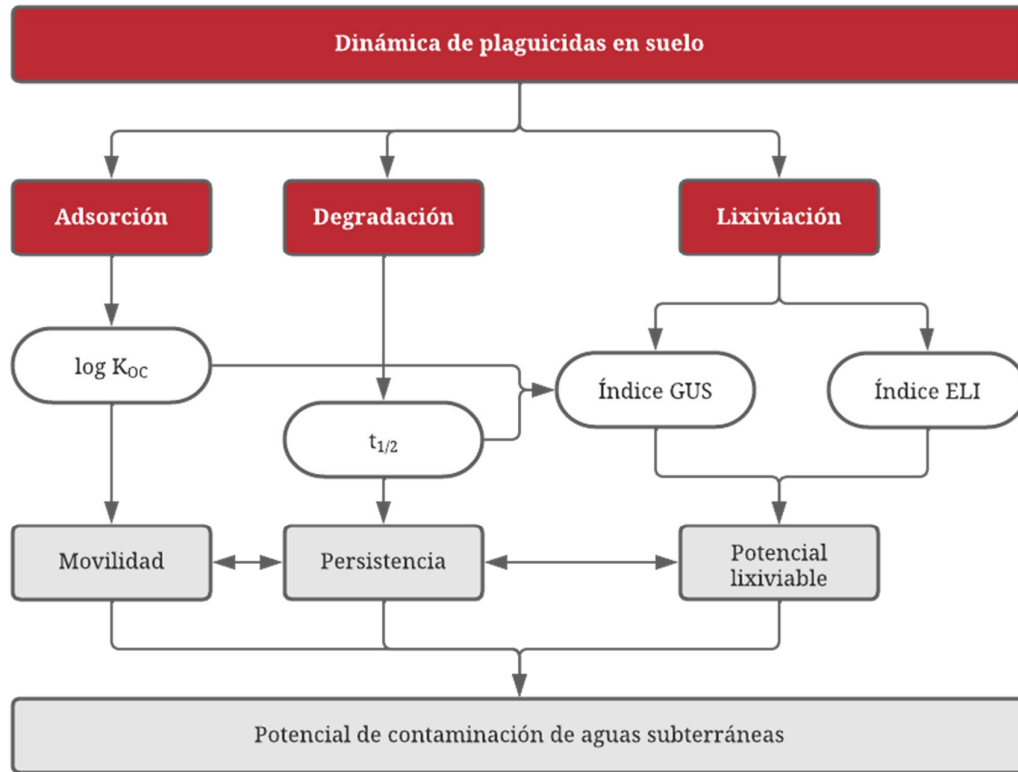
Finalmente, para el estudio de la composición mineral en lechuga y pimiento, los aniones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  se extrajeron de acuerdo con [Abbas et al. \(1991\)](#) y se determinaron usando un cromatógrafo iónico Dionex ICS-3000DC (Sunnyvale, Canadá) según los métodos propuestos por [Flores et al. \(2009\)](#) y [López et al. \(2014\)](#). Los cationes (Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn y Zn) y el  $\text{P}_{\text{total}}$ , se extrajeron según [Chapman y Pratt \(1961\)](#) y se analizaron mediante espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, del inglés *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*) (Varian Vista MPX, Victoria, Australia).

### 3.3. Diseño experimental del estudio de la dinámica de plaguicidas en suelo

El estudio de la dinámica de los insecticidas objeto de estudio se ha dividido en tres partes relacionadas entre sí, esquematizadas en la [Figura 3.4](#). En primer lugar, se llevó a cabo un estudio de la adsorción de los mismos en el suelo para cuantificar su movilidad según los valores de  $\log K_{\text{oc}}$ . Posteriormente, se estudió su degradación en el suelo al objeto de conocer su persistencia en función de sus respectivos  $t_{1/2}$ . Por último, se calcularon los índices de lixiviación GUS y ELI para conocer la movilidad de los



insecticidas a través del perfil del suelo y prever su potencial de contaminación de aguas subterráneas.



**Figura 3.4.** Esquema experimental seguido para el estudio de la dinámica de los insecticidas en el suelo.

El suelo utilizado fue un Regosol Calcárico (IUSS Working Group WRB, 2014) de textura franco arcillosa (30 % arcilla, 43 % limo, 27 % arena), característico de la zona del Campo de Cartagena. Sus principales características físico-químicas fueron las siguientes: pH 8,1; OM 1,6 %; carbono orgánico (OC, del inglés *organic carbon*) 0,9 %; EC 4,8 dS m<sup>-1</sup>; alcalinidad 456 mg CaCO<sub>3</sub> kg<sup>-1</sup>, porosidad ( $\eta$ ) 50%; densidad aparente ( $\rho_a$ ) 1,32 g cm<sup>-3</sup>; capacidad de campo ( $\theta_{cc}$ ) 0,35 cm<sup>3</sup> de agua por cm<sup>3</sup> de suelo. Su mineralogía total fue 22 % cuarzo y 78 % calcita y su composición arcillosa fue 58 % illita, 28 % kaolinita y 14 % nontronita. Las muestras de suelo fueron recogidas de la capa arable (20 cm), secadas al aire, a temperatura ambiente, y pasadas por un tamiz de acero inoxidable de 2 mm.

### 3.3.1. Adsorción: Determinación de los valores experimentales de $K_{OC}$

La capacidad de un plaguicida a ser retenido por la OM y la arcilla del suelo viene definida por el  $K_{OC}$ . Los valores, que representan la distribución del compuesto entre el suelo y la fase líquida, se determinaron utilizando el protocolo propuesto por la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OECD, del inglés *Organisation for Economic Co-operation and Development*) (OECD, 2000). Se agregaron 5 g de suelo a 25 mL de  $CaCl_2$  0,01 M enriquecido con  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  de cada insecticida a un tubo de centrifuga ( $n = 3$ ) de 50 mL. Los tubos se agitaron suavemente durante 24 h a  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  y luego se centrifugaron a 4.000 rpm durante 10 min. Finalmente, los sobrenadantes, una vez filtrados (nylon,  $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ ), se extrajeron y analizaron por HPLC/MS-QqQ.

En primer lugar, se calculó el  $K_d$  ( $\text{mL g}^{-1}$ ) de cada insecticida en el suelo a partir de la relación entre  $C_a$  y  $C_e$  (Ec. 3.5), donde  $C_a$  es la concentración adsorbida por unidad de masa absorbente y  $C_e$  es la concentración en la fase líquida después del equilibrio. Finalmente, los valores de  $K_{OC}$  se calcularon según la Ec. 3.6, donde % OC es el porcentaje de carbono orgánico del suelo (Navarro et al., 2007).

$$K_d = \frac{C_a}{C_e} \quad \text{Ec. 3.5}$$

$$K_{OC} = \frac{K_d \times 100}{\% OC} \quad \text{Ec. 3.6}$$

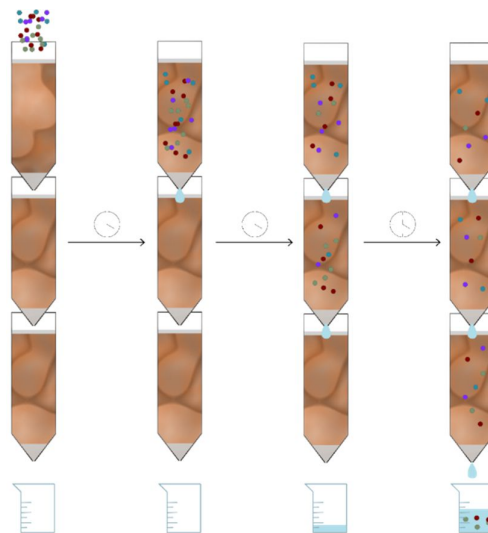
### 3.3.2. Degradación: Determinación del tiempo de vida media de los insecticidas en el suelo

Los experimentos de degradación se realizaron siguiendo las directrices de la OECD (2002). Para determinar la persistencia de los insecticidas,  $10 \pm 0,1 \text{ g}$  de suelo (peso seco), dispuestos en tubos de incubación (50 mL), se fortificaron con una disolución estándar, conteniendo los cuatro insecticidas, para obtener una concentración de  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$  de cada uno ( $n = 3$ ). Después de la evaporación del disolvente, los tubos se incubaron destapados en oscuridad durante 60 días ( $21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ), manteniendo el contenido de agua al 40% de la capacidad de retención de agua. Se mantuvo así la humedad relativa al 70 %. Finalmente, se cogieron muestras a los 0, 7, 15, 30 y 60 días, que fueron extraídas y analizadas por HPLC/MS-QqQ.

Para definir la desaparición de un plaguicida en el suelo, se han propuesto varios modelos, la mayoría basados en la concentración del plaguicida como una única variable dependiente (Boesten et al., 2006). Los parámetros cinéticos se calcularon siguiendo una cinética de primer orden (Ec. 1.10).

### 3.3.3. Movimiento: Determinación de los índices de lixiviación

La lixiviación de los insecticidas se evaluó en columnas de PVC (30 cm × 5 cm ø (diámetro interno)), a  $22 \pm 1$  °C evitando la luz directa, según las directrices pautadas por la OECD (2004). En primer lugar, las columnas se llenaron con 300 g de suelo seco (n=3), se acondicionaron con  $\text{CaCl}_2$  0,01 M y se mantuvo la percolación durante 24 h. El volumen de poro (VP =  $129 \pm 2$  mL) se estimó a partir de la diferencia de peso entre las columnas secas y saturadas de la disolución de  $\text{CaCl}_2$ . A continuación, se fortificaron las columnas en la parte superior para alcanzar una concentración en el suelo de aproximadamente  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$  de cada insecticida:  $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$  (CLO),  $0,17 \text{ mg kg}^{-1}$  (IMI),  $0,23 \text{ mg kg}^{-1}$  (PIR) y  $0,19 \text{ mg kg}^{-1}$  (TIA). Después de 24 h, las columnas se lavaron con 600 mL de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M (equivalente a  $300 \text{ L m}^{-2}$  de agua de lluvia al año) gota a gota. Se recolectaron distintas fracciones de lixiviado:  $50 \text{ mL día}^{-1}$  durante 8 días y  $100 \text{ mL día}^{-1}$  durante 2 días. En la Figura 3.5 se ilustra el procedimiento seguido en el experimento de lixiviación. Las columnas se abrieron, el suelo se dividió en tres secciones de 7-8 cm (superior, media e inferior) con 100 g de suelo cada una y se dejó secar. Finalmente, tanto los lixiviados como las fracciones de suelo se extrajeron y analizaron por HPLC/MS-QqQ.



**Figura 3.5.** Esquema experimental del ensayo de lixiviación.

Para evaluar el potencial de lixiviación de los insecticidas a través del suelo se utilizaron los índices GUS y ELI, cuyos criterios se muestran en la [Tabla 3.3](#). El índice GUS utiliza los parámetros de  $t_{1/2}$  (días) y el  $\log K_{OC}$  ([Ec. 3.7](#)), mientras que el índice ELI utiliza la relación masa recuperada ( $\mu\text{g}$ )/masa agregada ( $\mu\text{g}$ ) de insecticida ( $M_{LIX}$ ), el volumen de lixiviado ( $V_L$ , mL), la masa de suelo utilizada ( $M_S$ ) y el factor de corrección teniendo en cuenta la precipitación media anual en un lugar determinado ( $F_{map}$ ) ([Ec. 3.8](#)).

**Tabla 3.3.** Criterios definidos por los índices GUS y ELI para determinar el potencial de lixiviación de los plaguicidas a través del suelo.

Índice		Criterio
GUS < 1,8	ELI ≤ 0,1	Inmóvil
1,8 > GUS < 2,8	0,1 > ELI ≤ 0,6	Transición
	0,6 > ELI ≤ 1,5	Móvil
GUS > 2,8	1,5 > ELI ≤ 2	Muy móvil

$$GUS = [4 - \log K_{OC}] \times \log t_{1/2} \quad \text{Ec. 3.7}$$

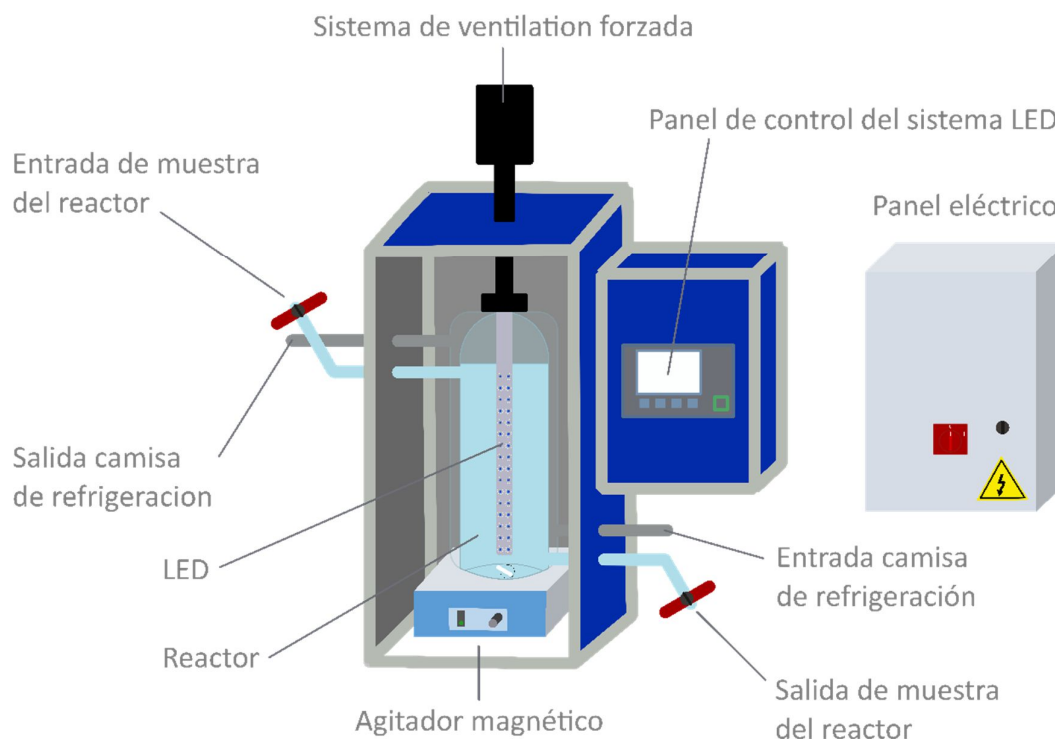
$$ELI = M_{LIX} \times \frac{V_L}{M_S \times F_{map}} \quad \text{Ec. 3.8}$$

### 3.4. Diseño experimental para el tratamiento de aguas contaminadas

#### 3.4.1. Descontaminación mediante radiación UV-A/LED

Para llevar a cabo los experimentos de fotocatalisis heterogénea con radiación UV-A, mediante el empleo de lámparas con diodos emisores de luz (LED, del inglés *Light-Emitting Diode*), se utilizó un reactor fotoquímico Photolab LED365-16/450-16c (APRIA Systems S.L., Cantabria, España) previamente descrito por [Aliste et al. \(2020b\)](#) ([Figura 3.6](#)). El equipo consta de un reactor anular encamisado de 1 L ( $\varnothing = 60$  mm, altura = 350 mm) y 20 lámparas LED LZ1-00UV00 (LED Engin, MA, EE.UU.) distribuidas equitativamente en el tubo interior del fotorreactor (5 LED/lado), proporcionando una línea de emisión dominante a 365 nm. Además, el equipo dispone de un medidor de irradiancia Delta Ohm 147 HD 2102.1 (Caselle diSelvazzano, Italia) equipado con un sensor UV-A LP 471 para cuantificar la irradiancia promedio. La irradiancia total fue de 656,4 W m<sup>-2</sup> con una potencia irradiada del 100 % (según datos técnicos del

fabricante). El equipo también consta de un sistema de refrigeración y una placa de agitación magnética RSLab 1M-Mini (Auxilab, S.L., Navarra, España).



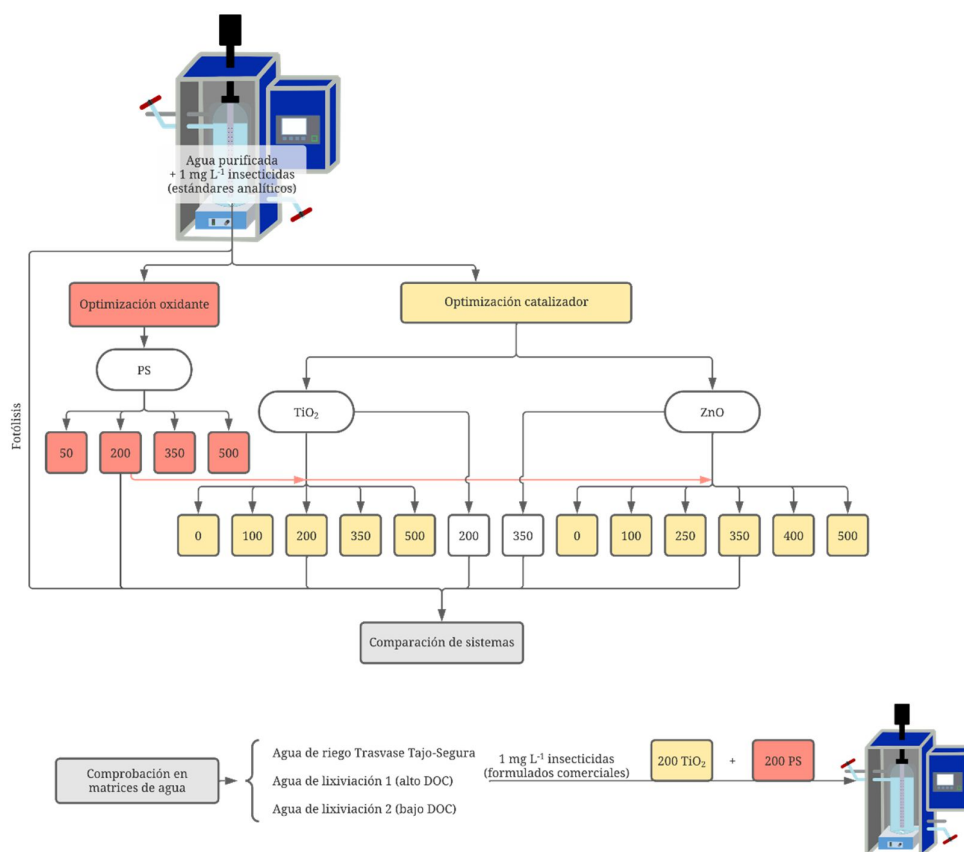
**Figura 3.6.** Esquema del reactor fotoquímico Photolab LED365-16/450-16c utilizado en los experimentos con radiación UV-A/LED (Aliste et al., 2020b).

En la [Figura 3.7](#) se resume el diseño experimental llevado a cabo para el tratamiento de aguas de lixiviación agrícolas contaminadas mediante fotocatalisis heterogénea bajo radiación artificial con lámparas LED, dividido en tres series experimentales:

- i. Optimización del proceso fotocatalítico. En primer lugar, se evaluó el efecto de la concentración de fotocatalizador ( $50 - 500 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  y  $50 - 500 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{ZnO}$ ) y de oxidante ( $50 - 500 \text{ mg L}^{-1}$  de PS) en la degradación de los insecticidas estudiados en agua purificada, para elegir así la concentración más apropiada a utilizar en las siguientes series experimentales.
- ii. Comparación de los sistemas fotocatalíticos. En segundo lugar, se realizaron un experimento de fotólisis (sin fotocatalizador ni PS) y otro con  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de PS (sin fotocatalizador), en agua purificada, cuyos resultados fueron comparados con los obtenidos en los ensayos anteriores.

- iii. Validación en distintos tipos de agua. Finalmente, se realizaron ensayos con el sistema óptimo elegido en distintos tipos de agua para estudiar posibles interferencias de sus componentes.

En cada experimento se trataron 500 mL de agua fortificada con  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de cada insecticida estudiado con estándares analíticos (en agua purificada) o formulados comerciales (en otros tipos de agua). Se usó un nivel alto de fortificación para ralentizar la degradación de insecticidas y poder detectar los PT de los mismos. A continuación, se añadió la cantidad correspondiente de fotocatalizador y se homogeneizó durante 20 min en oscuridad. Pasado ese tiempo, se añadieron  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de PS y se encendieron las lámparas LED durante 60 min (en agua purificada) o 240 min (en otros tipos de agua). Durante cada foto-proceso se tomaron distintas muestras para estudiar la evolución de la oxidación de los insecticidas estudiados. Los experimentos se llevaron a cabo por triplicado.

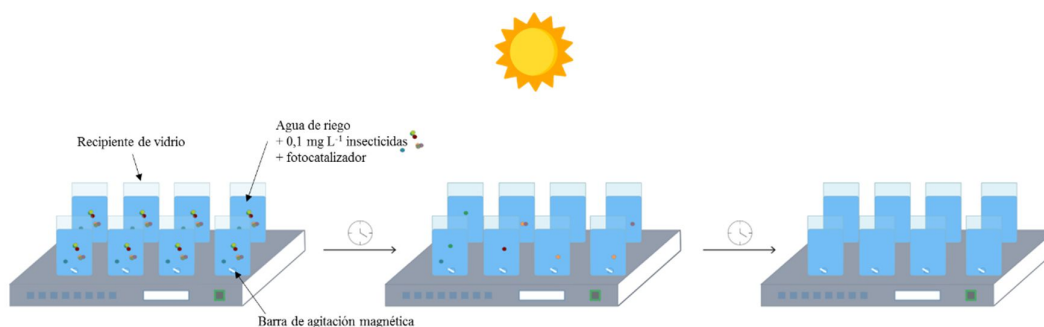


**Figura 3.7.** Diseño experimental llevado a cabo para el tratamiento de aguas contaminadas con radiación artificial UV-A y tecnología LED.

### 3.4.2. Descontaminación mediante radiación solar natural

#### 3.4.2.1. Escala de laboratorio

Se estudiaron dos sistemas de fotocatalisis heterogénea ( $\text{TiO}_2/\text{PS}$  y  $\text{ZnO}/\text{PS}$ ) utilizando para ello 500 mL de agua de riego fortificada con  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  de cada insecticida a partir de su correspondiente formulado comercial, 1.000 veces superior al límite máximo establecido en agua para consumo humano (CE, 2006). La cantidad de fotocatalizador y oxidante fueron previamente optimizados (resultados publicados por Aliste et al. (2020c)). Los vasos de reacción se expusieron, simultáneamente, a la luz solar natural del mediodía con agitación continua para obtener una suspensión homogénea (Figura 3.8). La concentración de fotocatalizador estudiada varió de 50 a  $500 \text{ mg L}^{-1}$ . Adicionalmente, se ensayaron diferentes concentraciones de PS (de 50 a  $500 \text{ mg L}^{-1}$ ) para evaluar su efecto oxidante en la degradación de los insecticidas estudiados. Asimismo, se realizó un ensayo de fotólisis, sin fotocatalizador ni oxidante. Los valores de irradiancia ( $\text{W m}^{-2}$ ) UV-A (315-400 nm) y UV-B (280-315 nm) fueron medidos durante los experimentos con un foto-radiómetro portátil HD2102.1 (Delta Ohm, Padua, Italia). Los ensayos se realizaron por triplicado.

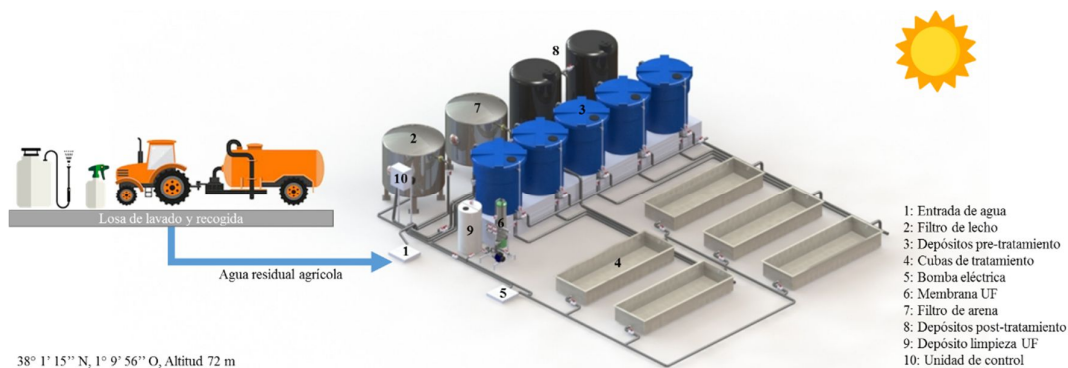


**Figura 3.8.** Esquema del diseño experimental para el tratamiento de aguas contaminadas mediante fotocatalisis heterogénea y radiación solar natural a escala de laboratorio.

#### 3.4.2.2. Escala piloto

Para la realización del experimento de descontaminación mediante fotocatalisis heterogénea solar a escala piloto, se ha empleado una planta de tratamiento (sita en la finca experimental Torreblanca en Torre Pacheco ( $38^{\circ} 1' 15'' \text{ N}$ ,  $1^{\circ} 9' 56'' \text{ O}$ , altitud 72 m), Murcia, España), propiedad del Instituto Murciano de Investigación y Desarrollo Agrario y Medioambiental (IMIDA). La planta piloto, previamente descrita por

Kushniarou et al. (2019), está compuesta, como muestra la [Figura 3.9](#), por cinco depósitos pre-tratamiento conectados a cinco cubas de tratamiento (300 x 100 x 40 cm), con capacidad para tratar hasta 1.000 L cada una; haciendo así posible la realización de cinco repeticiones simultáneamente (n=5 en cada tratamiento). Cada cuba de tratamiento posee un sistema de aireación periódico para mantener el medio de reacción homogéneo y el fotocatalizador ( $\text{TiO}_2$ ) en suspensión. El sistema también incluye una membrana de ultrafiltración situada en un cartucho Mann+Hummel U680 (165 x 23 cm), que contiene 2.500 filamentos de poliacrilonitrilo (PAN) ( $< 25 \text{ nm}$  y  $45 \text{ m}^2$  de área superficial), para la recuperación del fotocatalizador. Además, la planta incluye dos depósitos post-tratamiento de 3.000 L cada uno para almacenar el agua regenerada. Finalmente, la instalación dispone de un fotorradiómetro (Skye Instruments LTD, Powys, Reino Unido) con sensores UV-A y UV-B con el que se registraron los valores de radiación durante cada tratamiento. La instalación se completa con electrobombas, tuberías de PVC y una serie de automatismos.



**Figura 3.9.** Esquema de la planta piloto empleada en los ensayos de descontaminación de agua mediante fotocátalisis heterogénea con radiación solar natural, ubicada en la finca experimental Torreblanca (Torre Pacheco, España).

En todos estos tratamientos fotocatalíticos, se usó el sistema  $\text{TiO}_2/\text{PS}$  y no se modificó el pH del agua. Para simular el agua de lavado de equipos y maquinaria de tratamientos fitosanitarios (en adelante, agua residual agrícola), se usó ARTTS fortificada con  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  de cada insecticida a partir de su formulado comercial. El agua residual agrícola fue simulada antes de cada tratamiento para prevenir la formación de productos de transformación no deseados. Una vez transferida el agua, por gravedad, a las cubas de tratamiento, se añadieron  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  y  $200 \text{ mg L}^{-1}$  PS, de acuerdo con la



optimización previamente realizada. Para cada tratamiento, se tomaron muestras de agua de cada cuba de tratamiento a distinta irradiación UV acumulada, para estudiar la evolución de la degradación de los insecticidas estudiados en función de ésta.

Se realizaron tantos tratamientos fotocatalíticos como fueron necesarios, dependiendo de la demanda de agua regenerada de los distintos cultivos llevados a cabo para esta Tesis Doctoral. Para los cultivos de lechuga en invernadero (condiciones semi-controladas) y en campo (condiciones no controladas) se descontaminaron *ca.* 5.000 L y, para el cultivo de pimiento en invernadero, se descontaminaron *ca.* 16.000 L.

### **3.5. Diseño experimental de los cultivos**

Para los distintos cultivos experimentales (lechuga y pimiento) que se llevaron a cabo, se usaron tres tipos de agua diferentes para el riego, en adelante, tratamientos:

- i. Agua control negativo (ACN): Agua de riego sin residuos de insecticidas.
- ii. Agua control positivo (ACP): Agua de riego contaminada con una concentración conocida de 0,1 mg L<sup>-1</sup> de cada insecticida, a partir de los formulados comerciales correspondientes.
- iii. Agua regenerada mediante fotocátalisis heterogénea solar (ARFS): Agua de riego contaminada con una concentración conocida de 0,1 mg L<sup>-1</sup> de cada insecticida, a partir de sus formulados comerciales correspondientes, y regenerada mediante fotocátalisis heterogénea solar con TiO<sub>2</sub>/PS.

#### **3.5.1. Cultivo de lechuga a escala de laboratorio (maceta)**

El cultivo de lechuga experimental en condiciones semi-controladas se llevó a cabo en un invernadero de policarbonato del IMIDA ubicado en La Alberca (37° 56' 16,3'' N, 1° 7' 56,3'' W, altitud 72,0 m, Murcia, SE de España). El invernadero tiene una superficie de 40 m<sup>2</sup> y está provisto de un sistema de control ambiental basado en el control automatizado de temperatura y ventilación (ventilación de aperturas cenitales y laterales y pantalla de sombreado, TEMPA 5557 D). Las plantas de lechuga se cultivaron en macetas de 2,5 L que fueron llenadas con 2,6 kg de suelo de textura franco arcillosa. Se trasplantaron plántulas de lechuga Iceberg (*Lactuca sativa* L., var. Mestiza) y se regaron durante 4 semanas con ACN. Posteriormente, se regaron cada 2-3 días, dependiendo de la demanda de agua de la planta, con una solución nutritiva Hoagland (Hoagland y Arnon,

1950) adicionada a los diferentes tipos de agua (ACN, ACP y ARFS). La estrategia experimental fue diseñada para evaluar la posible presencia y acumulación de los insecticidas estudiados y sus PT en el suelo y en las hojas de las lechugas regadas durante el cultivo. El diseño del experimento en el invernadero se distribuyó siguiendo un diseño de bloques completos al azar generalizado con tres bloques de tratamientos y cinco eventos de muestreo por tratamiento. Cada evento de muestreo estuvo formado por cinco plantas (25 plantas por tratamiento). Por lo tanto, se recolectaron y analizaron muestras de lechuga y suelo cada 7 días, desde las 4 semanas de pre-tratamiento hasta el final del cultivo. Los parámetros ambientales (temperatura y humedad relativa) se registraron utilizando un registrador de datos (Onset HOBO, Bourne, MA, EE. UU.) en el interior del invernadero. La temperatura media y la humedad relativa oscilaron entre 10-24 ° C (noche-día) y 40-80% (día-noche), respectivamente.

### 3.5.2. Cultivo de lechuga y pimiento en suelo a escala de campo

Una vez terminado el ensayo en condiciones semi-controladas de invernadero, se llevaron a cabo un cultivo de lechuga y otro de pimiento en condiciones agrícolas reales, en el suelo de textura franco arcillosa, previamente preparado con estiércol de oveja. Los cultivos se llevaron a cabo en la finca experimental Torreblanca (Torre Pacheco, SE de España), en lisímetros (3 x 4 x 1 m), en adelante, parcelas, para evitar contaminaciones cruzadas. Las plantas se regaron mediante riego por goteo con 39 emisores por parcela de 1,6 L h<sup>-1</sup>, siendo el marco de plantación de 80 x 30 cm. Se aplicaron fertilizantes minerales (KNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>KPO<sub>4</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> y NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) en cada ciclo de riego de acuerdo con las necesidades del cultivo y las condiciones climáticas.

El cultivo de lechuga iceberg (*Lactuca sativa* L., var. Mestiza) se llevó a cabo en ocho parcelas durante 3 meses (Octubre 2020-Enero 2021) en condiciones no controladas (al aire libre bajo clima mediterráneo). La disposición de la plantación fue de 78 plantas en cada parcela, repartidas en 3 líneas. Se regaron cuatro parcelas con ACN y otras cuatro con ARFS, de forma intersticial, con 100 L m<sup>-2</sup> de agua cada una, aproximadamente. La [Tabla A.3 \(Anexo II\)](#) muestra el programa de fertilización seguido. El día de la cosecha, se recolectaron muestras de suelo (tres réplicas de diez muestreos) y hojas de lechuga (tres réplicas de seis plantas) de cada parcela. Además, se cogieron muestras del agua lixiviada.

El período de cultivo del pimiento tipo California (*Capsicum annuum* L., var. Abakara) se realizó durante 20 semanas (Febrero-Julio 2019) en un invernadero situado en la misma finca. En este caso, se cultivaron nueve parcelas (3 por experimento: ACN, ACP y ARFS) con 30 plantas cada una, repartidas en 3 líneas. El consumo de agua fue de aproximadamente 400 L m<sup>-2</sup>. La [Tabla A.4 \(Anexo II\)](#) muestra el programa de fertilización seguido. La cosecha de los pimientos consistió en tres eventos de muestreo (cada dos semanas) durante los meses de junio y julio, en base al crecimiento de los mismos. En cada evento de muestreo, se recolectaron muestras de pimiento verde de cada parcela. En el último evento, también se recolectaron de cada parcela tres réplicas de suelo, cada una constituida por diez muestreos representativos.

### 3.6. Análisis estadístico

Los resultados se presentan como valores promedio  $\pm$  desviación estándar (SD, del inglés *Standard Deviation*). Para el ajuste de curvas y la obtención de los parámetros cinéticos se utilizó el paquete de software estadístico *SigmaPlot* v 14.5 (Systat Software Inc, San José, CA, EE. UU.). En todos los casos, la degradación de insecticidas en agua y suelo se ajustó a una cinética de pseudo-primer orden ([Kushniarou et al., 2019](#)). En los ensayos de descontaminación con radiación solar natural a escala de laboratorio, la cinética se estudió en función del tiempo ([Ec. 1.10](#)). El  $t_{1/2}$  (min) se calculó a partir de la relación  $\ln 2/k_{ap}$ . En cambio, la cinética en los ensayos de descontaminación con radiación solar natural en planta piloto se estudió en función de la irradiación (H, kJ m<sup>-2</sup>) ([Ec. 3.9](#)). La H se usó para calcular la energía radiante necesaria para obtener una reducción en la concentración de los insecticidas del 50 y 90 %,  $H_{50}$  y  $H_{90}$ , respectivamente, según la [Ec. 3.10](#) ([Vela et al., 2019](#)).

$$C_H = C_0 e^{-k_{ap}H} \quad \text{Ec. 3.9}$$

$$H_x = \ln \frac{100}{(100 - X)} / k_{ap} \quad \text{Ec. 3.10}$$

Para determinar diferencias significativas en la calidad de los frutos, entre los tratamientos estudiados, los datos se sometieron a un análisis estadístico de varianza (ANOVA) univariante utilizando el software *IBM-SPSS Statistics* v. 25 (Armonk, NY,

EE. UU.). Los resultados con diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) fueron sometidos al test post-hoc Duncan para determinar diferencias entre tratamientos.

## **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---



#### **4.1. Validación de la metodología analítica**

---

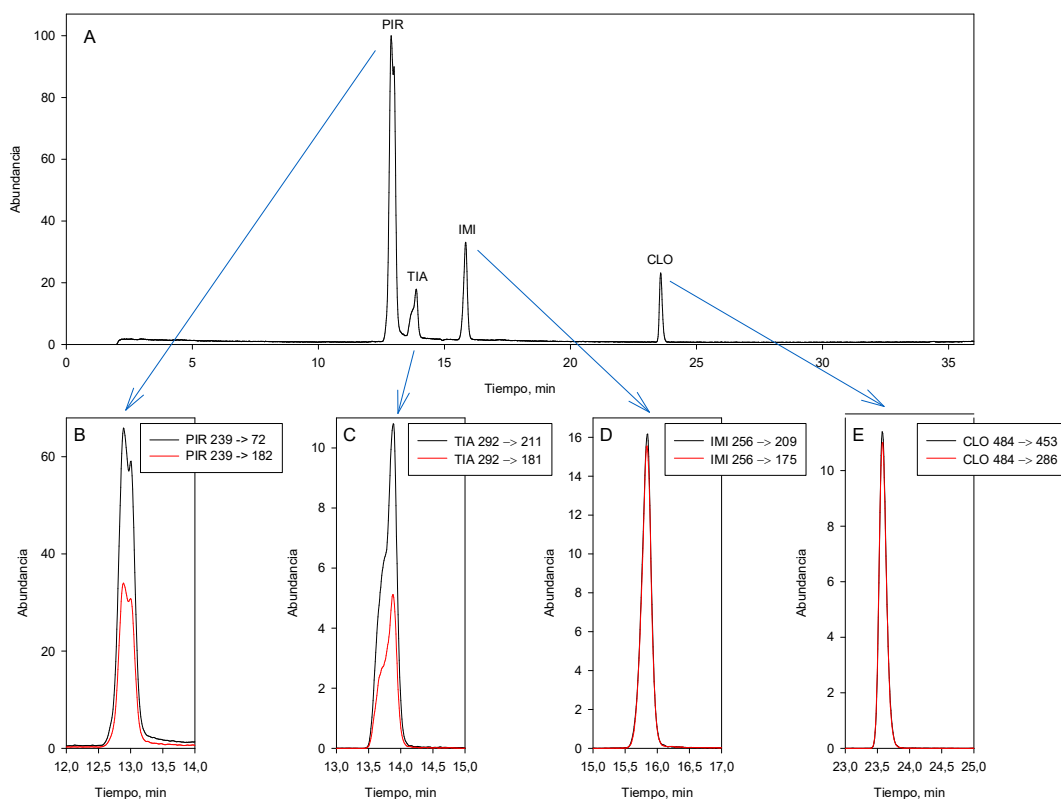




#### 4.1. Validación de la metodología analítica

Para poder llevar a cabo toda la experimentación de esta Tesis Doctoral, se ha desarrollado una metodología analítica sensible y selectiva para la determinación de los residuos de insecticidas objeto de estudio y sus principales PT. La identificación y confirmación de la mayoría de estos PT fue previamente llevada a cabo por [Fenoll et al. \(2015bcd\)](#) ([Tabla A.2, Anexo I](#)). Esta metodología se ha desarrollado para un análisis rápido y fiable de muestras de agua, suelo y material vegetal (lechuga y pimiento). La cuantificación y confirmación de los analitos se realizó mediante HPLC/MS-QqQ. Según las condiciones cromatográficas descritas en la [Tabla 3.1](#), todos los compuestos de interés eluyeron en un intervalo de tiempo comprendido entre 3,1 y 30,3 min. En la [Figura 4.1](#) se muestra el cromatograma total de iones (TIC, del inglés *Total Ion Chromatogram*) obtenido de una disolución de los cuatro insecticidas, a partir de estándares analíticos. Como puede observarse todos los compuestos fueron separados satisfactoriamente y con elevada sensibilidad. Además, se muestran los cromatogramas extraídos para las transiciones MRM<sub>1</sub> y MRM<sub>2</sub> empleadas para la cuantificación y confirmación, respectivamente, de los insecticidas estudiados.

Cuando se evaluó la linealidad del método, en el rango de concentraciones estudiado (5-200 µg L<sup>-1</sup>), el coeficiente de determinación (R<sup>2</sup>) fue > 0,998 para todos los insecticidas. En la [Tabla 4.1](#) se muestran los LOD y LOQ calculados para los cuatro insecticidas en agua, suelo, lechuga y pimiento, individualmente. Los LOQ fueron inferiores a 1,3 µg L<sup>-1</sup> en agua y 2,5 µg kg<sup>-1</sup> en suelo, lechuga y pimiento para todos los compuestos estudiados.



**Figura 4.1.** (A) Cromatograma TIC obtenido a partir de una disolución de estándares analíticos de los insecticidas estudiados: PIR (0,1 mg L<sup>-1</sup>), TIA (1 mg L<sup>-1</sup>), IMI (1 mg L<sup>-1</sup>) y CLO (0,5 mg L<sup>-1</sup>). (B-E) Señales de las transiciones MRM<sub>1</sub> (negro) y MRM<sub>2</sub> (rojo) usadas para cuantificar y confirmar, respectivamente.

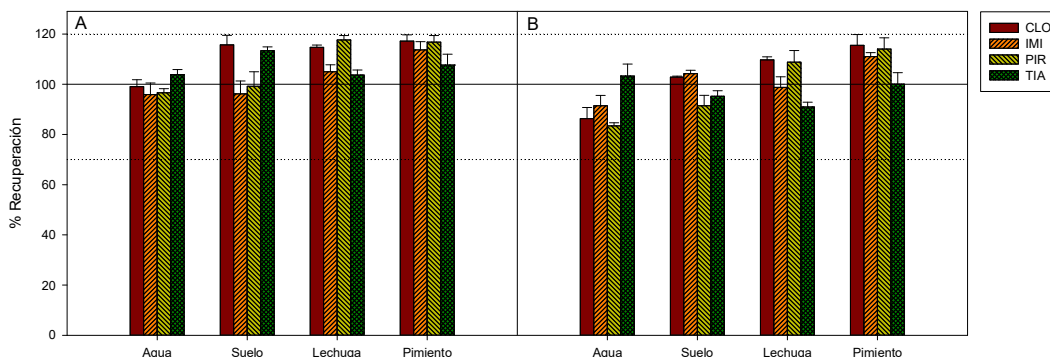
**Tabla 4.1.** LOD y LOQ calculados para cada insecticida estudiado en agua (µg L<sup>-1</sup>), suelo (µg kg<sup>-1</sup>) y material vegetal (µg kg<sup>-1</sup>).

Insecticida	Agua		Suelo		Lechuga		Pimiento	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
CLO	0,04	0,13	0,07	0,24	0,11	0,37	0,10	0,34
IMI	0,33	1,10	0,62	2,04	0,64	2,12	0,73	2,41
PIR	0,01	0,02	0,01	0,03	0,01	0,04	0,01	0,04
TIA	0,39	1,28	0,75	2,49	0,68	2,23	0,75	2,49

LOD: límite de detección, LOQ: límite de cuantificación

El estudio de reproducibilidad se realizó a dos concentraciones distintas, 25 y 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ , inyectadas diez veces para evaluar la desviación estándar relativa (RSD, del inglés *Relative Standard Deviation*) de la intensidad de señal, en el mismo día o entre días. Las RSDs en ambos casos fueron inferiores al 5 y 13%, respectivamente.

Por otra parte, en la [Figura 4.2](#) se muestran los niveles de recuperación obtenidos en las cuatro matrices estudiadas a dos niveles de fortificación (25 y 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  o  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ). El efecto matriz expresado en % de recuperación, según [Ec. 3.3](#), osciló entre 83,4 y 117,7 % en todas las matrices. Según los criterios del Documento de Orientación SANTE/2020/12830 de las Directrices Europeas sobre métodos analíticos de plaguicidas para fines de evaluación de riesgos y control y seguimiento posterior a la aprobación, se considera que un método tiene un efecto matriz significativo cuando la recuperación supera el  $\pm 20\%$ . Además, para alimentos de origen vegetal, el rango aceptable de recuperaciones medias al nivel de concentración estudiada ( $C > 10 \leq 100 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) debe estar comprendida entre 70 - 120% y la precisión  $\leq 20\%$  RSD ([CE, 2020c](#)). Por lo tanto, se estima que el método desarrollado tiene un efecto matriz no significativo y presenta buena recuperación.



**Figura 4.2.** Recuperaciones (%) de los insecticidas estudiados a dos niveles de fortificación (A) 25 y (B) 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  en agua o  $\mu\text{g kg}^{-1}$  en suelo y material vegetal (lechuga y pimiento).

En conclusión, podemos afirmar que el método desarrollado presenta una gran sensibilidad y selectividad, pudiendo ser aplicado para la determinación de concentraciones residuales de los insecticidas a estudiar en los diferentes tipos de muestras propuestas sin riesgo de efecto matriz.



## **4.2 Dinámica de los insecticidas en suelo**

---



## 4.2. Dinámica de los insecticidas en suelo

Es importante conocer la movilidad de los cuatro insecticidas a través del suelo para predecir así su potencial de contaminación de aguas subterráneas. En esta Tesis Doctoral se ha llevado a cabo un estudio de la dinámica de los mismos en el suelo, en el que se realizaron experimentos de adsorción y degradación necesarios para, posteriormente, calcular el potencial de lixiviación de los mismos.

### 4.2.1. Estudio de adsorción de los insecticidas en el suelo

La [Tabla 4.2](#) resume los valores de  $K_d$  y  $\log K_{OC}$  obtenidos experimentalmente, según el protocolo especificado en Material y Métodos, para un suelo con 0,9 % de OC.

Los datos de  $K_{OC}$  se utilizan generalmente como un indicador de la movilidad potencial relativa de los plaguicidas no iónicos en el suelo. A partir de ellos, se calcula el potencial de lixiviación de cada insecticida, englobándolo en un grupo de movilidad que va desde muy móvil a inmóvil. Según los resultados obtenidos, IMI y TIA ( $\log K_{OC} < 2$ ) no se disocian en el suelo (véanse los valores de  $pK_a$  para ambos compuestos en [Tabla A.1, Anexo I](#)) y, en consecuencia, no se adsorben fácilmente a la superficie de coloides orgánicos (sustancias húmicas) e inorgánicos (arcillas), lo que conlleva un riesgo de lixiviación. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por [Borsuah et al. \(2020\)](#) donde catalogaron a IMI y TIA con un potencial de lixiviación moderado y alto, respectivamente, en base a sus valores de  $\log K_{OC}$ . Por otro lado, los valores de  $\log K_{OC} > 2$  de CLO y PIR indican una notoria capacidad de adsorción sobre los componentes

orgánicos e inorgánicos del suelo, mayor en el caso de PIR. Según la clasificación propuesta por la [FAO \(2000\)](#), IMI y TIA se pueden considerar móviles, mientras que CLO y PIR presentan lixiviación moderada y leve, respectivamente.

**Tabla 4.2.** Valores de  $K_d$  y  $\log K_{OC}$  obtenidos experimentalmente en el suelo estudiado (0,9 % OC) ( $n = 3$ ).

Insecticida	$K_d$	$\log K_{OC}$
CLO	$1,46 \pm 0,2$	$2,18 \pm 0,07$
IMI	$0,55 \pm 0,1$	$1,75 \pm 0,1$
PIR	$69,94 \pm 6$	$3,86 \pm 0,04$
TIA	$0,18 \pm 0,1$	$1,22 \pm 0,3$

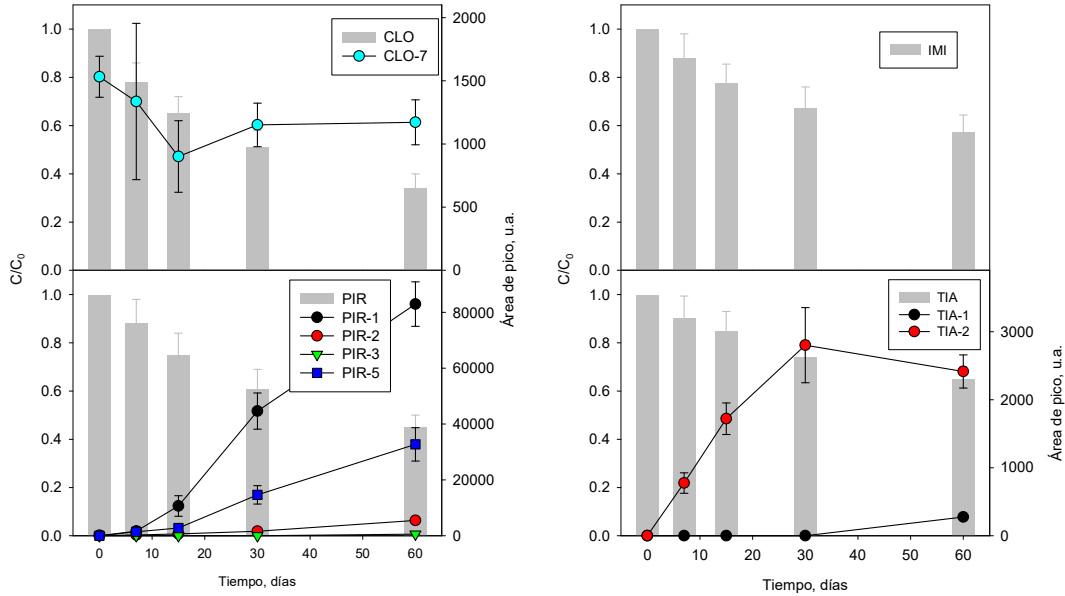
$K_d$ : coeficiente de distribución ( $\text{mL g}^{-1}$ );  $\log K_{OC}$ : coeficiente de adsorción normalizado en función del contenido en carbono orgánico.

#### 4.2.2. Estudio de degradación de los insecticidas en suelo

La [Figura 4.3](#) muestra la evolución temporal de las concentraciones de los insecticidas estudiados durante el experimento de degradación en suelo y de los PT detectados en cada caso.

Como puede observarse en la [Tabla 4.3](#), la degradación de los insecticidas siguió una cinética de primer orden, donde  $R^2$  varió entre 0,91 (IMI) y 0,99 (TIA), con un error estándar de estimación ( $S_{y/x}$ )  $< 0,1$ . [Gavrilescu \(2005\)](#) cataloga a un plaguicida, según el  $t_{1/2}$ , como persistente cuando  $t_{1/2} > 100$  días y como no persistente cuando  $t_{1/2} < 30$  días. Así, todos los insecticidas estudiados se comportaron como compuestos moderadamente persistentes, ya que sus  $t_{1/2}$  variaron entre 39 y 100 días, en el siguiente orden: TIA  $>$  IMI  $>$  PIR  $>$  CLO. Según [Gupta et al. \(2008\)](#), la humedad del suelo tiene un efecto importante para TIA ya que fue más persistente en condiciones secas ( $t_{1/2} = 201-301$  días) que en el suelo húmedo ( $t_{1/2} = 91-94$  días). Otros autores, calcularon tiempos de vida media más cortos para IMI ([Ramasubramanian, 2020](#)) y CLO ([Ramasubramanian et al., 2016](#)) debido, principalmente, a las propiedades físico-químicas y la textura de los suelos estudiados.





**Figura 4.3.** Evolución de los residuos de insecticidas ( $C/C_0$ ) y de sus PT detectados (área de pico en unidades arbitrarias, en adelante, u.a.) frente al tiempo (días) durante el estudio de degradación en suelo. Las barras de error indican la SD ( $n = 3$ ).

**Tabla 4.3.** Parámetros cinéticos calculados para la degradación de los insecticidas en el suelo, siguiendo una cinética de primer orden ( $n = 3$ ).

Insecticida	Parámetros cinéticos				
	$R^2$	k	$\ln C_0/C_t$	$S_{y/x}$	$t_{1/2}$
CLO	0,9755	0,0177	0,0039	0,07	39
IMI	0,9090	0,0089	0,0675	0,06	78
PIR	0,9685	0,0128	0,0540	0,06	54
TIA	0,9954	0,0069	0,0436	0,04	100

$R^2$ : coeficiente de determinación; k: constante de velocidad de reacción ( $\text{días}^{-1}$ );  $C_t$ : concentración del plaguicida a un tiempo t;  $S_{y/x}$ : error estándar de estimación;  $t_{1/2}$ : tiempo de vida media (días).

Además, durante el experimento, se detectaron principalmente dos PT de PIR (Figura 4.3): PIR-1 (desmetil-formamido) y PIR-5 (desmetil). Esto indica que la etapa de degradación principal de PIR en suelo es la N-desmetilación del grupo 2-dimetilamino (Fenoll et al., 2011c). Asimismo, en ambos casos, la cantidad detectada de estos PT

aumentó a medida que avanzó el tiempo de incubación. Otros PT fueron detectados, en cantidades significativamente menores, como CLO-7 (quinazolina), PIR-2 (desamido), PIR-3 (desamido-desmetil), TIA-1 (clotianidina) y TIA-2 (urea).

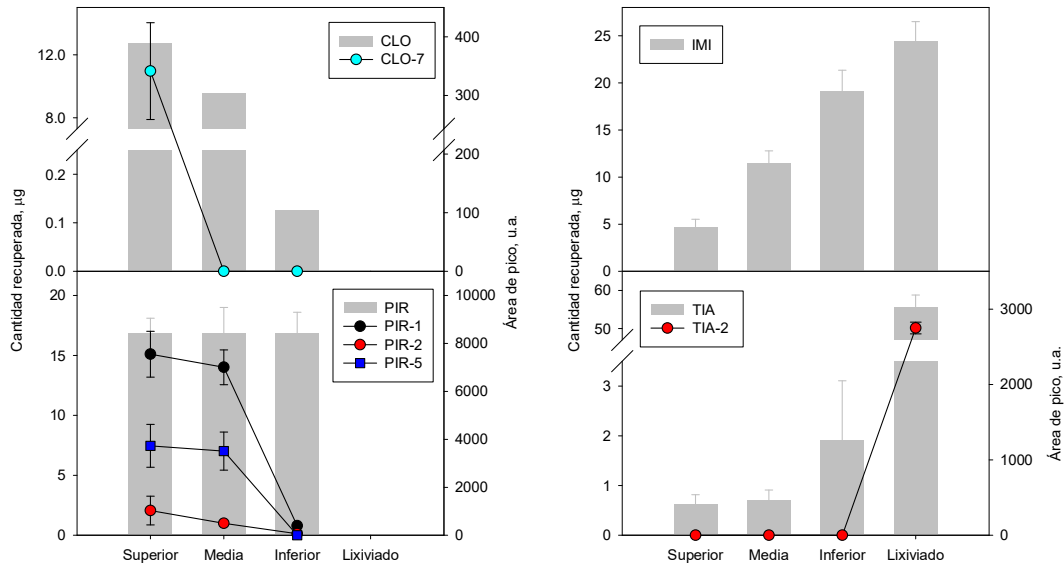
#### **4.2.3. Estudio del potencial de lixiviación de los insecticidas en columnas de suelo.**

##### **Cálculo de índices de lixiviación**

Finalmente, se llevó a cabo un estudio de lixiviación a escala de laboratorio utilizando columnas de suelo contaminadas con  $200 \mu\text{g kg}^{-1}$  de cada uno de los insecticidas estudiados, con la finalidad de conocer la movilidad de los mismos a través de un perfil de suelo.

La distribución de los insecticidas entre el total de agua lixiviada y las tres secciones del suelo (superior, media e inferior) se muestra en la [Figura 4.4](#). Las cantidades iniciales ( $\mu\text{g}$ ) añadidas a cada columna fueron las siguientes: CLO (73,8), IMI (57,7), PIR (68,4) y TIA (59,9). En ningún caso se detectaron residuos de CLO y PIR en los lixiviados, debido, muy probablemente, a su elevada adsorción ( $\log K_{oc} > 2$ ). Por tanto, un 30 % de CLO y un 74 % de PIR, de la cantidad inicialmente añadida, fueron recuperados del suelo apuntando a una mayor degradación de ambos compuestos durante el experimento, especialmente CLO. Para IMI y TIA un 43 y 93 %, respectivamente, fue recuperado en los lixiviados, mientras que la cantidad retenida en el suelo representó el 61 y 5 %, respectivamente. Los resultados obtenidos concuerdan con los datos del estudio de degradación del suelo, donde CLO ( $t_{1/2} = 39$  días) y PIR ( $t_{1/2} = 54$  días) presentan menor persistencia que IMI ( $t_{1/2} = 78$  días) y TIA ( $t_{1/2} = 100$  días). Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, ambos insecticidas neonicotenoídeos tienen un importante potencial de lixiviación en las condiciones empleadas y, por tanto, una gran capacidad para contaminar aguas subterráneas. Las concentraciones de IMI y PIR en el total del agua lixiviada,  $0,04$  y  $0,09 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente, fueron muy superiores al valor establecido por la UE protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro ( $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  individual o  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  total) (CE, 2006). Como puede verse en la [Figura 4.4](#), solo se detectó TIA-2 (urea) en el lixiviado. Por otro lado, en las distintas fracciones de suelo, se observó la presencia de 4 PT (CLO-7, PIR-1, PIR-2 y PIR-5) cuya cantidad fue disminuyendo a medida que se avanza en profundidad en la columna de suelo. La presencia de CLO-7 en la capa superior se debe a un reordenamiento, seguido de ciclación, transferencia de metil amina y fragmentación, de acuerdo con la ruta propuesta

por Fenoll et al. (2015c). Mientras que PIR-1 (desmetil-formamido), PIR-2 (desamido) y PIR-5 (desmetil) se generan mediante hidroxilaciones y desalquilaciones de PIR (Fenoll et al., 2015b).



**Figura 4.4.** Distribución de los insecticidas (cantidad recuperada,  $\mu\text{g}$ ) y de sus PT detectados (área de pico, u.a.) en las tres fracciones del suelo (superior, media e inferior) y en el lixiviado. Las barras de error indican la SD ( $n = 3$ ).

Finalmente, los resultados experimentales previamente obtenidos, pueden ser avalados con los valores calculados para los índices GUS y ELI (Tabla 4.4). Como se puede observar, tanto GUS como ELI catalogaron a TIA e IMI como los más móviles. En cambio, encuadran a CLO y PIR como levemente móviles o, directamente, inmóviles.

En resumen, el ensayo de lixiviación realizado a escala de laboratorio permite clasificar, en nuestras condiciones experimentales, a CLO y PIR como no lixiviables y con bajo potencial de contaminación de aguas subterráneas, y a IMI y TIA como lixiviables y potencialmente contaminantes de aguas subterráneas.


**Tabla 4.4.** Índices GUS y ELI calculados para evaluar el potencial de lixiviación de los insecticidas estudiados.

Insecticida	Índices			
	GUS		ELI	
CLO	2,29	Móvil - Transición	0,00	Inmóvil
IMI	4,25	Muy móvil	0,85	Móvil
PIR	0,24	Inmóvil	0,00	Inmóvil
TIA	5,55	Muy móvil	1,85	Muy móvil

GUS: índice *Groundwater Ubiquity Score*; ELI: índice de lixiviación experimental.

Los resultados correspondientes a esta sección han sido publicados en la revista [Chemosphere \(2021\) 274, 129965](#).


Chemosphere 274 (2021) 129965



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

**Chemosphere**

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/chemosphere](http://www.elsevier.com/locate/chemosphere)




**Mobility of insecticide residues and main intermediates in a clay-loam soil, and impact of leachate components on their photocatalytic degradation**

Marina Aliste <sup>a,\*</sup>, Gabriel Pérez-Lucas <sup>b</sup>, Isabel Garrido <sup>a</sup>, José Fenoll <sup>a</sup>, Simón Navarro <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Sustainability and Quality Group of Fruit and Vegetable Products, Murcia Institute of Agri-Food Research and Development, C/ Mayor S/n, La Alberca, 30150, Murcia, Spain

<sup>b</sup> Department of Agricultural Chemistry, Geology and Pedology, Faculty of Chemistry, University of Murcia, Campus Universitario de Espinardo, 30100, Murcia, Spain



### **4.3 Eliminación de los residuos de insecticidas en aguas agrícolas mediante tecnología UV-A/LED**

---



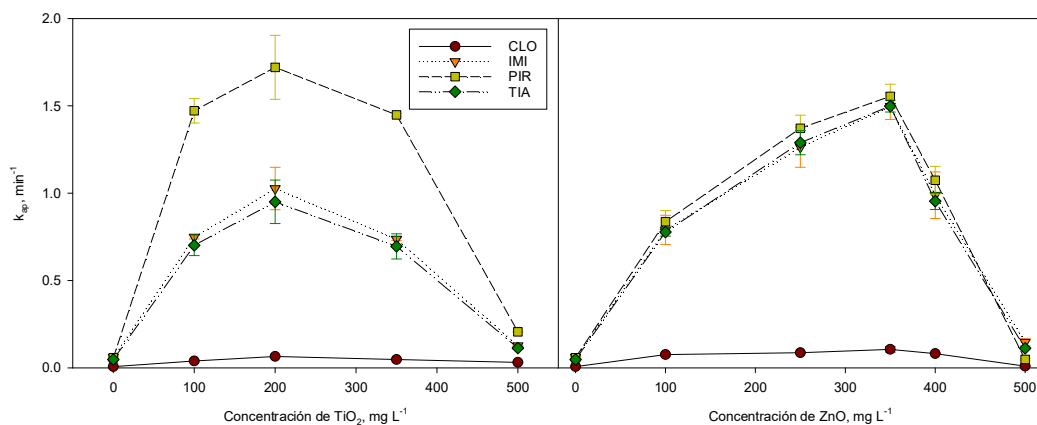
### **4.3. Eliminación de los residuos de insecticidas en aguas agrícolas mediante tecnología UV-A/LED**

Cuando los plaguicidas empleados en un cultivo agrícola lixivian, se obtienen aguas de percolación contaminadas. En esta Tesis Doctoral, se ha pretendido descontaminar aguas residuales de origen agrícola, empleando fotocatalisis heterogénea con radiación UV-A y tecnología LED. En primer lugar, se han optimizado y comparado distintos sistemas fotocatalíticos en agua purificada. Posteriormente, se ha estudiado el efecto del tándem TiO<sub>2</sub>/PS en distintos tipos de aguas agrícolas. Por último, se ha descontaminado el agua de lixiviación obtenida en el estudio de lixiviación realizado en la sección anterior.

#### **4.3.1. Optimización y comparación de los sistemas fotocatalíticos en agua purificada**

La eficiencia del proceso fotocatalítico viene condicionada por la cantidad de catalizador y oxidante, la geometría del fotorreactor y la radiación lumínica recibida (Herrmann, 1999). En nuestro caso, la cantidad de catalizador y oxidante fue estudiada, mientras que el resto de parámetros se mantuvo fijo en cada caso. Con respecto al PS, se evaluaron distintas concentraciones de PS y se encontró un valor óptimo de 200 mg L<sup>-1</sup>. Mientras que, para los catalizadores, se estudiaron distintas concentraciones de TiO<sub>2</sub> y ZnO, manteniendo constante la concentración de PS (200 mg L<sup>-1</sup>) en agua purificada (Milli-Q). La [Figura 4.5](#) muestra los valores de las constantes calculadas según la [Ec. 1.10](#) en función de la carga de catalizador añadida. Las constantes de velocidad de los cuatro insecticidas aumentaron a medida que aumentaba la concentración de catalizador. Este

comportamiento es debido a que conforme aumenta la cantidad de catalizador en el medio de reacción hay un aumento de sitios activos disponibles para los fotones, y disminuye la posibilidad de recombinación de los pares  $e^-/h^+$ , incrementándose, por tanto, la constante de velocidad de los insecticidas estudiados (Herrmann, 2010, Quiroz et al., 2011). Sin embargo, un exceso de catalizador produce dispersión de la luz y efecto pantalla de la radiación inhibiendo la efectividad del proceso (Herrmann, 2005; Ahmed et al., 2011; Vaya y Surolia, 2020). Por ello, la constante de velocidad alcanza un máximo, a partir del cual, el proceso pierde eficacia. Un comportamiento similar de las constantes de velocidad, con distintas concentraciones de catalizador, fue observado en trabajos anteriores (Malato et al., 2009; Ahmed et al., 2011; Aliste et al., 2020ab). En los experimentos con  $\text{TiO}_2/\text{PS}$  y  $\text{ZnO}/\text{PS}$ , las mayores constantes de velocidad se obtuvieron con  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  y  $350 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{ZnO}$ , respectivamente, y siguieron el orden  $\text{PIR} > \text{IMI} \geq \text{TIA} > \text{CLO}$ , en todos los casos. Por tanto, las concentraciones óptimas elegidas para las siguientes series experimentales fueron  $200, 200$  y  $350 \text{ mg L}^{-1}$  de PS,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ , respectivamente.

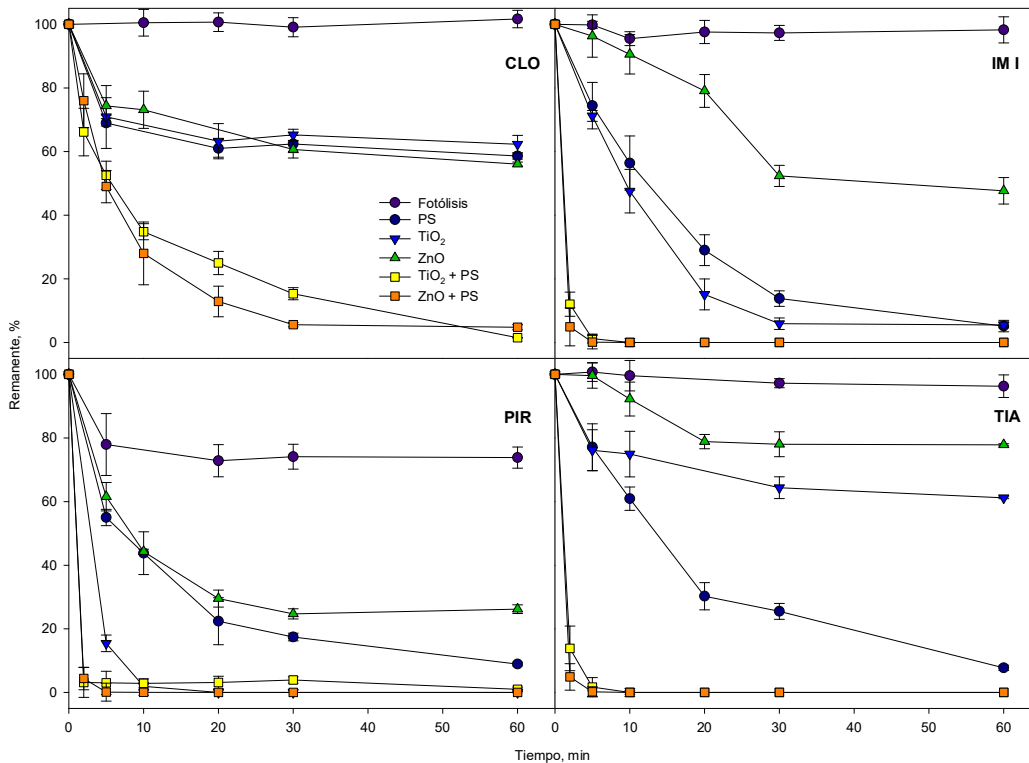


**Figura 4.5.** Evolución de las constantes de velocidad de degradación utilizando diferentes concentraciones de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  ( $0\text{-}500 \text{ mg L}^{-1}$ ), con  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de PS, para la optimización del proceso fotocatalítico con radiación UV-A/LED en agua purificada contaminada con  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de cada insecticida estudiado. Las barras de error indican la SD ( $n = 3$ ).

En la [Figura 4.6](#) se muestran las curvas de degradación de los insecticidas para los dos sistemas fotocatalíticos previamente optimizados ( $\text{TiO}_2/\text{PS}$  y  $\text{ZnO}/\text{PS}$ ) y los sistemas



TiO<sub>2</sub>, ZnO y PS, así como el proceso de fotólisis (solamente radiación UV-A). La fotólisis mediante UV-A/LED parece afectar únicamente a PIR, que sufre una degradación del 26 % al final del experimento (60 min). Este comportamiento está en consonancia con la rápida degradación observada por Pirisi et al. (1996) cuando se irradia PIR con lámparas UV-A. El resto de insecticidas se degradan menos del 4 % en el mismo tiempo (60 min). Si nos centramos en las curvas de degradación de los sistemas TiO<sub>2</sub>, ZnO y PS, éstas no siguen un patrón de comportamiento claro, ya que dependen del insecticida estudiado. El orden de eficiencia para CLO es TiO<sub>2</sub> ≈ ZnO ≈ PS, para IMI y PIR es TiO<sub>2</sub> > PS > ZnO, mientras que para TIA es PS >> TiO<sub>2</sub> > ZnO.



**Figura 4.6.** Comparación de los procesos fotocatalíticos con UV-A/LED estudiados en agua purificada contaminada con 1 mg L<sup>-1</sup> de cada insecticida ([PS] = 200 mg L<sup>-1</sup>; [TiO<sub>2</sub>] = 200 mg L<sup>-1</sup>; [ZnO] = 350 mg L<sup>-1</sup>). Las barras de error indican la SD (n = 3).

Finalmente, cuando se comparan los sistemas fotocatalíticos que combinan catalizador y oxidante, se obtiene una notable mejoría en la degradación de los insecticidas. El sistema ZnO/PS es ligeramente más eficiente que TiO<sub>2</sub>/PS para tres de

los cuatro insecticidas estudiados. Véanse los parámetros cinéticos calculados según [Ec. 1.10](#) en la [Tabla 4.5](#).

**Tabla 4.5.** Parámetros cinéticos calculados para la degradación fotocatalítica con UV-A/LED en agua purificada contaminada con  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de los insecticidas estudiados ( $[\text{PS}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{TiO}_2] = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{ZnO}] = 350 \text{ mg L}^{-1}$ ) ( $n = 3$ ).

Tratamiento	CLO				IMI			
	$k_{\text{ap}}$	$C_0$	$t_{1/2}$	$S_{x/y}$	$k_{\text{ap}}$	$C_0$	$t_{1/2}$	$S_{x/y}$
Fotólisis	$1,276 \cdot 10^{-14}$	100,4	$5,4 \cdot 10^{13}$	0,1	$2,000 \cdot 10^{-4}$	98,4	3466	0,2
TiO <sub>2</sub>	$6,000 \cdot 10^{-3}$	80,9	116	1,4	$9,000 \cdot 10^{-2}$	104,8	8	1,2
ZnO	$8,200 \cdot 10^{-3}$	84,3	85	1,2	$1,480 \cdot 10^{-2}$	100,6	47	1,0
PS	$6,900 \cdot 10^{-3}$	79,8	100	1,5	$6,070 \cdot 10^{-2}$	100,1	11	0,7
TiO <sub>2</sub> /PS	$6,520 \cdot 10^{-2}$	81,0	11	1,2	1,027	99,5	0,7	0,4
ZnO/PS	$1,059 \cdot 10^{-1}$	92,6	7	1,1	1,498	100,0	0,5	0,2
Tratamiento	PIR				TIA			
	$k_{\text{ap}}$	$C_0$	$t_{1/2}$	$S_{x/y}$	$k_{\text{ap}}$	$C_0$	$t_{1/2}$	$S_{x/y}$
Fotólisis	$3,6 \cdot 10^{-3}$	85,5	193	1,1	$7,0 \cdot 10^{-4}$	100,3	990	0,1
TiO <sub>2</sub>	$3,8 \cdot 10^{-1}$	100,3	2	0,2	$6,7 \cdot 10^{-3}$	85,0	103	1,1
ZnO	$3,6 \cdot 10^{-2}$	76,2	19	2,3	$4,8 \cdot 10^{-3}$	96,2	144	0,7
PS	$5,8 \cdot 10^{-2}$	84,0	12	1,5	$4,8 \cdot 10^{-2}$	96,7	15	0,8
TiO <sub>2</sub> /PS	1,721	100,0	0,4	1,7	$9,5 \cdot 10^{-1}$	99,4	0,7	0,7
ZnO/PS	1,554	100,0	0,4	0,2	1,499	99,9	0,5	0,3

$k_{\text{ap}}$ : constante cinética de velocidad de reacción aparente ( $\text{min}^{-1}$ );  $C_0$ : concentración inicial estimada de los insecticidas ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $t_{1/2}$ : tiempo de vida media (min);  $S_{y/x}$ : error estándar de estimación

Este mejor comportamiento del ZnO puede ser debido a que la longitud de onda de trabajo (365 nm) está más cercana al espectro de absorción del ZnO (365-443 nm) que del TiO<sub>2</sub> (388-413 nm), ya que teniendo en cuenta el mayor tamaño de partícula y menor área superficial específica del ZnO cabría esperar todo lo contrario ([Salah et al., 2004](#); [Fenoll et al., 2012a, 2015c](#)). Además, el ZnO presenta una mayor movilidad electrónica que induce una menor recombinación de carga ([Sakthivel et al., 2003](#); [Kitsiou et al., 2009](#); [Chandiran et al., 2014](#)). Aun así, la gran desventaja que presenta el uso de ZnO es su foto-disolución, dando lugar a la aparición de  $\text{Zn}^{2+}$  que, a partir de determinados niveles, puede

ser un tóxico medioambiental (Han et al., 2010). Esto puede corregirse ajustando el pH del agua a 9,5 y precipitándolo como una sal insoluble ( $Zn(OH)_2$ ) (Fenoll et al., 2012b), pero encareciendo y haciendo más tedioso el proceso. Si se tiene en cuenta que el  $TiO_2$  presenta una mayor área superficial específica, un menor tamaño de partícula y es prácticamente insoluble al pH natural del agua, este material se presenta como un óxido SC idóneo para llevar a cabo tratamientos fotocatalíticos en los que podría eliminarse del medio simplemente mediante ultrafiltración ( $< 25$  nm).

En resumen, el  $TiO_2$  ofrece ventajas desde un punto de vista económico y medioambiental. Debido a ello y, a pesar de producir una eliminación de insecticidas un  $35 \pm 4$  % más lenta que ZnO/PS para CLO, IMI y TIA, se seleccionó el sistema fotocatalítico  $TiO_2/PS$  para llevar a cabo el estudio de degradación de los insecticidas en diferentes tipos de agua.

#### **4.3.2. Efecto del tipo de aguas agrícolas sobre la degradación fotocatalítica de los diferentes insecticidas mediante el sistema $TiO_2/Na_2S_2O_8/UV-A/LED$**

Una vez elegido el sistema fotocatalítico óptimo a escala de laboratorio para los cuatro insecticidas objeto de estudio en esta Tesis Doctoral, se estudió la eliminación de los mismos en distintos tipos de agua. Además, también se monitorearon los principales PT derivados de los insecticidas estudiados (véase [Tabla A.2, Anexo I](#)). Con esta serie experimental se pretendió comprobar si el sistema fotocatalítico ( $200 \text{ mg L}^{-1}$  de  $TiO_2/PS$  (1:1)), previamente optimizado en agua purificada, es válido para aplicarlo a otras aguas más complejas (descritas en Materiales y Métodos).

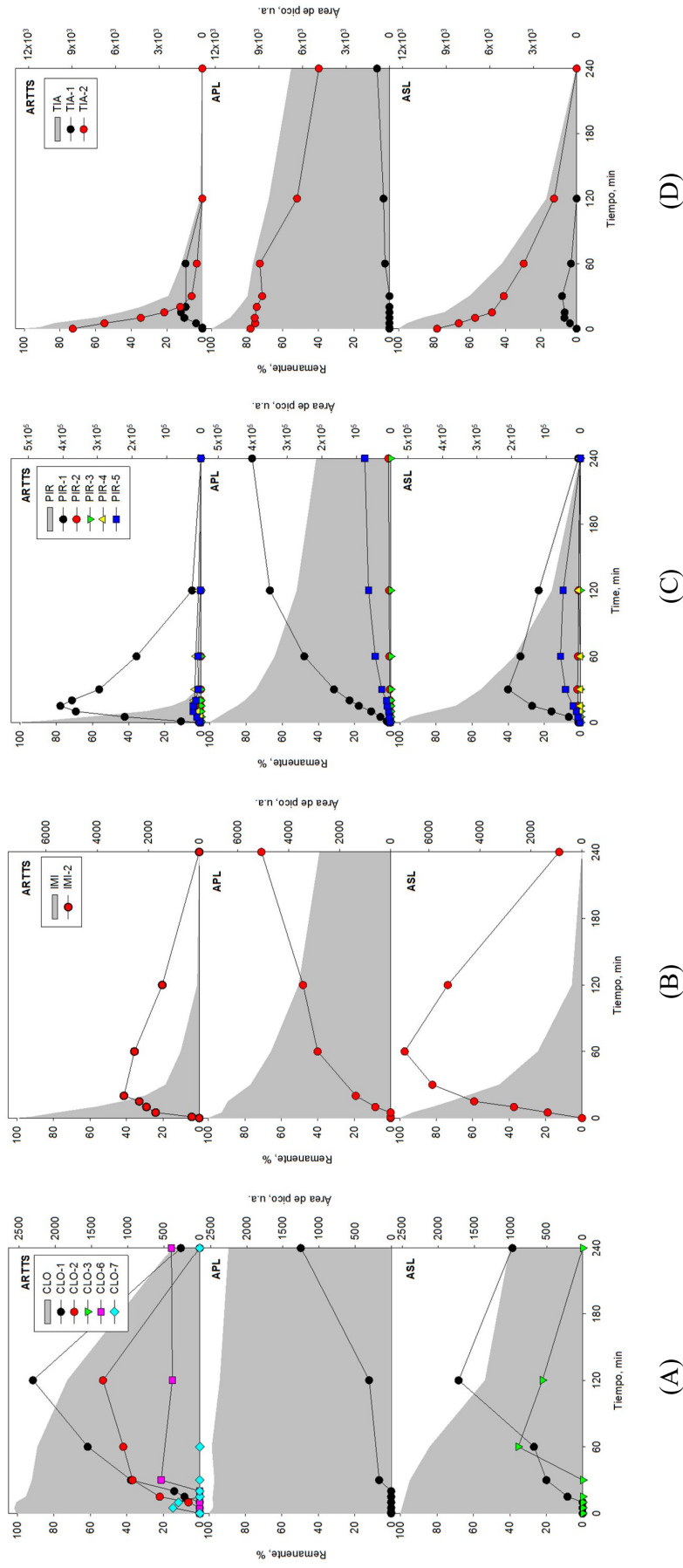
En la [Figura 4.7](#) se muestran las curvas de degradación fotocatalítica que ha sufrido cada insecticida, en las distintas aguas estudiadas, y el comportamiento de sus PT detectados. Los parámetros cinéticos de los distintos ensayos realizados así como el porcentaje de cantidad remanente para los insecticidas en cada tipo de agua al final de los experimentos (240 min) se resumen en la [Tabla 4.6](#). Los datos del  $t_{1/2}$  (min) para cada insecticida son un buen parámetro para comparar la eficiencia de su degradación en las diferentes aguas. Comparando los  $t_{1/2}$  para cada insecticida previamente obtenidos con agua purificada ( $t_{1/2} < 1$  min para IMI, PIR y TIA;  $t_{1/2} = 11$  min para CLO) con los calculados en este apartado para los distintos tipos de agua, se observa que, en los ensayos con APL, los insecticidas tienen unos valores de  $t_{1/2}$  de 163, 245, 430 y 396 veces mayores para CLO, IMI, PIR y TIA, respectivamente. En cambio, los ensayos con ARTTS ofrecen

unos  $t_{1/2}$  entre 10 (CLO) y 19 (IMI y TIA) veces mayores con respecto a los ensayos realizados con agua purificada. Finalmente, la degradación de los insecticidas con ASL presenta un comportamiento intermedio con  $t_{1/2}$  entre 15 (CLO) y 86 (PIR) veces mayor con respecto al agua purificada. El alto contenido de DOC en APL (92,0 mg L<sup>-1</sup>), afecta en mayor medida a la degradación de insecticidas que en ARTTS, con menor DOC (1,7-3,7 mg L<sup>-1</sup>) y EC, de acuerdo con la revisión de [Lado Ribeiro et al. \(2019\)](#). La tendencia general en la eficiencia de degradación, para los cuatro insecticidas, fue: ARTTS > ASL > APL. Se observó así una notable ralentización en la eliminación de los insecticidas en aquellas aguas con mayor DOC. Se concluye así que, hay un importante efecto en la eficiencia de la fotocatalisis en función de la complejidad de la matriz de agua.

**Tabla 4.6.** Parámetros cinéticos calculados y cantidad remanente al final del fotoperiodo (240 min) de eliminación fotocatalítica de cada insecticida (1 mg L<sup>-1</sup>) con TiO<sub>2</sub>/PS/UV-A/LED en cada tipo de agua estudiada (n = 3).

Matriz de agua	CLO			IMI		
	$k_{ap}$	$t_{1/2}$	Remanente	$k_{ap}$	$t_{1/2}$	Remanente
ARTTS	0,007	105	15	0,053	13	0
APL	$4 \cdot 10^{-4}$	1733	89	0,004	165	39
ASL	0,004	161	40	0,025	28	0
	PIR			TIA		
	$k_{ap}$	$t_{1/2}$	Remanente	$k_{ap}$	$t_{1/2}$	Remanente
ARTTS	0,123	6	0	0,049	14	0
APL	0,004	173	41	0,002	289	55
ASL	0,020	35	0	0,020	35	0

$k_{ap}$ : constante cinética de velocidad de reacción aparente (min<sup>-1</sup>);  $t_{1/2}$ : tiempo de vida media (min); Remanente (%).



**Figura 4.7.** Cinética de degradación de (A) CLO, (B) IMI (C) PIR y (D) TIA, a  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , y sus PT (área de pico, u.a.), durante el proceso fotocatalítico  $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{UV-A}/\text{LED}$  en los distintos tipos de agua estudiados.

El principal objetivo de los AOPs no es solo la degradación de los compuestos de partida, sino también la eliminación de los PT formados. Éstos pueden ser, en algunos casos, más peligrosos y, su mineralización completa a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y sales minerales, más difícil. Por todo ello, lo que se espera de los PT es que se formen y desaparezcan, por completo, durante el fotoperiodo (perfil formación-eliminación). La eliminación de CLO en APL fue tan lenta que solo fue posible identificar un PT (CLO-1), cuya degradación no fue completa al final de fotoperiodo (Figura 4.7A). Sin embargo, en los otros tipos de agua, se detectaron adicionalmente CLO-2, CLO-3, CLO-6 y CLO-7, siendo todos ellos parcialmente eliminados. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Fenoll et al. (2015c), donde la hidroxilación parece ser el mecanismo más importante en el proceso de fotodegradación de CLO en agua. En cuanto a IMI, PIR y TIA, una vez finalizado el fotoperiodo, se constató una eliminación prácticamente completa (> 99,7%) en todas las aguas; excepto en APL donde el porcentaje de eliminación alcanzó el 61 % en el mejor de los casos. El único PT de IMI detectado, en todos los tipos de agua estudiados, fue IMI-2 (hidroxi) siguiendo un perfil formación-eliminación, excepto en APL donde no se observó la degradación del mismo (Figura 4.7B). En el caso de los PT de PIR, se detectaron cinco de ellos, que se resumen en la Tabla A.2 (Anexo I), en cantidades diferentes en todos los tipos de agua, excepto PIR-4 en APL (Figura 4.7C). El más abundante en todos los casos fue PIR-1 (desmetil-formamido), seguido de PIR-5 (desmetil). Esto sugiere que la ruta de degradación en agua preferida comienza en la formación del carbamato con una N-desalquilación sucesiva del grupo 2-dimetilamino, como propusieron Fenoll et al. (2015b). Del mismo modo, se detectaron los dos PT de TIA, TIA-1 (clotianidina) y TIA-2 (urea) (Figura 4.7D). TIA-1 siguió el perfil formación-eliminación, excepto en APL, en consonancia con los PT antes mencionados. Excepcionalmente, TIA-2 estuvo presente desde el tiempo cero en todas las matrices de agua y su perfil de degradación tuvo la misma forma que su compuesto de partida TIA. Este PT se describe como el producto de hidrólisis mayoritario de TIA (Liqing et al., 2006), por lo que es probable que se hubiera generado durante el tiempo de homogeneización en oscuridad antes de la exposición a la radiación UV-A/LED.

Como se ha comprobado, los procesos de fotodegradación pueden verse afectados por ciertos compuestos (orgánicos e/o inorgánicos) presentes en la matriz (Ahmed et al. 2011; Lado Ribeiro et al., 2019):

- Sólidos suspendidos que dispersan la luz.

- NOM disuelta y aniones inorgánicos (principalmente,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{NO}_3^-$ ) que consumen  $\text{HO}^\bullet$  (entre otras especies oxidantes).
- Radicales formados a partir de los aniones presentes en las aguas, con menor potencial de oxidación ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ,  $\text{ClOH}^\bullet$ ,  $\text{Cl}^\bullet$ ,  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ,  $\text{NO}_2^\bullet$ ,  $\text{NO}^\bullet$ ,  $\text{HPO}_4^{\bullet-}$ ).
- Especies orgánicas e inorgánicas, presentes en el agua, que compiten por los sitios activos en la superficie del catalizador ( $\text{TiO}_2$ ) adsorbiéndose a la misma.
- Productos intermedios de reacción (metabolitos) puede competir con los compuestos originales estudiados en el proceso de degradación.

Con el fin de esclarecer las posibles interferencias que pudieran afectar a la degradación de los insecticidas, se midió la concentración de DOC y de los principales aniones inorgánicos que más afectan a los AOPs, durante todo el fotoproceso.

En primer lugar, los valores de DOC, en los experimentos con ARTTS y ASL, sufrieron una disminución del 25 y 20 %, respectivamente, debido a la exitosa eliminación de los insecticidas y sus principales PT. En cambio, la concentración de DOC, en los experimentos con APL, sufrió un leve aumento no significativo del 1,6 %, debido a que no se alcanzó la eliminación de algunos PT (CLO-1, IMI-2, PIR-1, PIR-5 y TIA-1) al final de los experimentos (perfil formación-eliminación), debido a la presencia de sustancias disueltas interferentes (*scavengers*) en el agua de lixiviación. En resumen, los datos de DOC son una buena herramienta complementaria para indicar si se ha logrado con éxito una reducción de los contaminantes orgánicos o no. Sin embargo, el verdadero efecto del DOC no está claro, a pesar de resultados como los de [Espy et al. \(2011\)](#) que muestran una disminución de la velocidad de reacción de la fotodegradación del herbicida imazetapir en agua con un contenido alto de DOC. Así, el DOC puede actuar como filtro interno, eliminador de radicales y/o precursor de especies reactivas. Además, es un excelente absorbente de luz y sensibilizador que puede producir intermedios reactivos como ROS y otros radicales orgánicos ([Kohantorabi et al., 2019](#)). Sin embargo, estas sustancias húmicas pueden disminuir la fotodegradación de los plaguicidas porque pueden actuar como uno de los absorbentes de luz solar más importantes, especialmente en el rango de los rayos UV, sufriendo fotólisis bajo la luz UV-visible incidente y reaccionando rápidamente con  $\text{HO}^\bullet$ . Las sustancias húmicas se adsorben fácilmente en la superficie de  $\text{TiO}_2$ , compitiendo por los sitios de reacción con los contaminantes objetivo ([Ren et al., 2018](#)). Además, con el aporte de oxígeno, se generan  $\text{O}_2^{\bullet-}$  en la superficie del

catalizador que pueden reaccionar con los insecticidas para fomentar su reducción a medida que avanza el proceso fotocatalítico (Kondrakov et al., 2016).

Por otra parte, la evolución de la concentración de los principales aniones inorgánicos en las distintas aguas, durante todo el fotoproceso llevado a cabo con el sistema TiO<sub>2</sub>/PS/UV-A/LED se muestra en la [Tabla 4.7](#).

La concentración de sulfato aumentó debido al S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> añadido como oxidante en el proceso fotocatalítico, (Aliste et al., 2021a). Todos los insecticidas estudiados tienen átomos de nitrógeno en su estructura química y los insecticidas CLO, IMI y TIA tienen, además, átomos de cloro ([Tabla A.1, Anexo I](#)), por lo tanto, el leve aumento observado en las concentraciones de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y Cl<sup>-</sup> durante el experimento, puede ser debido a la mineralización de los mismos. En cambio, no se detectaron aniones nitrito, por encima del límite de detección, en ningún experimento de esta serie. La captación de radicales HO<sup>•</sup> por parte de los aniones bicarbonato/carbonato ([Ec. 4.1–4.2](#)) podría explicar la disminución de la degradación con APL (322,4 mg/L HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) frente a los experimentos que se hicieron con ARTTS (80,5 mg/L HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (Minella et al., 2011). La concentración de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> disminuyó, un 24 y 92 % para APL y ARTTS, respectivamente, debido a su conversión a CO<sub>2</sub> (g), siguiendo las reacciones [Ec. 4.3](#) y [Ec.4.4](#).



Durante el fotoperiodo, se observó un aumento de la CE entre el 15 y el 60 %, en los experimentos con APL y ASL, respectivamente ([Tabla 4.7](#)). Esto es, principalmente, debido al aumento de la concentración de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, además del débil aumento de los aniones Cl<sup>-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Adicionalmente, se observó una débil disminución en los valores de pH (de 7,7 ± 0,3 a 7,4 ± 0,3) probablemente debido a la formación de algunos ácidos orgánicos durante el tratamiento. Sin embargo, no se observaron diferencias significativas en el mismo, siendo neutro durante todos los fotoprocesos.



**Tabla 4.7.** Evolución de las concentraciones de aniones inorgánicos ( $\text{mg L}^{-1}$ ) y la EC ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) en los tipos de agua estudiados durante el período fotoquímico (tiempo, min) con el sistema  $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{UV-A}/\text{LED}$ .

Tipo de agua	Tiempo	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{NO}_3^-$	EC
ARTTS	0	176,7	125,9	80,5	1,3	669
	5	196,7	127,7	64,4	1,4	799
	10	215,6	128,9	58,6	1,4	799
	15	222,0	128,9	54,8	1,4	808
	30	239,8	130,0	44,4	1,8	849
	60	267,6	128,6	25,6	1,6	855
	120	269,7	129,4	15,3	1,6	815
	240	348,6	134,4	6,4	1,8	824
APL	0	222,5	77,6	322,4	2,0	1143
	5	256,2	78,7	296,2	2,4	1234
	10	256,1	79,5	301,3	2,5	1239
	15	278,7	79,8	294,3	2,5	1280
	30	289,3	81,4	292,7	2,6	1284
	60	310,4	81,8	281,7	2,8	1285
	120	320,0	82,3	269,6	2,7	1292
	240	323,9	82,4	245,7	2,9	1318
ASL	0	16,0	6,4	183,7	n.d.	352
	5	34,7	6,8	174,4	0,7	531
	10	35,6	6,7	172,6	n.d.	535
	15	49,4	6,7	168,8	n.d.	536
	30	63,7	6,7	162,2	n.d.	558
	60	83,7	6,8	149,4	0,6	551
	120	114,7	7,0	128,1	0,6	560
	240	135,6	7,2	99,4	0,7	562

n.d.: no detectado por encima del límite de detección.

Como puede observarse, no se puede concluir una tendencia general del efecto de los aniones en la degradación fotocatalítica que sea válida para todos los plaguicidas. Si bien es cierto que, la cantidad de DOC que tenga el agua parece ser el componente que más interfiere en el proceso fotocatalítico estudiado.

#### 4.3.2.1. Descontaminación de un agua de lixiviación real

Finalmente, se procedió a descontaminar el agua de lixiviación generada en el estudio de lixiviación de los insecticidas llevado a cabo en la sección 4.2.3. De acuerdo con los resultados obtenidos en el experimento de lixiviación, la cantidad residual de IMI y TIA en el agua de lixiviación ( $\text{pH} = 7,9$ ;  $\text{EC} = 1,15 \text{ dS m}^{-1}$  y  $\text{DOC} = 99,8 \text{ mg L}^{-1}$ ) fue de  $0,04$  y  $0,09 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Según las constantes de velocidad (Tabla 4.8), los  $t_{1/2}$  fueron de 112 y 178 min para IMI y TIA, respectivamente. En el apartado anterior, cuando se estudió la degradación de los insecticidas con APL, cuyo DOC era similar ( $92,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), los  $t_{1/2}$  fueron 1,5 veces superiores debido, principalmente, a que la concentración inicial de los insecticidas era superior ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ). Aun así, se sigue observando que los componentes de la matriz tienen un fuerte efecto en la eliminación de los insecticidas, ya que los porcentajes eliminados de IMI y TIA fueron del 69 y 37 %, respectivamente, al final del experimento. Asimismo, solo se detectaron trazas de IMI-2 (hidroxi) y TIA-2 (urea) en el agua de lixiviación después de 240 min de foto-reacción.



**Tabla 4.8.** Parámetros cinéticos calculados para la eliminación fotocatalítica de los residuos de IMI y TIA en un agua de lixiviación real con  $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{UV-A}/\text{LED}$  ( $n = 3$ ).

Insecticida	Parámetros cinéticos				
	$R^2$	$k_{ap}$	$\ln C_0/C$	$S_{y/x}$	$t_{1/2}$
IMI	0,935	0,006	0,150	0,13	112
TIA	0,970	0,004	0,086	0,06	178

$R^2$ : coeficiente de determinación;  $k_{ap}$ : constante cinética de velocidad de reacción aparente ( $\text{min}^{-1}$ );  $C_0$ : concentración inicial estimada de los insecticidas ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $S_{y/x}$ : error estándar de estimación;  $t_{1/2}$ : tiempo de vida media (min).




En resumen, si se agregan las ventajas de usar TiO<sub>2</sub> (económicas, prácticas y medioambientales) a las de usar lámparas UV-A/LED, se puede desarrollar un método atractivo y ecológico para la descontaminación de aguas residuales agrícolas.

Los resultados correspondientes a esta sección han sido publicados en las revistas *Catalysts* (2021) 11, 609 y *Chemosphere* (2021) 274, 129965.


*Article*

## Photocatalytic Oxidation of Chlorantraniliprole, Imidacloprid, Pirimicarb, Thiamethoxam and Their Main Photoreaction InterMediates as Impacted by Water Matrix Composition under UVA-LED Exposure

Marina Aliste <sup>1,\*</sup>, Isabel Garrido <sup>1</sup>, Gabriel Pérez-Lucas <sup>2</sup>, Simón Navarro <sup>2</sup> and José Fenoll <sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Sustainability and Quality Group of Fruit and Vegetable Products, Murcia Institute of Agri-Food Research and Development, C/Mayor s/n. La Alberca, 30150 Murcia, Spain; isabel.garrido3@carm.es  
<sup>2</sup> Department of Agricultural Chemistry, Geology and Pedology, Faculty of Chemistry, University of Murcia, Campus Universitario de Espinardo, 30100 Murcia, Spain; gpl2@um.es (G.P.-L.); snavarro@um.es (S.N.)  
\* Correspondence: marina.aliste@carm.es (M.A.); jose.fenoll@carm.es (J.F.); Tel.: +34-968366680 (M.A.); +34-968366798 (J.F.)


Chemosphere 274 (2021) 129965



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

## Chemosphere


journal homepage: [www.elsevier.com/locate/chemosphere](http://www.elsevier.com/locate/chemosphere)



### Mobility of insecticide residues and main intermediates in a clay-loam soil, and impact of leachate components on their photocatalytic degradation

Marina Aliste <sup>a,\*</sup>, Gabriel Pérez-Lucas <sup>b</sup>, Isabel Garrido <sup>a</sup>, José Fenoll <sup>a</sup>, Simón Navarro <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Sustainability and Quality Group of Fruit and Vegetable Products, Murcia Institute of Agri-Food Research and Development, C/ Mayor S/n, La Alberca, 30150, Murcia, Spain  
<sup>b</sup> Department of Agricultural Chemistry, Geology and Pedology, Faculty of Chemistry, University of Murcia, Campus Universitario de Espinardo, 30100, Murcia, Spain





#### **4.4 Aplicación de la fotocatalisis solar heterogénea: Reutilización del agua regenerada para irrigación de cultivos hortícolas a escala de campo**

---



#### **4.4. Aplicación de la fotocatalisis solar heterogénea: Reutilización del agua regenerada para irrigación de cultivos hortícolas a escala de campo**

En esta sección se aplican, a un nivel práctico, los conocimientos básicos estudiados en las secciones anteriores. Para ello, se ha seguido la siguiente secuencia experimental:

- i. Optimización y comparación de la fotocatalisis solar heterogénea ( $\text{TiO}_2/\text{PS}$  y  $\text{ZnO}/\text{PS}$ ) en agua residual agrícola, a escala de laboratorio.
- ii. Remediación de aguas contaminadas provenientes del excedente de los tratamientos fitosanitarios y del lavado de la maquinaria agrícola a escala de planta piloto mediante  $\text{TiO}_2/\text{PS}$  y radiación solar.
- iii. Reutilización de las aguas regeneradas en el riego de cultivos hortícolas a escala de campo.

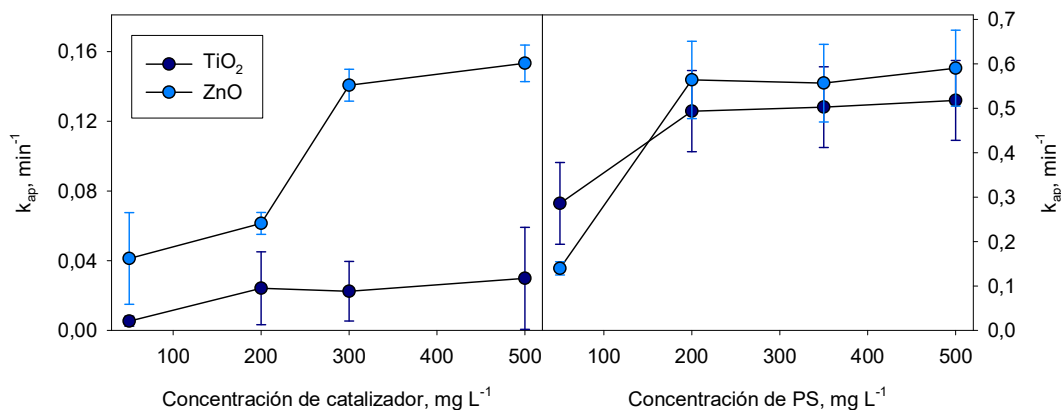
##### **4.4.1. Descontaminación de aguas residuales agrícolas con radiación solar natural**

###### **4.4.1.1. Optimización y comparación de los procesos fotocatalíticos heterogéneos a escala de laboratorio**

De los parámetros, previamente mencionados, que afectan a la eficiencia de un proceso fotocatalítico, la cantidad de fotocatalizador (50 a 500  $\text{mg L}^{-1}$ , sin PS) y oxidante (50 a 500  $\text{mg L}^{-1}$  de PS, con 200  $\text{mg L}^{-1}$  de fotocatalizador) ha sido optimizada, a escala de laboratorio en ARTTS bajo radiación solar natural. Como se puede observar en la [Figura 4.8](#), se observó un fuerte aumento en las constantes de degradación al aumentar de

50 a 300 mg L<sup>-1</sup> la concentración de ZnO, siendo menos notorio este aumento en el rango 300-500 mg L<sup>-1</sup>. Por otro lado, las constantes de velocidad también aumentaron al pasar de 50 a 200 mg L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>, pero fueron más estables entre 200 a 500 mg L<sup>-1</sup>. Por lo tanto, desde un punto de vista práctico y económico, se seleccionó una carga de 300 y 200 mg L<sup>-1</sup> de ZnO y TiO<sub>2</sub>, respectivamente, como la más apropiada para posteriores tratamientos de agua bajo radiación solar. Paralelamente, se estudió el efecto de distintas concentraciones de PS en la velocidad de degradación, manteniendo fija la concentración de cada fotocatalizador seleccionada previamente. En estas condiciones, se observó un fuerte aumento en las constantes de degradación al aumentar la concentración de PS de 50 a 200 mg L<sup>-1</sup>, no sufriendo variaciones significativas al incrementar de 200 a 500 mg L<sup>-1</sup>, tanto cuando se usó ZnO como TiO<sub>2</sub>.

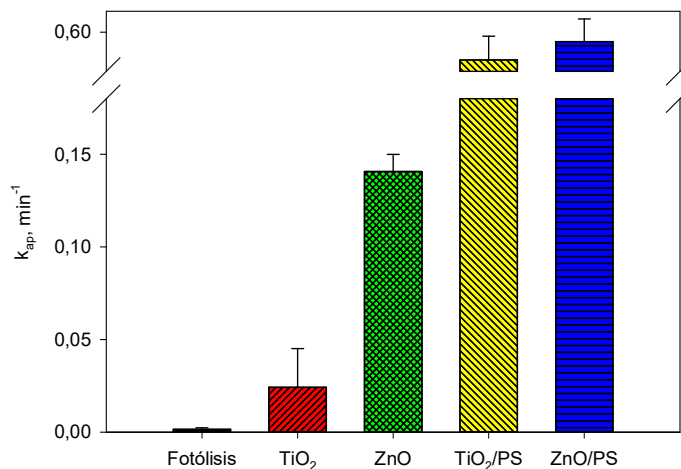
En consecuencia, se seleccionó 200 mg L<sup>-1</sup> de PS como la concentración óptima de oxidante para futuros tratamientos. El comportamiento observado en la [Figura 4.8](#) mostró una congruencia bastante buena tanto con el estudio de fotocátalisis heterogénea realizado con radiación UV-A artificial, como con otros estudios previos realizados por nuestro grupo de investigación ([Fenoll et al., 2019](#); [Kushniarou et al., 2019](#)).



**Figura 4.8.** Representación de las constantes de velocidad ( $k_{ap}$ , min<sup>-1</sup>) promedio de los insecticidas a distintas concentraciones de catalizador (50 a 500 mg L<sup>-1</sup>, sin PS) y de PS (50 a 500 mg L<sup>-1</sup>, con 200 y 300 mg L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> y ZnO, respectivamente) en agua residual agrícola, contaminada a 0,1 mg L<sup>-1</sup> de cada insecticida, a escala de laboratorio bajo luz solar natural. Las barras de error indican la SD (n = 3).



Del mismo modo que en la sección 4.3.1, una vez optimizada la cantidad de catalizador y oxidante, se procedió a comparar los sistemas fotocatalíticos previamente optimizados ( $\text{TiO}_2/\text{PS}$  y  $\text{ZnO}/\text{PS}$ ) y los sistemas  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ , así como el proceso de fotólisis (solamente radiación solar) en agua residual agrícola con el fin de seleccionar el más idóneo para aplicarlo a escala de planta piloto (Figura 4.9).

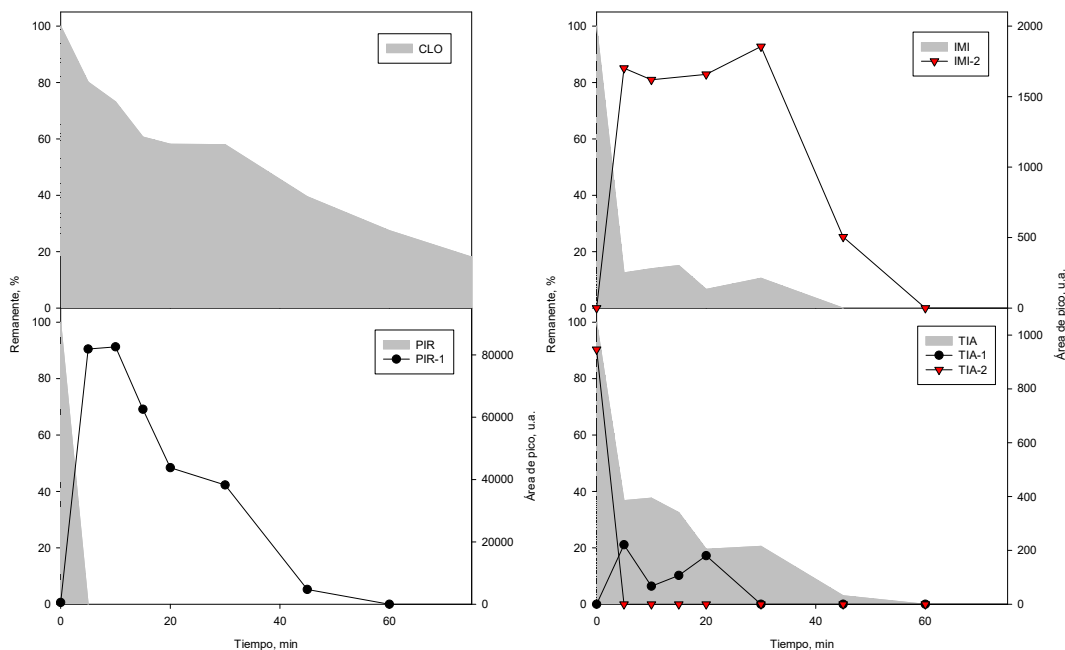


**Figura 4.9.** Comparación de los sistemas fotocatalíticos en agua residual agrícola contaminada a  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  con cada uno de los insecticidas estudiados a escala de laboratorio bajo luz solar natural. Las barras de error indican la SD ( $n = 3$ ).

Como se ha visto en los experimentos con radiación UV-A artificial, la fotólisis parece afectar únicamente a PIR. En este caso, con luz solar, el proceso de fotólisis no afectó de manera significativa al resto de los insecticidas estudiados, debido a que la radiación UV-A incidente solar (máximo alcanzado a las 14:00 h de  $18 \text{ W m}^{-2}$ ) fue mucho menor que la proporcionada por una fuente artificial ( $569 \text{ W m}^{-2}$  al 100 % de intensidad). Si nos centramos en las  $k_{ap}$  promedio de los sistemas estudiados, el orden de degradación obtenido fue el siguiente:  $\text{ZnO}/\text{PS} > \text{TiO}_2/\text{PS} > \text{ZnO} > \text{TiO}_2 > \text{fotólisis}$ . Como se puede observar de nuevo, el uso de un agente oxidante, como PS, mejora la eficiencia del proceso fotocatalítico, al evitar la recombinación de los pares  $e^-/h^+$  actuando como aceptor de  $e^-$  y generando radicales  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , con un potencial de oxidación elevado ( $E^0 = 2,6\text{-}3,1 \text{ V vs. NHE}$ ). La eficiencia de degradación de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  fue 20 y 4 veces superior, respectivamente, al combinarlos con PS. La excelente y mayor actividad observada para  $\text{ZnO}$  está de acuerdo con los resultados obtenidos por otros autores (Fenoll et al., 2012c,

2015a). Previamente, en la sección 4.3.1 de esta Tesis Doctoral, se han discutido las ventajas e inconvenientes que presentan ambos SC. De acuerdo con los resultados obtenidos y debido a la mayor efectividad, en comparación con los sistemas sencillos, y menor coste operativo que el ZnO, la remediación de aguas contaminadas a escala de planta piloto, bajo radiación solar, se realizó utilizando TiO<sub>2</sub>/PS.

Es de primordial importancia predecir el impacto real en el medio ambiente y/o la salud humana, tanto del insecticida original como de los PT que pueden fotogenerarse. Por ello, adicionalmente, se estudió la identificación y evolución de los PT generados durante el tiempo de reacción, en el sistema TiO<sub>2</sub>/PS. El estudio se realizó contaminando el agua a una concentración de 0,1 mg L<sup>-1</sup> de cada insecticida. En la Figura 4.10 se muestra la degradación de los insecticidas estudiados en el agua de riego, en los primeros 75 min de reacción y la evolución de sus PT detectados.

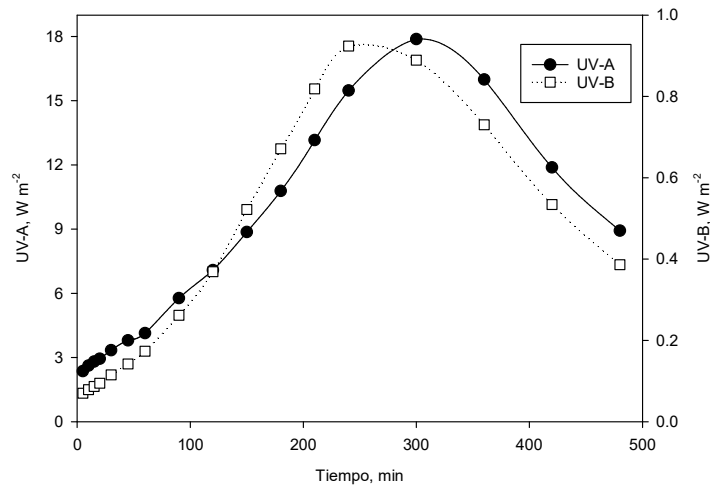


**Figura 4.10.** Evolución del remanente (%) de los insecticidas de partida y sus PT (área de pico, u.a.) generados durante el proceso fotocatalítico solar (TiO<sub>2</sub>/PS) en agua de riego a 0,1 mg L<sup>-1</sup> de cada insecticida.

Solo se identificaron 4 PT: IMI-2 (hidroxi), PIR-1 (desmetil-formamido), TIA-1 (clotianidina) y TIA-2 (urea). Los PT encontrados están en consonancia con otros

resultados, así como con las correspondientes vías de degradación fotocatalítica (Fenoll et al., 2015bcd). La abundancia detectada para los PT fue PIR-1 > IMI-2 > TIA-2 > TIA-1. Debido a la hidrólisis que sufre TIA (Liqing et al., 2006), TIA-2 (urea) estuvo presente desde el inicio del ensayo. En general, las abundancias de los PT aumentaron con el tiempo de tratamiento durante los primeros minutos, hasta alcanzar un máximo, aunque al final del experimento (480 min), no se detectó ninguno de los insecticidas estudiados ni de los PT mencionados anteriormente.

Los valores de irradiación UV-A y UV-B se midieron durante todo el fotoperiodo, desde las 9:00 hasta las 17:00 h (Figura 4.11), alcanzando un máximo de radiación a los 300 y 240 min, respectivamente.



**Figura 4.11.** Valores medidos de irradiancia UV-A y UV-B ( $\text{W m}^{-2}$ ) en los diferentes puntos de muestreo del fotoperiodo (480 min) durante el proceso fotocatalítico solar con  $\text{TiO}_2/\text{PS}$ .

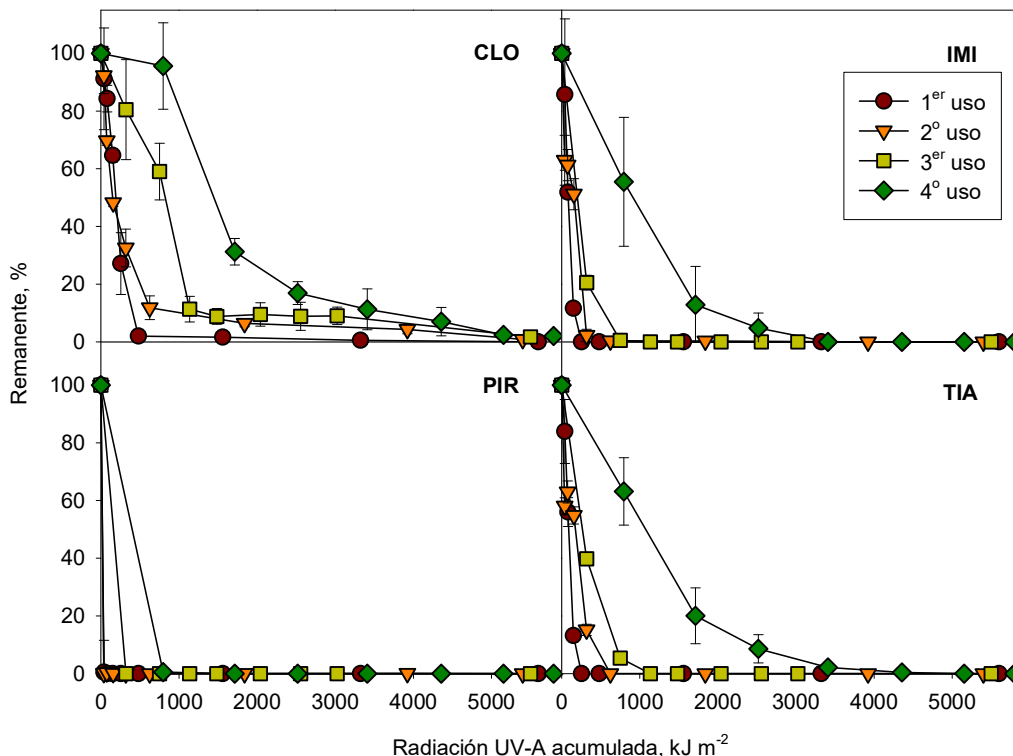
#### 4.4.1.2. Remediación de aguas contaminadas a escala de planta piloto. Reutilización del $\text{TiO}_2$

Se ha de tener en cuenta que la velocidad de degradación de los insecticidas depende también de la radiación solar recibida según la época del año y las condiciones meteorológicas. Cuando se usa radiación solar natural, como fuente de fotones, la cantidad de radiación lumínica recibida por unidad de superficie no es un factor replicable, a diferencia de los experimentos llevados a cabo con radiación UV-A artificial.

Por ello, los experimentos que no se realizan simultáneamente se normalizan en función de la irradiación UV-A acumulada ( $\text{kJ m}^{-2}$ ), en lugar del tiempo de reacción (min) como se comentó anteriormente (Vela et al., 2019).

El siguiente paso se centró en la aplicación de la fotocatalisis solar heterogénea utilizando el tándem  $\text{TiO}_2/\text{PS}$  para descontaminar hasta 4.000 L de aguas residuales agrícolas por tratamiento fotocatalítico. La finalidad ha sido la reutilización del agua regenerada mediante fotocatalisis solar (ARFS) en cultivos hortícolas. Para ello, se realizaron los tratamientos necesarios para obtener el agua requerida por los cultivos durante su desarrollo, y los muestreos se normalizaron en función de la irradiación UV-A acumulada ( $\text{kJ m}^{-2}$ ). En todos los tratamientos se logró la eliminación casi completa ( $> 97,5\%$ , en el peor de los casos) y se observó un comportamiento similar y reproducible en la velocidad de eliminación de los insecticidas estudiados:  $\text{PIR} > \text{IMI} \geq \text{TIA} > \text{CLO}$ . Individualmente, en el tratamiento más desfavorable, fueron necesarios  $3900 \text{ kJ m}^{-2}$  de irradiación para que la cantidad residual de CLO fuera  $< 2,5\%$ ,  $190 \text{ kJ m}^{-2}$  para conseguir una concentración de PIR  $< 0,5\%$ ; y  $1300 \text{ kJ m}^{-2}$  para eliminar completamente IMI y TIA.

En aplicaciones prácticas, donde se utilizan grandes volúmenes de agua, es muy importante optimizar recursos y reducir costes. Teniendo en cuenta que el fotocatalizador usado ( $\text{TiO}_2$ ) es prácticamente insoluble en agua y que puede filtrarse mediante ultrafiltración, se estudió la posibilidad de reutilizarlo en cuatro ciclos consecutivos (Figura 4.12). La degradación fotocatalítica completa de IMI, PIR y TIA durante los cuatro ciclos se logró desde  $80 \text{ kJ m}^{-2}$  de irradiación UV-A acumulada para PIR en el 1<sup>er</sup> ciclo hasta  $5.200 \text{ kJ m}^{-2}$  para TIA en el 4<sup>o</sup> ciclo. Además, se logró una degradación casi completa de CLO durante los tratamientos. Así, al final del 4<sup>o</sup> ciclo ( $5.800 \text{ kJ m}^{-2}$ ), el porcentaje residual de CLO fue  $< 2\%$  de la cantidad inicial total. La Tabla 4.9 muestra los parámetros cinéticos calculados de los insecticidas para el 1<sup>er</sup> y 4<sup>o</sup> ciclo usando la Ec. 3.9. Las constantes de velocidad calculadas para la fotodegradación de los insecticidas disminuyeron durante cada ciclo. Como se puede observar, la cinética de degradación siguió una curva de degradación de pseudo-primer orden en todos los casos, con un  $R^2$  que osciló entre  $0,924 - 1,00$  ( $S_{y/x} < 2,2$ ). La velocidad de degradación más alta se observó para PIR seguida de IMI y TIA. La constante de velocidad más baja la mostró CLO y, en consecuencia, un  $H_{50}$  mayor.



**Figura 4.12.** Remanente (%) en agua de cada insecticida en función de la irradiación UV-A acumulada al reutilizar el  $\text{TiO}_2$  durante 4 ciclos de tratamientos fotocatalíticos ( $\text{TiO}_2/\text{PS}$ ) a escala de planta piloto bajo radiación solar ( $n = 3$ ).

Los PT originados en agua durante la degradación fotocatalítica se monitorizaron durante los tratamientos fotocatalíticos antes de reutilizarla como fuente de riego. Solamente 8 de los 18 PT incluidos en la [Tabla A.2 \(Anexo I\)](#) se detectaron en el agua regenerada, cuya evolución, en el 1<sup>er</sup> ciclo de uso del  $\text{TiO}_2$ , se muestra en la [Figura 4.13](#). En primer lugar, solamente se detectaron trazas, a  $270 \text{ kJ m}^{-2}$  de irradiación UV-A acumulada, de CLO-2, uno de los siete PT de CLO que se mencionan en la [Tabla A.2 \(Anexo I\)](#). En segundo lugar, el único PT detectado de la degradación de IMI fue IMI-2 (hidroxi), que se detectó desde el comienzo de la reacción, alcanzó su punto máximo con  $270 \text{ kJ m}^{-2}$  de irradiación UV-A acumulada y, a continuación, se redujo hasta su completa desaparición. En tercer lugar, se detectaron cuatro PT de PIR en diferentes cantidades. Al igual que los otros PT detectados, siguieron un perfil formación-eliminación durante el proceso fotocatalítico. El más abundante fue PIR-1 (desmetil-formamido), seguido de PIR-5, PIR-4 y PIR-2, ratificándose así que, el primer paso en el proceso de oxidación en agua de PIR es la N-desalquilación sucesiva del grupo 2-dimetilamino ([Fenoll et al.](#),

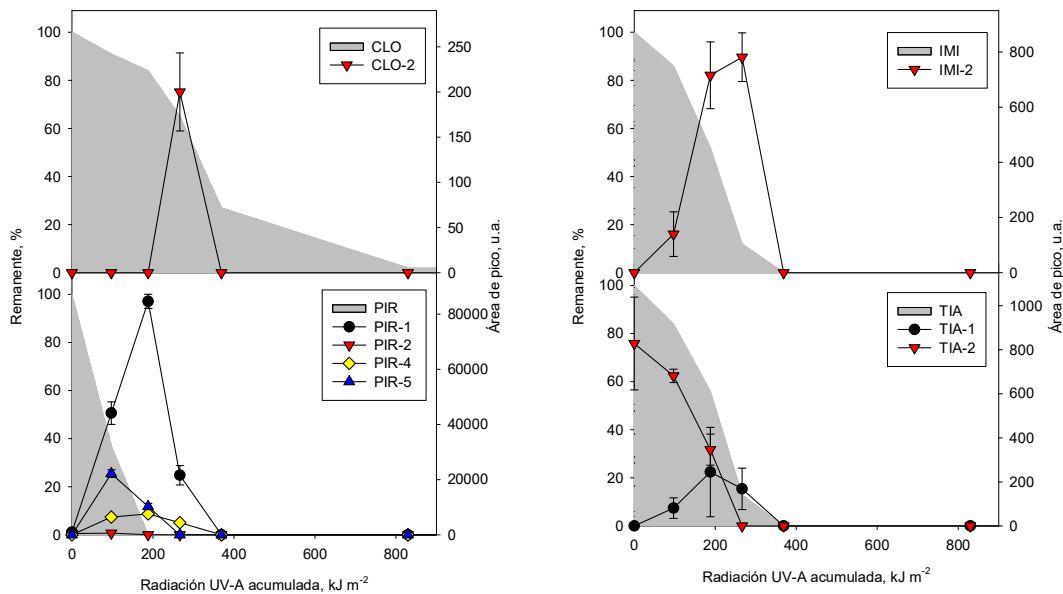
2015b). Finalmente, en la eliminación de TIA, se detectaron sus dos PT: TIA-1 (clotianidina) y TIA-2 (urea). TIA-1 tuvo el mismo comportamiento que los PT anteriormente mencionados, alcanzando su máximo a  $190 \text{ kJ m}^{-2}$ . Y, de nuevo, TIA-2 (urea) estuvo presente desde el inicio del ensayo debido a la hidrólisis de TIA durante el tiempo de homogeneización. Se observó un comportamiento similar para la mayoría de los PT encontrados en los ciclos restantes y no se encontró ninguno de ellos al final de cada ciclo de tratamiento. Estos resultados están en consonancia con los obtenidos a escala de laboratorio utilizando agua de riego fortificada con 1 y  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  de cada insecticida, con radiación artificial y solar, respectivamente.

**Tabla 4.9.** Parámetros cinéticos para la degradación fotocatalítica solar de los insecticidas en agua durante el 1<sup>er</sup> y 4<sup>o</sup> ciclo de reutilización de  $\text{TiO}_2$  ( $n = 3$ ).

Insecticida	1 <sup>er</sup> ciclo			4 <sup>o</sup> ciclo		
	R <sup>2</sup>	k <sub>ap</sub>	H <sub>50</sub>	R <sup>2</sup>	k <sub>ap</sub>	H <sub>50</sub>
CLO	0,943	$7 \times 10^{-3}$	99	0,941	$7 \times 10^{-4}$	1013
IMI	0,924	$1 \times 10^{-2}$	53	0,968	$1 \times 10^{-3}$	693
PIR	0,998	0,136	5	1,00	$7 \times 10^{-3}$	99
TIA	0,924	$1 \times 10^{-2}$	58	0,964	$1 \times 10^{-3}$	693

R<sup>2</sup>: coeficiente de determinación; k<sub>ap</sub> constante cinética de velocidad de reacción aparente ( $\text{m}^2 \text{kJ}^{-1}$ ); H<sub>50</sub>: energía radiante necesaria recibida por una unidad de área para obtener 50 % de degradación ( $\text{kJ m}^{-2}$ ).

Se demuestra así, que el uso de  $\text{TiO}_2/\text{PS}$  con radiación solar natural podría ser una herramienta exitosa para la regeneración de agua contaminada, tanto de los compuestos de partida como de los PT formados durante el proceso de oxidación fotocatalítico. Además, el uso de radiación solar natural, una energía renovable, inagotable y gratuita, es una ventaja extra, desde el punto de vista de la sostenibilidad del proceso, especialmente en áreas como el sureste peninsular, donde se reciben más de 3.000 h de sol al año.



**Figura 4.13.** Evolución del remanente (%) de los insecticidas y sus PT (área de pico, u.a.) durante el tratamiento fotocatalítico solar a escala de planta piloto en agua de riego durante el 1<sup>er</sup> ciclo de TiO<sub>2</sub>/PS. Las barras de error indican la SD (n = 3).

#### 4.4.2. Reutilización de las aguas regeneradas en la irrigación de cultivos hortícolas

Durante la última década, la absorción de plaguicidas por las plantas debido al uso de aguas residuales tratadas ha recibido una atención cada vez mayor (Riemenschneider et al., 2016). El impacto que puedan tener los residuos de insecticidas y sus PT en el medio ambiente constituye un desafío importante a la hora de reutilizar las aguas residuales regeneradas en cultivos agrícolas. Estos compuestos pueden acumularse tanto en el suelo como en las plantas y frutos durante el período de crecimiento debido a la contaminación del agua de riego, lo que los convierte en un riesgo potencial. Uno de los principales objetivos de esta Tesis Doctoral fue demostrar, no solo que el agua regenerada se puede reutilizar para fines agrícolas sin riesgo, sino también evaluar la persistencia de los plaguicidas en el suelo y los productos agrícolas si se riega continuamente con agua contaminada. Para ello, se llevaron a cabo tres ensayos:

i. Cultivo de lechuga, a escala de laboratorio (maceta), bajo invernadero experimental empleando ACN (agua control negativo), ACP (agua control positivo) y ARFS (agua regenerada mediante fotocátalisis heterogénea solar) para el riego.

ii. Cultivo de lechuga, a escala de campo (aire libre), llevado a cabo en suelo empleando ACN y ARFS para el riego.

iii. Cultivo de pimiento, a escala de campo (invernadero), llevado a cabo en suelo empleando ACN, ACP y ARFS para el riego.

#### 4.4.2.1. Cultivo de lechuga a escala de laboratorio

El cultivo se llevó a cabo sin ningún tipo de incidentes, salvo que no se alcanzó la formación completa del acogollamiento de las hojas de lechuga. En ningún caso, como era de esperar, se detectaron residuos de insecticidas ni de sus PT en las muestras de suelo y lechuga recolectadas semanalmente cuando se regaron con ACN y ARFS. En cambio, éstos sí que fueron detectados en las muestras de suelo y lechuga regadas con ACP.

La cantidad de los cuatro insecticidas en el suelo, en aquellas macetas que fueron regadas con ACP, aumentó prácticamente de forma lineal a medida que aumentaba el volumen de riego acumulado (Figura 4.14A). La dinámica de los plaguicidas en el suelo se rige por los procesos de adsorción, degradación (biológica, química, fotoquímica) y movimiento (difusión, volatilización, erosión y escorrentía, bioacumulación, absorción vegetal y lixiviación) (Navarro et al., 2007; Liu et al., 2011), los cuales son fuertemente dependientes de las características físico-químicas de los insecticidas.

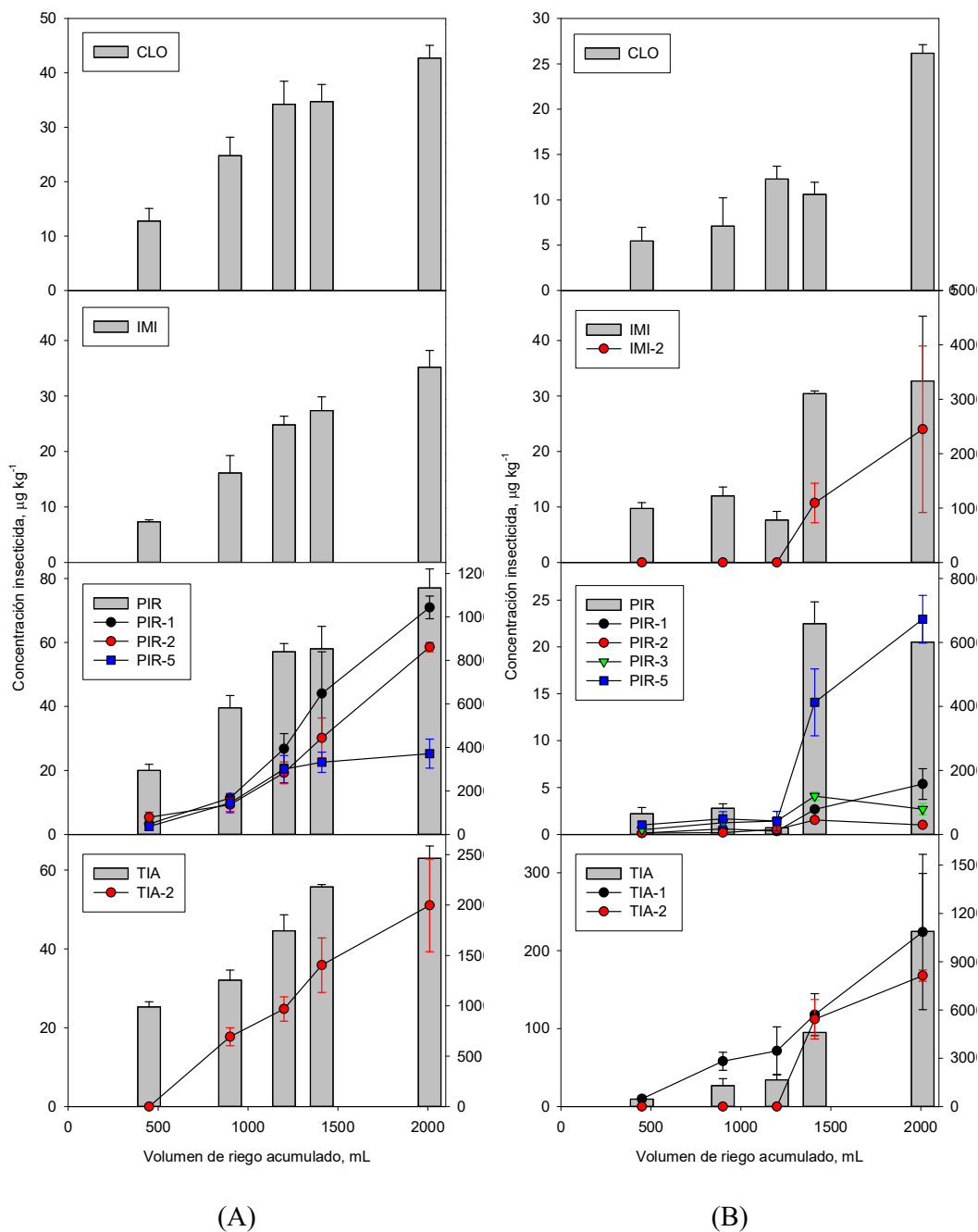
Como puede observarse, por una parte, la concentración remanente en el suelo en el último muestreo varió desde  $35 \pm 3 \mu\text{g kg}^{-1}$  para IMI hasta  $77 \pm 6 \mu\text{g kg}^{-1}$  para PIR. La cantidad de cada insecticida en el suelo, en el último muestreo, se debe a una combinación de algunos de los procesos dinámicos mencionados, unidos a la absorción por las plantas de lechuga. Se corrobora así que los procesos dinámicos en el suelo dependen en gran medida de las características físico-químicas de los insecticidas, como se ha visto en la sección 4.2 de esta Tesis Doctoral.

La absorción, translocación, distribución y biotransformación en la planta son los procesos responsables de cómo ésta distribuye y metaboliza los plaguicidas. Recientemente, los estudios de absorción de plantas han aumentado debido a la necesidad de reutilizar el agua de diferentes fuentes para fines agrícolas (Sur y Stork, 2003; Riemenschneider et al., 2016). Las propiedades de los plaguicidas son responsables de la absorción y translocación de la raíz al xilema. La distribución de los plaguicidas en las plantas, para atravesar y distribuirse fácilmente a través de las membranas celulares, puede verse afectada por el tamaño molecular, la carga y los valores de pH. La distribución de plaguicidas también está relacionada con las especies de plantas, las condiciones de crecimiento y los factores climáticos, entre otros (Liu et al., 2021). Los



plaguicidas pueden sufrir biotransformación (degradación) mediante dos procesos secuenciales en las plantas: transformación bioquímica (mediante reacciones catalizadas por enzimas) y compartimentación de vacuolas. Además, se podrían formar PT en las plantas con diferentes características en términos de biodisponibilidad, movilidad y ecotoxicidad (Coleman et al., 1997; Tao et al., 2021). Un exceso de xenobióticos (como los plaguicidas) tiene una influencia negativa en la salud de las plantas a través del daño oxidativo y genotóxico (Mahapatra et al., 2019). En las primeras etapas del crecimiento de la lechuga, hay una proliferación de raíces para que la planta busque agua y nutrientes a través del suelo. Luego, la lechuga se desarrolla, generando nuevas hojas que son más grandes que las anteriores (Saavedra et al., 2017). Una vez que la planta es adulta, cuantas más raíces tenga, más absorbe. Por eso, según el ensayo realizado, la cantidad de los insecticidas estudiados en aquellas lechugas regadas con ACP se vio incrementada fuertemente a partir de 1,2 L de volumen de riego acumulado, como se muestra en la [Figura 4.14B](#). Así, la concentración presente en lechuga en el último muestreo, varió desde  $21 \pm 3 \mu\text{g kg}^{-1}$  para PIR hasta  $225 \pm 74 \mu\text{g kg}^{-1}$  para TIA, constatando así que las plantas pueden tolerar una cierta cantidad de plaguicidas sin efecto fitotóxico.

Anteriormente, se ha estudiado el comportamiento (adsorción, degradación y lixiviación) de los cuatro insecticidas en suelo. Teniendo en cuenta esos resultados, se puede explicar la presencia de los mismos en este ensayo. El alto peso molecular ( $483,2 \text{ g mol}^{-1}$ ) y la baja movilidad de CLO en el suelo dificultan ligeramente la absorción por las plantas de lechuga durante el riego. Asimismo, la inmovilidad y la moderada degradación de PIR en el suelo son responsables de su alta persistencia en el mismo ( $77 \pm 6 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) y su leve acumulación en las lechugas ( $21 \pm 3 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Por último, los neonicotinoides (IMI y TIA) son muy móviles y moderadamente persistentes en el suelo. Así, IMI es moderadamente persistente a la biodegradación y puede ser completamente mineralizado en el suelo (Banasiak, 2002). Esto podría justificar la baja concentración de IMI detectada en suelo y lechuga en el último muestreo. Mientras, TIA ha mostrado persistencia en el suelo e hiperacumulación en las lechugas. La solubilidad de TIA en agua ( $4,1 \text{ g L}^{-1}$ ) podría explicar su alta concentración en lechuga en el último muestreo. Por último, en la [Figura 4.14](#) también se muestra la evolución de los PT detectados en las muestras de suelo y lechuga en función del volumen de riego acumulado (mL) cuando ACP fue empleada para el riego.



**Figura 4.14.** Concentración ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) de los insecticidas estudiados y área de pico (u.a.) de sus PT en (A) suelo y (B) lechuga en función del volumen de riego acumulado (mL) con ACP. Las barras de error indican la SD (n = 3).

MacLachman (2008) estudió el metabolismo de CLO en plantas de lechuga con compuestos marcados radioactivamente que mostraron que la mayor parte de  $^{14}\text{C}$  estaba presente como el compuesto original, quedando CLO retenido en el suelo y siendo su

degradación limitada. Esto podría explicar por qué, en este estudio, no se detectaron ninguno de los siete PT de CLO en muestras de suelo ni de lechuga.

Según la ruta propuesta por la FAO para la degradación de IMI en suelo ([Banasiak, 2002](#)), éste se puede mineralizar completamente sin generar altas concentraciones de sus PT. En nuestro experimento, ninguno de los PT de IMI se detectó en ninguna muestra de suelo. Además, en las plantas, una vez que IMI se ha translocado dentro del xilema, se degrada rápidamente ([Sur y Stork, 2003](#); [Banasiak, 2002](#)). Así, solo se han detectado trazas de IMI-2 (hidroxi) en muestras de lechuga en los dos últimos muestreo. La presencia de IMI-2 está en consonancia con el trabajo realizado por [Ford y Casida \(2008\)](#) donde estudiaron el metabolismo de los insecticidas neonicotinoides en espinaca (otro vegetal de hoja verde), observando cinco sitios de ataque metabólico para IMI, siendo la vía mayoritaria de degradación su transformación a IMI-2.

La metabolización de PIR en el suelo se produce principalmente a través de la N-desmetilación (hidrólisis del grupo éster carbamato y formación de guanidinas a través de la apertura y conjugación del anillo) ([Fenoll et al., 2011c](#)). En este ensayo se han detectado PIR-1 (desmetil-formamido-), PIR-2 y PIR-5 (desmetil), cuya cantidad se incrementó con el volumen de riego acumulado, y de acuerdo con en el siguiente orden: PIR-1 > PIR-2 > PIR-5. Por otro lado, al estudiar el comportamiento de PIR en las plantas, se observa una intensa metabolización, originando una variada gama de PT. En relación con este comportamiento, en el metabolismo de PIR en plantas propuesto por la FAO ([Velde-Koerts et al., 2006](#)), se forman PIR-1, PIR-2 y PIR-5, en un primer paso, a partir del compuesto original. Posteriormente, PIR-2 y PIR-5 sufren una desmetilación y desaminación, respectivamente, formando PIR-3 (desamino-desmetil). Según nuestros resultados, las cantidades de PIR-1 y PIR-5 aumentaron con el volumen de riego acumulado, siendo la cantidad de PIR-5 cuatro veces mayor. Sin embargo, las hidroxipiridinas, PIR-2 y PIR-3, comenzaron a disminuir en el último muestreo, a consecuencia de la apertura del anillo de pirimidina, formando moléculas más pequeñas como la guanidina.

La vía metabólica de TIA en suelos propuesta por la FAO ([Hamilton, 2011](#)), identificó a TIA-1 (clotianidina) y TIA-2 (urea) como sus principales PT. En este trabajo, solo se detectó TIA-2 en todas las muestras de suelo. A pesar de que TIA es un insecticida persistente en el suelo, su transformación a TIA-2 fue lineal con respecto al volumen de riego acumulado. Finalmente, con respecto al metabolismo de TIA en plantas, [Ford y](#)

Casida (2008) vieron que TIA se convertía lentamente en TIA-1. Por otro lado, TIA-2 se formó por nitro-reducción de TIA hasta su derivado ureico. El metabolismo de TIA-1 también tuvo lugar por nitro-reducción. En este trabajo, se detectó TIA-1 desde el primer muestreo, mientras que TIA-2 se observó solo en los dos últimos muestreos. De manera similar, como indicó la FAO, el compuesto TIA-1 apareció con más frecuencia que otros PT en diferentes perfiles metabólicos de las plantas (Hamilton, 2011).

Finalmente cabe destacar que en este ensayo, solo se han detectado cuatro PT (PIR-1, PIR-2, PIR-5 y TIA-2) en el suelo, estando en consonancia con los PT identificados, previamente, en el ensayo de degradación de los insecticidas estudiados en suelo, descrito en la sección 4.2.2.

#### 4.4.2.2. Cultivo de lechuga en suelo a escala de campo (aire libre)

Una vez se ha demostrado que ARFS se puede reutilizar en un cultivo a pequeña escala, sin riesgo de acumulación de los insecticidas o sus PT, se llevó a cabo un experimento de mayor envergadura con la finalidad de ampliar la escala. Así, las condiciones de crecimiento pasan a ser menos controlables y pueden causar diferencias significativas entre cada planta (Riemenschneider et al., 2016). La Figura 4.15 muestra imágenes del cultivo y del tipo de lechuga cultivada. El cultivo, a escala de campo, se regó con dos tratamientos diferentes: ACN y ARFS. Al igual que con el experimento a escala de laboratorio, no se detectaron los insecticidas estudiados, por encima de sus respectivos LOQ, ni sus PT en las muestras de suelo y lechuga cuando se regaron con ambos tipos de agua.



**Figura 4.15.** Cultivo de lechuga en suelo a escala de campo al aire libre (izquierda) y una lechuga recolectada (derecha).

Una vez finalizado el cultivo de lechuga, se recolectaron 53,1 y 52,1 kg/parcela de lechugas cultivadas con ACN y ARFS, respectivamente. Además, se han evaluado algunos parámetros de calidad en lechugas. La [Tabla 4.10](#) muestra el peso, el tamaño, los parámetros de color externo e interno, el contenido de agua y la composición mineral de las lechugas analizadas después de la cosecha. El color es una de las principales características que afecta en la elección del consumidor y juega un papel clave en la aceptabilidad de la lechuga. No se observaron diferencias significativas al comparar el color de las hojas externas en aquellas lechugas cultivadas con ACN y ARFS. En cuanto a la intensidad del color de las hojas internas, tampoco se observaron diferencias entre tratamientos con diferentes aguas. Como también se puede comprobar, no se detectaron diferencias significativas en ningún caso para el peso, el tamaño, el contenido de agua ni la composición mineral de las lechugas.

**Tabla 4.10.** Parámetros de calidad analizados en lechuga después de la cosecha según el tratamiento utilizado para el riego (media  $\pm$  SD).

Parámetro	Tratamiento		Significancia	
	ACN	ARFS		
Producción total (kg)	212,5	208,3	n.s.	
Peso (g)	428,5 $\pm$ 92	414,1 $\pm$ 119	n.s.	
Diámetro longitudinal (cm)	12,3 $\pm$ 1	12,4 $\pm$ 1	n.s.	
Diámetro ecuatorial (cm)	14,4 $\pm$ 1	14,2 $\pm$ 1	n.s.	
	L*	61,9 $\pm$ 8	61,9 $\pm$ 5	n.s.
Color externo	a*	-12,9 $\pm$ 2	-13,6 $\pm$ 2	n.s.
	b*	24,5 $\pm$ 4	25,8 $\pm$ 4	n.s.
	L*	58,5 $\pm$ 7	58,8 $\pm$ 6	n.s.
Color interno	a*	-9,7 $\pm$ 2	-9,3 $\pm$ 2	n.s.
	b*	24,9 $\pm$ 4	23,8 $\pm$ 4	n.s.
Contenido en agua (%)	92,7 $\pm$ 1	92,0 $\pm$ 1	n.s.	

n.s.: medias significativamente no diferentes ( $p > 0,05$ ); SD: desviación estándar ( $n = 12$ ).

**Tabla 4.10 (continúa).** Parámetros de calidad analizados en lechuga después de la cosecha según el tratamiento utilizado para el riego (media  $\pm$  SD).

Parámetro	Tratamiento		Significancia	
	ACN	ARFS		
	Cl <sup>-</sup>	1238,0 $\pm$ 109	1191,7 $\pm$ 110	n.s.
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	456,1 $\pm$ 135	414,9 $\pm$ 79	n.s.
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	106,2 $\pm$ 13	102,7 $\pm$ 15	n.s.
	PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	209,5 $\pm$ 30	196,9 $\pm$ 29	n.s.
	Na	228,7 $\pm$ 40	231,9 $\pm$ 46	n.s.
Composición mineral (mmol kg <sup>-1</sup> )	K	1183,0 $\pm$ 206	1127,8 $\pm$ 131	n.s.
	Ca	91,3 $\pm$ 15	83,8 $\pm$ 12	n.s.
	Mg	73,6 $\pm$ 11	67,2 $\pm$ 12	n.s.
	Fe	1,2 $\pm$ 0,3	1,2 $\pm$ 0,2	n.s.
	Cu	0,23 $\pm$ 0,03	0,21 $\pm$ 0,03	n.s.
	Mn	1,2 $\pm$ 0,4	1,1 $\pm$ 0,3	n.s.
	Zn	1,4 $\pm$ 0,3	1,3 $\pm$ 0,2	n.s.
	P <sub>total</sub>	132,3 $\pm$ 16	128,4 $\pm$ 17	n.s.

n.s.: medias significativamente no diferentes ( $p > 0,05$ ); SD: desviación estándar ( $n = 12$ ).

#### 4.4.2.3. Cultivo de pimiento en suelo a escala de campo (invernadero)

La [Tabla 4.11](#) muestra la concentración de los insecticidas estudiados en el suelo y en los pimientos regados con diferentes tratamientos de agua de riego. Al igual que en el cultivo de lechuga, no se detectaron IMI, PIR, TIA, ni ninguno de sus PT en el suelo ni en pimientos regados con ACN y ARFS, aunque si se encontraron 7,4 ng g<sup>-1</sup> de CLO en el suelo regado con ARFS, pero no en los pimientos, debido a la presencia de CLO en el agua, después de algunos de los tratamientos de fotocátalisis solar, como ya se mencionó en el apartado 4.4.1.2. Sin embargo, la concentración de CLO que se encuentra en el suelo no representa un riesgo significativo para la salud ya que el Límite Máximo de Residuos (LMR) establecido por la Unión Europea para CLO en pimiento (1  $\mu$ g g<sup>-1</sup>)

es aproximadamente 136 veces mayor (CE, 2020d). En cuanto a las plantas regadas con ACP, los insecticidas estudiados se detectaron tanto en suelo como en pimiento. En general, las concentraciones de CLO e IMI aumentaron, mientras que la de TIA se mantuvo constante. La cantidad de PIR, en cambio, aumentó tras el primer muestreo, pero disminuyó en el tercero debido, probablemente, a la alta velocidad de degradación que sufre en el pimiento (Fenoll et al., 2009).

**Tabla 4.11.** Concentraciones ( $\text{ng g}^{-1}$ ) de los insecticidas estudiados en muestras de pimiento y suelo para cada tratamiento con distintos tipos de agua.

Tratamiento		Insecticida			
		CLO	IMI	PIR	TIA
ACN	Suelo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	1 <sup>er</sup> Muestreo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	2 <sup>o</sup> Muestreo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	3 <sup>er</sup> Muestreo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ACP	Suelo	229,1 ± 41	196,0 ± 46	88,2 ± 15	93,9 ± 23
	1 <sup>er</sup> Muestreo	4,31 ± 0,8	16,5 ± 4	0,23 ± 0,09	6,83 ± 2
	2 <sup>o</sup> Muestreo	4,37 ± 1	22,3 ± 3	0,27 ± 0,2	5,92 ± 2
	3 <sup>er</sup> Muestreo	7,28 ± 2	31,9 ± 3	0,19 ± 0,07	6,70 ± 2
ARFS	Suelo	7,36 ± 2	n.d.	n.d.	n.d.
	1 <sup>er</sup> Muestreo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	2 <sup>o</sup> Muestreo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	3 <sup>er</sup> Muestreo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.: no detectado por encima del límite de detección.

Finalmente, se estudió la presencia/ausencia de los PT de los insecticidas en el tratamiento con ACP. En el suelo se detectaron un PT de CLO (CLO-7), uno de IMI (IMI-2), cuatro de PIR (PIR-1, PIR-2, PIR-3, PIR-5) y dos de TIA (TIA-1 y TIA-2), mientras que en los pimientos solo se detectaron trazas de PIR-2 y TIA-1 (Tabla 4.12). En las muestras de suelo, CLO-7, IMI-2, PIR-1 y TIA-2 mostraron la máxima abundancia entre los PT detectados. La ausencia de otros PT estudiados en aquellos pimientos regados con ACP podría estar asociada a una menor formación de estos compuestos y/o a una mayor mineralización.

**Tabla 4.12.** Presencia (√) o ausencia (-) de los insecticidas estudiados y sus PT en el suelo y en los diferentes muestreos de pimiento cuando el cultivo fue regado con ACP.

Insecticidas y PT	Suelo	Muestreo de pimiento		
		1 <sup>er</sup>	2 <sup>o</sup>	3 <sup>er</sup>
<b>CLO</b>	√	√	√	√
CLO-1	-	-	-	-
CLO-2	-	-	-	-
CLO-3	-	-	-	-
CLO-4	-	-	-	-
CLO-5	-	-	-	-
CLO-6	-	-	-	-
CLO-7	√	-	-	-
<b>IMI</b>	√	√	√	√
IMI-1	-	-	-	-
IMI-2	√	-	-	-
IMI-3	-	-	-	-
IMI-4	-	-	-	-
<b>PIR</b>	√	√	√	√
PIR-1	√	-	-	-
PIR-2	√	√	√	√
PIR-3	√	-	-	-
PIR-4	-	-	-	-
PIR-5	√	-	-	-
<b>TIA</b>	√	√	√	√
TIA-1	√	√	√	√
TIA-2	√	-	-	-



Una vez finalizado el cultivo de pimiento, se recolectaron 27,0, 26,5 y 26,5 kg/parcela de pimientos cultivados con ACN, ACP y ARFS, respectivamente. La [Tabla 4.13](#) muestra los parámetros de calidad analizados en pimiento después de la cosecha (peso, tamaño, espesor y firmeza del pericarpio, color externo, pH, acidez, SST y composición mineral), mientras que la [Figura 4.16](#) muestra imágenes del cultivo y del tipo de pimiento cultivado.



**Figura 4.16.** Cultivo de pimiento en suelo a escala de campo en invernadero y un pimiento recolectado

Como se puede observar, no se encontraron diferencias significativas cuando se comparó el color externo de los pimientos después de regarlos con cualquiera de los tres tratamientos. También se observó el mismo patrón para el peso, el diámetro longitudinal y ecuatorial, el espesor y la firmeza del pericarpio y pH. En cuanto a la acidez, la cual determina la concentración total de ácidos contenidos en un alimento que influyen en el sabor, el color, la estabilidad microbiana y en la calidad de conservación ([Domene y Segura, 2014](#)), no se observaron diferencias significativas. Por otro lado, el contenido de SST (°Brix) se relaciona con la cantidad aproximada de azúcares presentes en un zumo,

siendo un indicador del estado de madurez del fruto ([Domene y Segura, 2014](#)). Se observó que las plantas regadas con ACP presentaron un mayor grado de madurez que las regadas con ACN y ARFS ( $p < 0,01$ ). Finalmente, los resultados del análisis estadístico indicaron la ausencia de diferencias significativas entre tratamientos en la composición mineral de los frutos para todos los elementos, excepto en la concentración de Zn y  $\text{Cl}^-$  ( $p \leq 0,05$ ). En el primer caso, solo se detectan diferencias significativas entre los tratamientos realizados con ACP y ARFS. En el segundo caso, los valores más altos de  $\text{Cl}^-$  obtenidos cuando se aplicaron riegos con ACP y ARFS podrían atribuirse a la presencia de átomos de cloro en la estructura de los insecticidas, sus PT y otros intermediarios de mineralización en estas aguas.

No hay muchos estudios en los que se reutilice agua recuperada por diferentes AOP con fines agrícolas. [Vela et al. \(2019\)](#) cultivaron brócoli utilizando aguas residuales agrícolas regeneradas con PS. En ese estudio, no se detectó ninguno de los 17 plaguicidas estudiados ni en las muestras de brócoli ni en el suelo. Tampoco, la calidad del producto cosechado se vio afectada y no observaron ningún riesgo para la salud humana. En general, un amplio rango de contaminantes orgánicos puede absorberse, trasladarse y acumularse en los tejidos de los cultivos. Sin embargo, los riesgos para la salud humana son relativamente bajos. Además, estos riesgos pueden reducirse debido a los procesos de degradación y transformación de estos contaminantes en las plantas ([Paranychianakis et al., 2015](#)). Se puede concluir, por tanto, que la calidad de los productos hortícolas cultivados no se ve afectada cuando se riegan con agua regenerada mediante fotocátalisis solar heterogénea ( $\text{TiO}_2/\text{PS}$ ).

Tabla 4.13. Parámetros de calidad analizados en pimiento después de la cosecha según el tratamiento utilizado para el riego (media  $\pm$  SD).

Parámetro	ACN	ACP	ARFS	Significancia
Producción total (kg/parcela)	27,0 $\pm$ 2	26,5 $\pm$ 1	26,5 $\pm$ 3	n.s.
Peso (g)	206,8 $\pm$ 2	207,0 $\pm$ 41	202,1 $\pm$ 27	n.s.
Diámetro longitudinal (cm)	92,0 $\pm$ 10	90,6 $\pm$ 9	90,4 $\pm$ 9	n.s.
Diámetro ecuatorial (cm)	92,7 $\pm$ 5	93,2 $\pm$ 6	92,3 $\pm$ 6	n.s.
Espesor del pericarpio (mm)	7,1 $\pm$ 1	7,0 $\pm$ 2	6,9 $\pm$ 1	n.s.
Firmeza del pericarpio (Lbs)	6,3 $\pm$ 2	6,3 $\pm$ 2	6,1 $\pm$ 2	n.s.
Color externo	L*	38,8 $\pm$ 3	38,8 $\pm$ 4	n.s.
	a*	-13,9 $\pm$ 2	-14,1 $\pm$ 1	n.s.
	b*	19,2 $\pm$ 3	19,2 $\pm$ 3	n.s.
pH	5,5 $\pm$ 0,1	5,6 $\pm$ 0,1	5,6 $\pm$ 0,1	n.s.
Acidez (g L <sup>-1</sup> )	0,6 $\pm$ 0,1	0,6 $\pm$ 0,1	0,6 $\pm$ 0,1	n.s.
SST (°Brix)	4,9 $\pm$ 0,7 <sup>a</sup>	5,9 $\pm$ 1 <sup>b</sup>	5,1 $\pm$ 1 <sup>a</sup>	**

SST: sólidos solubles totales; \*: significa en la misma fila que tienen las mismas letras; n.s.: medias significativamente no diferentes ( $p > 0,05$ ); SD: desviación estándar ( $n = 9$ ).

Tabla 4.13 (continúa). Parámetros de calidad analizados en pimiento después de la cosecha según el tratamiento utilizado para el riego (media  $\pm$  SD).

Parámetro	ACP			Significancia
	ACN	ACP	ARFS	
Cl <sup>-</sup>	189,8 $\pm$ 22 <sup>a</sup>	204,7 $\pm$ 15 <sup>b</sup>	205,0 $\pm$ 29 <sup>b</sup>	*
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7,2 $\pm$ 1	8,2 $\pm$ 2	8,0 $\pm$ 4	n.s.
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	36,5 $\pm$ 4	37,6 $\pm$ 3	38,7 $\pm$ 4	n.s.
PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	62,3 $\pm$ 14	65,6 $\pm$ 18	68,6 $\pm$ 16	n.s.
Na	32,6 $\pm$ 27	26,0 $\pm$ 14	27,8 $\pm$ 20	n.s.
K	480,1 $\pm$ 54	503,2 $\pm$ 60	498,7 $\pm$ 48	n.s.
Ca	21,6 $\pm$ 5	21,5 $\pm$ 4	22,8 $\pm$ 11	n.s.
Mg	54,3 $\pm$ 5	53,3 $\pm$ 5	53,4 $\pm$ 4	n.s.
Fe	0,9 $\pm$ 0,3	0,8 $\pm$ 0,2	0,9 $\pm$ 0,5	n.s.
Cu	0,2 $\pm$ 0,05	0,2 $\pm$ 0,03	0,2 $\pm$ 0,02	n.s.
Mn	0,4 $\pm$ 0,2	0,4 $\pm$ 0,1	0,4 $\pm$ 0,2	n.s.
Zn	0,6 $\pm$ 0,1 <sup>ab</sup>	0,6 $\pm$ 0,1 <sup>a</sup>	0,7 $\pm$ 0,1 <sup>b</sup>	*
P <sub>Total</sub>	70,6 $\pm$ 11	69,8 $\pm$ 8	71,4 $\pm$ 12	n.s.

Composición Mineral  
(mmol kg<sup>-1</sup>)

SST: sólidos solubles totales; \*: significa en la misma fila que tienen las mismas letras; n.s.: medias significativamente no diferentes ( $p > 0,05$ ); SD: desviación estándar ( $n = 9$ ).

Los resultados correspondientes al objetivo 4 han sido publicados en *Environmental Pollution* (2022) 292, 118367 y *Journal of Hazardous Materials* (2021) 414, 125603.

Environmental Pollution 292 (2022) 118367



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

**Environmental Pollution**

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/envpol](http://www.elsevier.com/locate/envpol)





**Assessment of reclaimed agro-wastewater polluted with insecticide residues for irrigation of growing lettuce (*Lactuca sativa* L) using solar photocatalytic technology<sup>☆</sup>**

M. Aliste<sup>a,\*</sup>, I. Garrido<sup>a</sup>, V. Hernández<sup>a</sup>, P. Flores<sup>a</sup>, P. Hellín<sup>a</sup>, S. Navarro<sup>b</sup>, J. Fenoll<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Sustainability and Quality Group of Fruit and Vegetable Products, Murcian Institute for Agricultural and Environmental Research and Development, C/ Mayor s/n, La Alberca, 30150, Murcia, Spain  
<sup>b</sup> Department of Agricultural Chemistry, Geology and Pedology, Faculty of Chemistry, University of Murcia, Campus Universitario de Espinardo, 30100, Murcia, Spain

Journal of Hazardous Materials 414 (2021) 125603



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

**Journal of Hazardous Materials**

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jhazmat](http://www.elsevier.com/locate/jhazmat)





**Research Paper**

**Photocatalytic degradation of four insecticides and their main generated transformation products in soil and pepper crop irrigated with reclaimed agro-wastewater under natural sunlight**

Marina Aliste<sup>a,\*</sup>, Isabel Garrido<sup>a</sup>, Pilar Flores<sup>a</sup>, Pilar Hellín<sup>a</sup>, Gabriel Pérez-Lucas<sup>b</sup>, Simón Navarro<sup>b</sup>, José Fenoll<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Sustainability and Quality Group of Fruit and Vegetable Products, Murcia Institute of Agri-Food Research and Development, C/ Mayor s/n, La Alberca, 30150 Murcia, Spain  
<sup>b</sup> Department of Agricultural Chemistry, Geology and Pedology, Faculty of Chemistry, University of Murcia, Campus Universitario de Espinardo, 30100 Murcia, Spain



## **5. CONCLUSIONS**

---





In accordance with the proposed objectives and, regarding with the obtained results in this Manuscript, the following conclusions can be drawn:

#### **Validation of the analytical methodology**

- The developed analytical methodology by HPLC/MS-QqQ allowed the correct identification and quantification in a fast, precise and reliable way of the insecticide residues under study and their main intermediate transformation products in samples of water, soil and vegetable material (lettuce and pepper).

#### **Mobility of insecticides in soil**

- The degradation tests of the insecticides in the used soil, on a laboratory scale, were adjusted to a first-order kinetics and allowed these compounds to be classified as moderately persistent, resulting in the following order:

$$\text{TIA} > \text{IMI} > \text{PIR} > \text{CLO}$$

- Adsorption, degradation and leaching studies of the four insecticides, on a laboratory scale, have made it possible to predict the potential for groundwater contamination. IMI and TIA were classified as mobile compounds while CLO and PIR were immobile according to the calculated leaching indices (GUS y ELI).

### **Elimination of insecticide residues in water by heterogeneous photocatalysis on a laboratory scale**

- The optimization of the photocatalytic process using UV-A radiation (artificial and solar) allowed establishing the ideal concentrations of catalyst and oxidant, fundamental parameters for the development of the heterogeneous photocatalysis process in different types of water.

- The use of SC oxides as photocatalysts (TiO<sub>2</sub> and ZnO) in combination with PS (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) as oxidant increased the reaction rate considerably. The insecticide degradation studies were adjusted to a pseudo-first order kinetics, obtaining the following order in the rate of degradation:

$$\text{PIR} > \text{IMI} \geq \text{TIA} > \text{CLO}$$

TiO<sub>2</sub> was selected to carry out the rest of the studies due to its practicality, efficiency, lower environmental impact and operating cost.

- The tests carried out with different types of water have revealed the complexity of the water matrix used in the effectiveness of the photocatalytic process, mainly the DOC content and the presence of carbonates/bicarbonates that can act as captures of HO•.

- Experiments carried out with different types of radiation have shown that UV-A lamps with LED technology are a good tool for carrying out heterogeneous photocatalysis processes, due to their high efficiency, low cost, long useful life and effectiveness in eliminating contaminants. Even so, it has been shown that the use of natural solar radiation, a renewable energy source, is also effective for these agricultural wastewater decontamination processes. Therefore, both sources of UV-A radiation can be compatible, even in those regions with many hours of sunshine per year.

### **Application of solar heterogeneous photocatalysis: Reuse of reclaimed water for irrigation of horticultural crops at field scale.**

- The application of heterogeneous photocatalysis treatments (TiO<sub>2</sub>/PS/solar UV) at a pilot plant scale was adjusted to a pseudo-first order kinetics and was effective for the decontamination of insecticides and their main intermediate transformation products in agricultural wastewater. The order of degradation of the insecticides studied was as follows:

$$\text{PIR} > \text{IMI} \geq \text{TIA} > \text{CLO}$$

- The reuse of the used photocatalyst (TiO<sub>2</sub>) made it possible to optimize resources and reduce costs.

- The reuse of regenerated water by solar photocatalysis has proven to be a safe action and does not have an impact on the productivity and quality of the horticultural crops carried out. While the use of non-regenerated water in horticultural crops caused the presence of the studied insecticides and their main intermediate transformation products in the soil and vegetable material.

### **Final conclusion**

Solar heterogeneous photocatalysis has proven to be a valuable and useful tool to regenerate agricultural wastewater and reuse it in crop irrigation, constituting a hopeful long-term strategy to reduce the risk to human health and the environment, mainly in areas with high solar radiation and with scarcity of water, such as the Spanish southeast. Therefore, the use of this technology would contribute to the use of water in drought areas and the use of clean, renewable and inexhaustible energy. However, a greater number of research works are necessary to solve the main obstacles presented by solar heterogeneous photocatalysis on a real scale for the treatment and reuse of water for agricultural purposes, such as the cost of preparing the photocatalyst, its effectiveness, the configuration of the reactor and the evolution of the fruits and vegetables quality grown with these reclaimed waters to eliminate the human and environmental risk completely.



## **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---



- Abbas, M.A., Younis, M.E., Shukry, W.M., 1991. Plant Growth, Metabolism and Adaptation in Relation to Stress Conditions. XIV. Effect of Salinity on the Internal Solute Concentrations in *Phaseolus vulgaris*. *Journal of Plant Physiology* 138, 722-727. [https://doi.org/10.1016/S0176-1617\(11\)81322-2](https://doi.org/10.1016/S0176-1617(11)81322-2)
- Ahmed, S., Rasul, M.G., Brown, R., Hashib, M.A., 2011. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management* 92, 311–330. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.08.028>
- Alcalde-Sanz, L., Gawlik, B.M., 2017. Minimum quality requirements for water reuse in agricultural irrigation and aquifer recharge - Towards a legal instrument on water reuse at EU level. JRC Science for Policy Report, EUR 28962 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, pp 63.
- Al-Ghouti, M.A., Al-Kaabi, M.A., Ashfaq, M.Y., Da'na, D.A., 2019. Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. *Journal of Water Process Engineering* 28, 222-239. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.02.001>
- Aliste, M., Pérez-Lucas, G., Vela, N., Garrido, I., Fenoll, J., Navarro, S., 2020a. Solar-driven photocatalytic treatment as sustainable strategy to remove pesticide residues from leaching water. *Environmental Science and Pollution Research* 27, 7222-7233. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07061-2>
- Aliste, M., Garrido, I., Pérez-Lucas, G., Flores, P., Hellín, P., Navarro, S., Fenoll, J., 2020b. Appraisal of water matrix on the removal of fungicide residues by

- heterogeneous photocatalytic treatment using UV-LED lamp as light source. *Environmental Science and Pollution Research* 28, 23849–23858. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11560-y>
- Aliste, M., Garrido, I., Flores, P., Hellín, P., Vela, N., Navarro, S., Fenoll, J., 2020c. Reclamation of agro-wastewater polluted with thirteen pesticides by solar photocatalysis to reuse in irrigation of greenhouse lettuce grown. *Journal of Environmental Management* 266, 110565. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110565>
- Aliste, M., Pérez-Lucas, G., Garrido, I., Fenoll, J., Navarro, S., 2021a. Mobility of insecticide residues and main intermediates in a clay-loam soil, and impact of leachate components on their photocatalytic degradation. *Chemosphere* 274, 129965. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129965>
- Aliste, M., Garrido, I., Flores, P., Hellín, P., Pérez-Lucas, G., Navarro, S., Fenoll, J., 2021b. Photocatalytic degradation of four insecticides and their main generated transformation products in soil and pepper crop irrigated with reclaimed agro-wastewater under natural sunlight. *Journal of Hazardous Materials* 414, 125603. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125603>
- Alkhamisi, S.A., Ahmed, M., Al-Wardy, M., Prathapar, S.A., Choudri, B.S., 2017. Effect of reclaimed water irrigation on yield attributes and chemical composition of wheat (*Triticum Aestivum*), cowpea (*Vigna Sinensis*), and maize (*Zea Mays*) in rotation. *Irrigation Science* 35, 87-98. <https://doi.org/10.1007/s00271-016-0522-8>
- Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.C., García-Río, L., 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 123, 247-260. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2007.07.011>
- Asenjo, N.G., Santamaría, R., Blanco, C., Granda, M., Álvarez, P., Menéndez, R., 2013. Correct use of the Langmuir–Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. *Carbon* 55, 62-69. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.010>
- Augugliaro, V., Palmisano, G., Palmisano, L., Soria, J., 2019. Chapter 1 - Heterogeneous photocatalysis and catalysis: An overview of their distinctive features. En: Marci,



- G., Palmisano, L. (Eds.), *Heterogeneous photocatalysis: Relationships with Heterogeneous Catalysis and Perspectives*. Elsevier, Netherlands. pp. 1-24. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64015-4.00001-8>
- Aulakh, M.K., Kaur, S., Pal, B., Singh, S., 2020. Morphological influence of ZnO nanostructures and their Cu loaded composites for effective photodegradation of methyl parathion. *Solid State Sciences* 99, 106045. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106045>
- Balderacchi, M., Benoit, P., Cambier, P., Eklo, O.M., Gargini, A., Gemitzi, A., Gurel, M., Kløve, B., Nakic, Z., Predaa, E., Ruzicic, S., Wachniew, P., Trevisan, M., 2013. Groundwater pollution and quality monitoring approaches at the European level. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 43, 323-408. <https://doi.org/10.1080/10643389.2011.604259>
- Banasiak, U., 2002. Imidacloprid. En: Pesticide residues in food 2002. Evaluations: Part I – Residues V, Roma, 175/1, 687-1006. Acceso: <http://www.fao.org/3/cb2682en/cb2682en.pdf>
- Belver, C., Bedia, J., Gómez-Avilés, A., Peñas-Garzón, M., Rodríguez, J.J., 2019. Chapter 22 - Semiconductor photocatalysis for water purification. En: Thomas, S., Pasquini, D., Leu, S.Y., Gopakumar, D.A. (Eds.), *Nanoscale materials in water purification: Micro and Nano Technologies*. Elsevier, Netherlands. pp. 581-651. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00028-8>
- BOE, 2002. Ley 43/2002, de 20 de noviembre, de sanidad vegetal. Jefatura del Estado «BOE» núm. 279, de 21 de noviembre de 2002. Acceso: <https://www.boe.es/buscar/pdf/2002/BOE-A-2002-22649-consolidado.pdf>
- Boesten, J.J.T.I., Aden, K., Beigel, C.Y., 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 (Brussels, Belgium).
- Børgesen, C.D., Fomsgaard, I.S., Plauborg, F., Schelde, K., Spliid, N.H., 2015. Fate of pesticides in agricultural soils. En: DCA - Nationalt center for fødevarer og jordbrug, DCA rapport 062, Danish Centre for Food and Agriculture, Tjele, Denmark.

- Borsuah, J.F., Messer, T.L., Snow, D.D., Comfort, S.D., Mittelstet, A.R., 2020. Literature review: Global neonicotinoid insecticide occurrence in aquatic environments. *Water* 12, 3388. <https://doi.org/10.3390/w12123388>
- Braslavsky, S.E., 2007. Glossary of terms used in photochemistry 3<sup>rd</sup> Edition (IUPAC Recommendations 2006). *Pure and Applied Chemistry* 79, 293-465. <https://doi.org/10.1351/pac200779030293>
- Burrows, H.D., Canle, M., Santaballa, J.A., Steenken, S., 2002. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 67, 71-108. [https://doi.org/10.1016/s1011-1344\(02\)00277-4](https://doi.org/10.1016/s1011-1344(02)00277-4)
- Byrne, C., Subramanian, G., Pillai, S.C., 2018. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, 3531-3555. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.080>
- Candal, R.J., Bilmes, S.A., Blesa, M.A., 2001. Capítulo 4 - Semiconductores con actividad fotocatalítica. En: Blesa, M. (Ed.), Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Red Iberoamericana CYTED, La Plata, Argentina. pp. 79-101.
- Chandiran, A.K., Abdi-Jalebi, M., Nazeerruddin, M.K., Grätzel, M., 2014. Analysis of electron transfer properties of ZnO and TiO<sub>2</sub> photoanodes for dye-sensitized solar cells. *ACS Nano* 8, 2261–2268. <https://doi.org/10.1021/nm405535j>
- CE, 2006. Directive 2006/118/EC of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration. Official Journal of the European Union. L 372, 19-31. Acceso: <http://data.europa.eu/eli/dir/2006/118/oj>
- CE, 2009a. Directive 2009/128/EC of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 establishing a framework for Community action to achieve the sustainable use of pesticides. Official Journal of the European Union, L 309, 71-86. Acceso: <http://data.europa.eu/eli/dir/2009/128/oj>
- CE, 2009b. Reglamento (CE) N° 1107/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de octubre de 2009 relativo a la comercialización de productos fitosanitarios y por el que se derogan las Directivas 79/117/CEE y 91/414/CEE del Consejo (L 309/1). Acceso: <http://data.europa.eu/eli/reg/2009/1107/oj>

- CE, 2011. Reglamento de ejecución (UE) N° 540/2011 de la Comisión de 25 de mayo de 2011 por el que se aplica el Reglamento (CE) N° 1107/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo en lo que respecta a la lista de sustancias activas autorizadas (L 153/1). Acceso: [http://data.europa.eu/eli/reg\\_impl/2011/540/oj](http://data.europa.eu/eli/reg_impl/2011/540/oj)
- CE, 2013a. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. Official Journal of the European Union. L 226, 1-17. Acceso: <http://data.europa.eu/eli/dir/2013/39/oj>
- CE, 2013b. Reglamento de ejecución (UE) N° 1199/2013 de la Comisión de 25 de noviembre de 2013 por el que se aprueba la sustancia activa clorantraniliprol, con arreglo al Reglamento (CE) N° 1107/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo a la comercialización de productos fitosanitarios, y se modifica el anexo del Reglamento de Ejecución (UE) N° 540/2011 de la Comisión (L 315/69). Acceso: [http://data.europa.eu/eli/reg\\_impl/2013/1199/oj](http://data.europa.eu/eli/reg_impl/2013/1199/oj)
- CE, 2018a. Reglamento de Ejecución (UE) 2018/783 de la Comisión de 29 de mayo de 2018 por el que se modifica el Reglamento de Ejecución (UE) N° 540/2011 en lo que respecta a las condiciones de aprobación de la sustancia activa imidacloprid (L 132/31). Acceso: [http://data.europa.eu/eli/reg\\_impl/2018/783/oj](http://data.europa.eu/eli/reg_impl/2018/783/oj)
- CE, 2018b. Reglamento de Ejecución (UE) 2018/785 de la Comisión de 29 de mayo de 2018 por el que se modifica el Reglamento de Ejecución (UE) N° 540/2011 en lo que respecta a las condiciones de aprobación de la sustancia activa tiametoxam (L 132/40). Acceso: [http://data.europa.eu/eli/reg\\_impl/2018/785/oj](http://data.europa.eu/eli/reg_impl/2018/785/oj)
- CE, 2020a. Regulation (EU) 2020/741 of the European Parliament and of the Council of 25 May 2020 on minimum requirements for water reuse. Official Journal of the European Union. L 177, 32-55. Acceso: <http://data.europa.eu/eli/reg/2020/741/oj>
- CE, 2020b. Reglamento de Ejecución (UE) 2020/2007 de la Comisión de 8 de diciembre de 2020 por el que se modifica el Reglamento de Ejecución (EU) N° 540/2011 en lo que respecta a la prórroga de los períodos de aprobación de las sustancias activas (...) clorantraniliprol (...) (L 414/10). Acceso: [http://data.europa.eu/eli/reg\\_impl/2020/2007/oj](http://data.europa.eu/eli/reg_impl/2020/2007/oj)
- CE, 2020c. Guidance Document on Pesticide Analytical Methods for Risk Assessment and Post-approval Control and Monitoring Purposes (SANTE/2020/12830).

- Acceso: [https://ec.europa.eu/food/system/files/2021-03/pesticides\\_ppp\\_app\\_proc\\_guide\\_res\\_mrl-guidelines-2020-12830.pdf](https://ec.europa.eu/food/system/files/2021-03/pesticides_ppp_app_proc_guide_res_mrl-guidelines-2020-12830.pdf)
- CE, 2020d. Commission regulation (EU) 2020/1565 of 27 October 2020 amending Annexes II, III and IV to Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council as regards maximum residue levels for 1,4-diaminobutane, 1-methylcyclopropene, ammonium acetate, bifenazate, chlorantraniliprole, chlormequat, cyprodinil, limestone, mandipropamid, pepper, pyridaben, repellants: blood meal, seaweed extracts and trimethylamine hydrochloride in or on certain products. OJ. L 385, 3-29. Acceso: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32020R1565>
- CE, 2021. Reglamento de Ejecución (UE) 2021/566 de la Comisión de 30 de marzo de 2021 por el que se modifica el Reglamento de Ejecución (UE) N° 540/2011 en lo relativo a la prórroga de los períodos de aprobación de las sustancias activas (...) pirimicarb (...) (L 118/1). Acceso: [http://data.europa.eu/eli/reg\\_impl/2021/566/oj](http://data.europa.eu/eli/reg_impl/2021/566/oj)
- Chapman, H.D., Pratt, P.F., 1961. Methods of analysis for soils, plant and waters. University of California, Division of Agriculture Publications, Berkeley, California.
- Chatterjee, D., Dasgupta, S., 2005. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 6, 186-205. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2005.09.001>
- Chen, S., Liu, Y., 2007. Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Chemosphere* 67, 1010-1017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.054>
- Chen, J.Q., Wang, D., Zhu, M.X., Gao, C.J., 2007. Photocatalytic degradation of dimethoate using nanosized TiO<sub>2</sub> powder. *Desalination* 207, 87-94. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.06.012>
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Research* 44, 2997-3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- Coleman, J., Blake-Kalff, M., Davies, E., 1997. Detoxification of xenobiotics by plants: chemical modification and vacuolar compartmentation. *Trends in Plant Science* 2, 144-151. [https://doi.org/10.1016/S1360-1385\(97\)01019-4](https://doi.org/10.1016/S1360-1385(97)01019-4)

- 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. *Separation and Purification Technology* 58, 91-98. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.016>
- Delcour, I., Spanoghe, P., Uyttendaele, M., 2015. Literature review: Impact of climate change on pesticide use. *Food Research International* 68, 7-15. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.09.030>
- Devipriya, S., Yesodharan, S., 2005. Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 86, 309-348. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.07.013>
- Dimitroula, H., Daskalaki, V.M., Frontistis, Z., Kondarides, D.I., Panagiotopoulou, P., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D., 2012. Solar photocatalysis for the abatement of emerging micro-contaminants in wastewater: synthesis, characterization and testing of various TiO<sub>2</sub> samples. *Applied Catalysis B: Environmental* 117-118, 283-291. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.01.024>
- Domene, M.A., Segura, M., 2014. Parámetros de calidad interna de hortalizas y frutas en la industria agroalimentaria. Fichas de transferencia Cajamar ADN-Agro. 005, pp. 1-18.
- Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Fan, C., Zhang, C., He, X., He, Y., 2015. An overview on limitations of TiO<sub>2</sub>-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Research* 79, 128-146. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>
- EFSA (European Food Safety Authority), 2015. Technical report on the open call for new scientific information as regards the risk to bees from the use of the three neonicotinoid pesticide active substances clothianidin, imidacloprid and thiamethoxam applied as seed treatments and granules in the EU. EFSA supporting publication: EN-903. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5178>
- 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. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59, 7277-7285. <http://dx.doi.org/10.1021/jf200573g>

- FAO, 2000. Assessing soil contamination. A reference manual. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome. Acceso (10 de Noviembre de 2020): <http://www.fao.org/3/X2570E/X2570E06.htm>
- FAO-OMS, 2014. The international code of conduct on pesticide management. World Health Organization and Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome. Acceso: [http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests\\_Pesticides/Code/CODE\\_2014Sep\\_ENG.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Code/CODE_2014Sep_ENG.pdf)
- FAOSTAT, 2021. Pesticide use. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Acceso (17 de Noviembre de 2021). <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP>
- Feng, D., Soric, A., Boutin, O., 2020. Treatment technologies and degradation pathways of glyphosate: A critical review. *Science of the Total Environment* 742, 140559. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140559>
- Fenoll, J., Ruiz, E., Hellín, P., Lacasa, A., Flores, P., 2009. Dissipation rates of insecticides and fungicides in peppers grown in greenhouse and under cold storage conditions. *Food Chemistry* 113, 727-732. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.08.007>
- Fenoll, J., Ruiz, E., Flores, P., Hellín, P., Navarro, S., 2010a. Leaching potential of several insecticides and fungicides through disturbed clay-loam soil columns. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 90, 276-285. <https://doi.org/10.1080/03067310902962544>
- Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, C.M., Flores, P., 2010b. Multiresidue Analysis of Pesticides in Vegetables and Citrus Fruits by LC–MS–MS. *Chromatographia* 72, 857–866. <https://doi.org/10.1365/s10337-010-1758-8>
- Fenoll, J., Ruiz, E., Hellín, P., Flores, P., Navarro, S., 2011a. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyprodinil and fludioxonil on leaching water under solar irradiation. *Chemosphere* 85, 1262-1268. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.022>
- Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, C.M., Flores, P., Navarro, S., 2011b. 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., Hellín, P., Martínez, C.M., Flores, P., 2011c. Rate of loss of insecticides during soil solarization and soil biosolarization. *Journal of Hazardous Materials* 185, 634-638. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.065>
- Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, C.M., Flores, P., Navarro, S., 2012a. Semiconductorsensitized photodegradation of s-triazine and chloroacetanilide herbicides in leaching water using TiO<sub>2</sub> and ZnO as catalyst under natural sunlight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 238, 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.04.017>.
- Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, C.M., Flores, P., Navarro, S., 2012b. Semiconductor oxides sensitized photodegradation of fenamiphos in leaching water under natural sunlight, *Applied Catalysis B: Environmental* 115–116, 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.023>
- Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, C.M., Flores, P., Navarro, S., 2012c. High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for quantifying phenylurea herbicides and their main metabolites in amended and unamended soils. *Journal of Chromatography A* 1257, 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.08.014>
- Fenoll, J., Hellín, P., Flores, P., Martínez, C.M., Navarro, S., 2013. Degradation intermediates and reaction pathway of carbofuran in leaching water using TiO<sub>2</sub> and ZnO as photocatalyst under natural sunlight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 251, 33-40. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.10.012>
- Fenoll, J., Vela, N., Garrido, I., Pérez-Lucas, G., Navarro, S., 2014. Abatement of spinosad and indoxacarb residues in pure water by photocatalytic treatment using binary and ternary oxides of Zn and Ti. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 12143–12153. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2930-8>
- Fenoll, J., Garrido, I., Hellín, P., Flores, P., Vela, N., Navarro, S., 2015a. Use of different organic wastes as strategy to mitigate the leaching potential of phenylurea herbicides through the soil. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 4336-4349. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3652-7>
- Fenoll, J., Garrido, I., Hellín, P., Flores, P., Vela, N., Navarro, S., 2015b. Photocatalytic oxidation of pirimicarb in aqueous slurries containing binary and ternary oxides

- of zinc and titanium. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 298, 24-32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.10.014>
- Fenoll, J., Garrido, I., Cava, J., Hellín, P., Flores, P., Navarro, S., 2015c. Photometabolic pathways of chlorantraniliprole in aqueous slurries containing binary and ternary oxides of Zn and Ti. *Chemical Engineering Journal* 264, 720-727. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.015>
- Fenoll, J., Garrido, I., Hellín, P., Flores, P., Navarro, S., 2015d. Photodegradation of neonicotinoid insecticides in water by semiconductor oxides. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 15055-15066. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4721-2>
- 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. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 328, 189-197. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.06.003>
- Fenoll, J., Garrido, I., Flores, P., Hellín, P., Vela, N., Navarro, G., García-García, J., Navarro, S., 2019. Implementation of a new modular facility to detoxify agro-wastewater polluted with neonicotinoid insecticides in farms by solar photocatalysis. *Energy* 175, 722-729. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.03.118>
- Fepex, 2020. Exportación/importación españolas de frutas y hortalizas. Federación Española de Asociaciones de Productores Exportadores de Frutas, Hortalizas, Flores y Plantas vivas. Acceso (26 de Noviembre de 2021): <https://www.fepex.es/inicio.aspx>
- Flores, P., Hellín, P., Lacasa, A., López, A., Fenoll, J., 2009. Pepper mineral composition and sensory attributes as affected by agricultural management. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 89, 2364-2371. <https://doi.org/10.1002/jsfa.3728>
- Ford, K.A., Casida, J.E., 2008. Comparative metabolism and pharmacokinetics of seven neonicotinoid insecticides in spinach. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56, 10168-75. <https://doi.org/10.1021/jf8020909>
- García, J., 2020. Estructura de costes de las orientaciones productivas agrícolas de la Región de Murcia: horticultura al aire libre y bajo invernadero. Compobell, S.L., MU 466-2020.



- Garrido, I., Vela, N., Fenoll, J., Navarro, G., Pérez-Lucas, G., Navarro, S., 2015. Testing of leachability and persistence of sixteen pesticides in three agricultural soils of a semiarid Mediterranean region. *Spanish Journal of Agricultural Research* 13, 1104. <http://dx.doi.org/10.5424/sjar/2015134-8339>
- Garrido, I., Pastor-Belda, M., Campillo, N., Viñas, P., Yáñez, M.J., Vela, N., Navarro, S., Fenoll, J., 2019. Photooxidation of insecticide residues by ZnO and TiO<sub>2</sub> coated magnetic nanoparticles under natural sunlight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 372, 245-253. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.12.027>
- Garrido, I., Fenoll, J., Flores, P., Hellín, P., Pérez-Lucas, G., Navarro, S., 2020a. Solar photocatalysis as strategy for on-site reclamation of agro-wastewater polluted with pesticide residues on farms using a modular facility. *Environmental Science and Pollution Research* 28, 23647–23656. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10631-4>
- Garrido, I., Flores, P., Hellín, P., Vela, N., Navarro, S., Fenoll, J., 2020b. Solar reclamation of agro-wastewater polluted with eight pesticides by heterogeneous photocatalysis using a modular facility. A case study. *Chemosphere* 249, 126156. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126156>
- Garrido-Cardenas, J. A., Esteban-García, B., Agüera, A., Sánchez-Pérez, J.A., Manzano-Agugliaro, F., 2020. Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 17, 170. <https://doi.org/10.3390/ijerph17010170>
- Gavrilescu, M., 2005. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. *Engineering in Life Sciences* 6, 497-526. <https://doi.org/10.1002/elsc.200520098>
- Giménez, J., Esplugas, S., Malato, S., Peral, J., 2019. Chapter 8 - Economic assessment and possible industrial application of a (photo) catalytic process: A case study. En: Marci, G., Palmisano, L. (Eds.). *Heterogeneous Photocatalysis: Relationships with Heterogeneous Catalysis and Perspectives*. Elsevier, Netherlands, pp. 235-267. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64015-4.00008-0>
- Gupta, S., Gajbhiye, V.T., Gupta, R.K., 2008. Soil dissipation and leaching behavior of a neonicotinoid insecticide thiamethoxam. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 80, 431-437. <https://doi.org/10.1007/s00128-008-9420-y>

- Gurdak, J.J., 2014. Groundwater vulnerability. En: Eslamian, S. (Ed.), Handbook of engineering hydrology: environmental hydrology and water management. Routledge, Boca Raton, CRC Press. <https://www.routledgehandbooks.com/doi/10.1201/b16766-9>
- Gustafson, D., 1989. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry* 8, 339-357. <https://doi.org/10.1002/etc.5620080411>
- Haghsheno, R., Mohebbi, A., Hashemipour, H., Sarrafi, A., 2009. Study of kinetic and fixed bed operation of removal of sulfate anions from an industrial wastewater by an anion exchange resin. *Journal of Hazardous Materials* 166, 961-966. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.009>
- Halladja, S., Amine-Khodja, A., ter Halle, A., Boulkamh, A., Richard, C., 2007. Photolysis of fluometuron in the presence of natural water constituents. *Chemosphere* 69, 1647-1654. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.035>
- Hamilton, D., 2011. Thiamethoxam. En: Pesticide residues in food 2010. Evaluations: Part I – Residues, Roma, 206, 1787-2022. Acceso: <http://www.fao.org/3/cb2752en/CB2752EN.pdf>
- Han, J., Qiu, W., Gao, W., 2010. Potential dissolution and photo-dissolution of ZnO thin films. *Journal of Hazardous Materials* 178, 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.050>
- Han, F., Gao, T., Zhu, Y., Gaskell, K.J., Wang, C., 2015. A battery made from a single material. *Advanced Materials* 27, 3473-3483. <https://doi.org/10.1002/adma.201500180>
- Haque, M.M., Muneer, M., 2003. Heterogeneous photocatalysed degradation of an herbicide derivative, isoproturon in aqueous suspension of titanium dioxide. *Journal of Environmental Management* 69, 169-176. [https://doi.org/10.1016/S0301-4797\(03\)00143-9](https://doi.org/10.1016/S0301-4797(03)00143-9)
- Haque, M.M., Muneer, M., Bahnemann, D.W., 2006. Semiconductor-mediated photocatalyzed degradation of a herbicide derivative, chlortoluron, in aqueous suspensions. *Environmental Science & Technology* 40, 4765-4770. <https://doi.org/10.1021/es060051h>

- He, Y., Sutton, N.B., Rijnaarts, H.H.H., Langenhoff, A.A.M., 2016. Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO<sub>2</sub> photocatalysis under simulated solar irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* 182, 132-141. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.015>
- Herrmann, J.M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 53, 115–129. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8)
- Herrmann, J.M., 2005. Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. *Topics in Catalysis* 34, 49-65. <https://doi.org/10.1007/s11244-005-3788-2>
- Herrmann, J.M., 2010. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental* 99, 461–468. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.012>
- 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. *Catalysis Today* 101, 203-210. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.004>
- Hoagland, D.R., Arnon, D.I., 1950. The water-culture method for growing plants without soil. California Agricultural Experiment Station, Circular 347, 1–32.
- Huang, X., Meng, L., Du, M., Li, Y., 2016. TiO<sub>2</sub> nanorods: hydrothermal fabrication and photocatalytic activities. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27, 7222-7226. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4687-y>
- 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* N° 106. FAO. Roma (Italia).
- Jeschke, P., 2016. Progress of modern agricultural chemistry and future prospects. *Pest Management Science* 72, 433-455. <http://dx.doi.org/10.1002/ps.4190>
- Kaur, R., Kaur, H., 2021. Solar driven photocatalysis - an efficient method for removal of pesticides from water and wastewater. *Biointerface Research in Applied Chemistry* 11, 9071-9084. <http://dx.doi.org/10.33263/BRIAC112.90719084>
- Kitsiou, V., Filippidis, N., Mantzavinos, D., Pouios, I., 2009. Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in

- aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental* 86, 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.018>
- 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. *Applied Catalysis B: Environmental* 244, 983-995. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.012>
- Kondrakov, A.O., Ignatev, A.N., Lunin, V.V., Frimmel, F.H., Bräse, S., Horn, H., 2016. Roles of water and dissolved oxygen in photocatalytic generation of free OH radicals in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions: an isotope labeling study. *Applied Catalysis B: Environmental* 182, 424-430. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.038>
- 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. *Applied Catalysis B: Environmental* 42, 319-335. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00266-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00266-7)
- Korake, P.V., Dhabbe, R.S., Kadam, A.N., Gaikwad, Y.B., Garadkar, K.M., 2014. Highly active lanthanum doped ZnO nanorods for photodegradation of metasytox. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 130, 11-19. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2013.10.012>
- Kosmulski, M., 2018. The pH dependent surface charging and points of zero charge. VII. Update. *Advances in Colloid and Interface Science* 251, 115-138. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.10.005>
- 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>
- Labite, H., Holden, N.M., Richards, K.G., Kramers, G., Premrov, A., Coxon, C.E., Cummins, E., 2013. Comparison of pesticide leaching potential to groundwater under EU FOCUS and site specific conditions. *Science of the Total Environment* 463-464, 432-441. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.050>
- 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. *Environment International* 75, 33-51. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>
- Lado 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. *Chemical Engineering Journal* 363, 155–173. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.080>
- 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. *Environmental Modelling & Software* 109, 342-352. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2018.08.007>
- Lapworth, D.J., Baran, N., Stuart, M.E., Ward, R.S., 2012. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution* 163, 287-303. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>
- 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 Research* 88, 428-448. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>
- Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D.J., Green, A., 2016. An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 22, 1050-1064. Acceso (28 de Mayo de 2020): <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>
- Liqing, Z., Guoguang, L., Dezhi, S., Kun, Y., 2006. Hydrolysis of thiamethoxam. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 76, 942-949. <https://doi.org/10.1007/s00128-006-1009-8>
- Lindahl, A.M.L., Bockstaller, C., 2012. An indicator of pesticide leaching risk to groundwater. *Ecological Indicators* 23, 95-108. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2012.03.014>
- Linde, C.D., 1994. Physico-chemicals properties and environmental fate of pesticides. Environmental Hazards Assessment Program. State of California, Environmental Protection Agency, Dept. of Pesticide Regulation, Environmental Monitoring and Pest Management Branch, USA.

- Litter, M.I., 1999. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental* 23, 89-114. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00069-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00069-7)
- Liu, Z., Dai, Y., Huang, G., Gu, Y., Ni, J., Wei, H., Yuan, S., 2011. Soil microbial degradation of neonicotinoid insecticides imidacloprid, acetamiprid, thiacloprid and imidaclothiz and its effect on the persistence of bioefficacy against horsebean aphid *Aphis craccivora* Koch after soil application. *Pest Management Science* 67, 1245–1252. <https://doi.org/10.1002/ps.2174>
- Liu, B., Zhao, X., Terashima, C., Fujishima, A., Nakata, K., 2014 Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, 8751-8760. <https://doi.org/10.1039/C3CP55317E>
- Liu, T., Li, T., Zhang, L., Li, H., Liu, S., Yang, S., An, Q., Pan, C., Zou, N., 2021. Exogenous salicylic acid alleviates the accumulation of pesticides and mitigates pesticide-induced oxidative stress in cucumber plants (*Cucumis sativus* L.). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 208, 111654. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111654>
- López, A., Fenoll, J., Hellín, P., Flores, P., 2013. Physical characteristics and mineral composition of two pepper cultivars under organic, conventional and soilless cultivation, *Scientia Horticulturae* 150, 259-266. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2012.11.020>
- López, A., García-Alonso, J., Fenoll, J., Hellín, P., Flores, P., 2014. Chemical composition and antioxidant capacity of lettuce: Comparative study of regular-sized (Romaine) and baby-sized (Little Gem and Mini Romaine) types. *Journal of Food Composition and Analysis* 33, 39-48. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2013.10.001>
- MacLachlan, D., 2008. Chlorantraniliprole. En: Pesticide residues in food 2008. Evaluations: Part I – Residues, Roma, 194, 353-546 Acceso: <http://www.fao.org/3/cb2749en/CB2749EN.pdf>
- Mahalakshmi, M., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V., 2007. Photocatalytic degradation of carbofuran using semiconductor oxides. *Journal of Hazardous Materials* 143, 240-245. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.008>

- Mahapatra, K., De, S., Banerjee, S., Roy, S., 2019. Pesticide mediated oxidative stress induces genotoxicity and disrupts chromatin structure in fenugreek (*Trigonella foenum - graecum* L.) seedlings. *Journal of Hazardous Materials* 369, 362-374. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.056>
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today* 147, 1-59. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>
- Malato, S., Maldonado, M., Fernández-Ibáñez, P., Oller, I., Polo, I., Sánchez-Moreno, R., 2016. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. *Materials Science in Semiconductor Processing* 42, 15-23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.017>
- MAPA, 2020a. Estadísticas agrarias: Superficies y producciones anuales de cultivos de acuerdo con el Reglamento (CE) 543/2009. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Acceso (25 de Noviembre de 2021): <https://www.mapa.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/agricultura/superficies-producciones-anuales-cultivos/>
- MAPA, 2020b. Exportación de vegetales y productos vegetales. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Acceso (25 de Noviembre de 2021): <https://www.mapa.gob.es/es/agricultura/temas/comercio-exterior-vegetal/exportaciones.aspx>
- Márquez Brazón, E., Piccirillo, C., Moreira, I.S., Castro, P.M.L., 2016. Photodegradation of pharmaceutical persistent pollutants using hydroxyapatite-based materials. *Journal of Environmental Management* 182, 486-495. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.005>
- 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>
- McGuire, R.G., 1992. Reporting of objective color measurements. *HortScience* 27, 1254-1255. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI.27.12.1254>
- Miklos, D.B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K.G., Drewes, J.E., Hübner, U., 2018. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment -

- A critical review. *Water Research* 139, 118-131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>
- 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). A model approach to assess the long-term trends of indirect photochemistry in lake water. The case of Lake Maggiore (NW Italy). *Science of the Total Environment* 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. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 8, 2265–2303. <https://doi.org/10.3390/ijerph8062265>
- Monneret, C., 2017. What is an endocrine disruptor? *Comptes Rendus Biologies* 340, 403-405. <http://dx.doi.org/10.1016/j.crv.2017.07.004>
- 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. En: Mostofa, K., Yoshioka, T., Mottaleb, A., Vione, D. (Eds.), *Photobiogeochemistry of organic matter. Environmental Science and Engineering*, Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 1-37. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-32223-5\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-32223-5_1)
- Mouvet C., 2007. Chapter 9.2 - Pesticides in european groundwaters: biogeochemical processes, contamination status and results from a case study. En: Quevauviller, P. (Ed.), *Groundwater Science and Policy: An International Overview*. RSC Publishing, Cambridge, pp. 545-583. <https://doi.org/10.1039/9781847558039-00545>
- Navarro, S., Vela, N., Navarro, G., 2007. An overview on the environmental behaviour of pesticide residues in soils. *Spanish Journal of Agricultural Research* 5, 357-375. <https://doi.org/10.5424/sjar/2007053-5344>
- Navarro, S., Hernández-Bastida, J., Cazaña, G., Pérez-Lucas, G., Fenoll, J., 2012. Assessment of the leaching potential of twelve substituted phenylurea herbicides in two agricultural soils under laboratory conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60, 5279-5286. <https://doi.org/10.1021/jf301094c>
- Neta, P., Madhavan, V., Zemel, H., Fessenden, R.W., 1977. Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds. *Journal*



- of the American Chemical Society* 99, 163-164.  
<https://doi.org/10.1021/ja00443a030>
- OECD, 2000. Test N° 106. Adsorption-desorption using a batch equilibrium method. Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 3, OECD Publishing, Paris.  
<https://doi.org/10.1787/20745753>
- OECD, 2002. Test N° 307: Aerobic and anaerobic transformation in soil. Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 3, OECD Publishing, Paris.  
<https://doi.org/10.1787/2074577x>
- OECD, 2004. Test N°. 312: Leaching in Soil Columns. Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 3, OECD Publishing, Paris. <https://doi.org/10.1787/2074577x>
- 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. *Applied Catalysis B: Environmental* 194, 169-201.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.003>
- Oller, I., Gernjak, W., Maldonado, M.I., Pérez-Estrada, L.A., Sánchez-Pérez, J.A., Malato, S., 2006. Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale. *Journal of Hazardous Materials* 138, 507-517. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.075>
- Olmez-Hanci, T., Arslan-Alaton, I., 2013. Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol. *Chemical Engineering Journal* 224, 10-16.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.007>
- OMS, 2017. Guidelines for drinking-water quality :fourth edition incorporating first addendum ,fourth edition incorporating first addendum. World Health Organization. Acceso: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/254637>
- Ong, C.B., Ng, L.Y., Mohammad, A.W., 2018. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81, 536-551.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>
- Paranychianakis, N.V., Salgot, M., Snyder, S.A., Angelakis, A.N., 2015. Water reuse in EU states: necessity for uniform criteria to mitigate human and environmental risks. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45, 1409-1468.  
<https://doi.org/10.1080/10643389.2014.955629>

- Pavlis, M., Cummins, E., McDonnell, K., 2010. Groundwater vulnerability assessment of plant protection products: A review. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 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. En: Larramendy, M., 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. *Journal of Environmental Management* 273, 111179. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111179>
- Petala, A., Mantzavinos, D., Frontistis, Z., 2021. Impact of water matrix on the photocatalytic removal of pharmaceuticals by visible light active materials. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 28, e100445. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100445>
- Pirisi, F.M., Cabras, P., Garau, V.L., Melis, M., Secchi, E., 1996. Photodegradation of Pesticides. Photolysis Rates and Half-Life of Pirimicarb and Its Metabolites in Reactions in Water and in Solid Phase. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44, 2417-2422. <https://doi.org/10.1021/jf9501711>
- Quiroz, M.A., Bandala, E.R., Martínez-Huitle, C.A., 2011. Advanced Oxidation Processes (AOPs) for removal of pesticides from aqueous media. En: Stoytcheva, M. (Ed.), *Pesticides: Formulations, effects, fate*. InTechOpen, Mexico, pp. 685-730. <https://doi.org/10.5772/1004>
- Rabindranathan, S., Devipriya, S., Yesodharan, S., 2003. Photocatalytic degradation of phosphamidon on semiconductor oxides. *Journal of Hazardous Materials* 102, 217-229. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00167-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00167-5)
- Ramasubramanian, T., Paramasivam, M., Jayanthi, R., Nirmala, R., 2016. Persistence and dissipation kinetics of chlorantraniliprole 0.4G in the soil of tropical sugarcane ecosystem. *Environmental Monitoring and Assessment* 188, 33. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-5043-z>
- Ramasubramanian, T., 2020. Impact of organic manures on the persistence of imidacloprid in the sandy clay loam soil of tropical sugarcane crop ecosystem.

- Environmental Monitoring and Assessment* 192, 403.  
<https://doi.org/10.1007/s10661-020-08374-3>
- Reddy, P.V.L., Kim, K.H., 2015. A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides. *Journal of Hazardous Materials* 285, 325-335.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.036>
- Ren, M., Drosos, M., Frimmel, F.H., 2018. Inhibitory effect of NOM in photocatalysis process: Explanation and resolution. *Chemical Engineering Journal* 334, 968-975. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.099>
- 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. *Science of the Total Environment* 384, 1-35.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.04.046>
- Riemenschneider, C., Al-Raggad, M., Moeder, M., Seiwert, B., Salameh, E., Reemtsma, T., 2016. Pharmaceuticals, their metabolites, and other polar pollutants in field-grown vegetables irrigated with treated municipal wastewater. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 64, 5784–5792.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b01696>
- Rizzo, L., Selcuk, H., Nikolaou, A.D., Pagano, S.M., Belgiorno, V., 2014. A comparative evaluation of ozonation and heterogeneous photocatalytic oxidation processes for reuse of secondary treated urban wastewater. *Desalination and Water Treatment* 52, 1414-1421. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.787953>
- 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. *Science of the Total Environment* 655, 986-1008.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.265>
- 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 Fe<sup>2+</sup>-activated HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> vs. S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>=</sup> in drinking water. *Applied Catalysis B: Environmental* 248, 62-72. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.018>

- Rodriguez-Narvaez, O.M., Peralta-Hernandez, J.M., Goonetilleke, A., Bandala, E.R., 2017. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal* 323, 361-380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>
- Rubio, J.S., García-Sánchez, F., Flores, P., Navarro, J.M., Martínez, V., 2010. Yield and fruit quality of sweet pepper in response to fertilisation with Ca<sup>2+</sup> and K<sup>+</sup>. *Spanish Journal of Agricultural Research* 8, 170-177. <https://doi.org/10.5424/sjar/2010081-1156>
- Saavedra, G., Corradini, F., Antúnez, A., Felmer, S., Estay, P., Sepúlveda, P., 2017. Manual de producción de Lechuga. Boletín INIA N° 374. Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA), Santiago, Chile. <http://bosques.ciren.cl>
- 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 TiO<sub>2</sub>, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 77, 65–82. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00255-6](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00255-6)
- Salah, N.H., Bouhelassa, M., Bekkouche, S., Boultif, A., 2004. Study of photocatalytic degradation of phenol. *Desalination* 166, 347–354. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.06.089>
- Sánchez, F., 1998. Características de los Formulados Comerciales de Plaguicidas. Influencia sobre los residuos encontrados en los alimentos. En: Valverde, A. (Ed.), Residuos de plaguicidas 96: IV Seminario International sobre Residuos de Plaguicidas, pp. 125-140. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=1039289>
- 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. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 393, 112414. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112414>
- Sornalingam, K., McDonagh, A., Zhou, J.L., Johir, M.A.H., Ahmed, M.B., 2018. Photocatalysis of estrone in water and wastewater: comparison between Au-TiO<sub>2</sub> nanocomposite and TiO<sub>2</sub>, and degradation by-products. *Science of the Total Environment* 610-611, 521-530. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.097>

- Steffens, K., Larsbo, M., Moeys, J., Jarvis, N., Lewan, E., 2013. Predicting pesticide leaching under climate change: Importance of model structure and parameter uncertainty. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 172, 24-34. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2013.03.018>
- Sur, R., Stork, A., 2003. Uptake, translocation and metabolism of imidacloprid in plants. *Bulletin of Insectology* 56, 35-40.
- Tao, Y., Jia, C., Jing, J., Zhao, M., Yu, P., He, M., Chen, L., Zhao, E., 2021. Uptake, Translocation, and Biotransformation of Neonicotinoid Imidaclothiz in Hydroponic Vegetables: Implications for Potential Intake Risks. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 69, 4064-4073. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c07006>
- Tiryaki, O., Temur, C., 2010. The fate of pesticide in the environment. *Journal of Biological & Environmental Sciences* 4, 29-38.
- Tully, F.P., Ravishankara, A.R., Thompson, R.L., Nicovich, J.M., Shah, R.C., Kreutter, N.M., Wine, P.H., 1981. Kinetics of the reactions of hydroxyl radical with benzene and toluene. *The Journal of Physical Chemistry* 85, 2262-2269. <https://doi.org/10.1021/j150615a025>
- Turner, J.A., 2015. The Pesticide Manual. A World Compendium. 17<sup>th</sup> Edition. British Crop Protection Council. London.
- Uyguner-Demirel, C.S., Birben, N.C., Bekbolet, M., 2017. Elucidation of background organic matter matrix effect on photocatalytic treatment of contaminants using TiO<sub>2</sub>: a review. *Catalysis Today* 284, 202-214. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.030>
- Vaya, D., Surolia, P.K., 2020. Semiconductor based photocatalytic degradation of pesticides: An overview. *Environmental Technology & Innovation* 20, 101128. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101128>
- Vela, N., Pérez-Lucas, G., Fenoll, J., Navarro, S., 2017. Recent overview on the abatement of pesticide residues in water by photocatalytic treatment using TiO<sub>2</sub>. En: Janus, M. (Ed.), Applications of titanium dioxide. Intech, Croatia. pp. 147-177. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.68802>
- Vela, N., Calín, M., Yáñez-Gascón, M.J., Garrido, I., Pérez-Lucas, G., Fenoll, J., Navarro, S., 2018. Photocatalytic oxidation of six pesticides listed as endocrine disruptor

- chemicals from wastewater using two different TiO<sub>2</sub> samples at pilot plant scale under sunlight irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 353, 271-278. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.11.040>
- 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. *Science of the Total Environment* 660, 923–930. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.060>
- Velde-Koerts, T., Ossendorp, B.C., Lunn, D., 2006. Pirimicarb. In: Pesticide residues in food 2006. Evaluations: Part I – Residues, Roma, 189/2, 555-718. Acceso: <http://www.fao.org/3/a1127e/a1127e.pdf>
- Vicente, R., Soler, J., Arques, A., Amat, A.M., Frontistis, Z., Xekoukoulotakis, N., Mantzavinos, D., 2014. Comparison of different TiO<sub>2</sub> samples as photocatalyst for the degradation of a mixture of four commercial pesticides. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 89, 1259-1264. <https://doi.org/10.1002/jctb.4382>
- Wacławek, S., Lutze, H.V., Grübel, K., Padil, V.V.T., Černík, M., Dionysiou, D.D., 2017. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering Journal* 330, 44-62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.132>
- Wang, J., Wang, S., 2018. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal* 334, 1502-1517. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.059>
- Wu, R.J., Chena, C.C., Chen, M.H., Lu, C.S., 2009. Titanium dioxide-mediated heterogeneous photocatalytic degradation of terbufos: parameter study and reaction pathways. *Journal of Hazardous Materials* 162, 945-953. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.121>
- 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 TiO<sub>2</sub>, ZnO, fullerene and graphene for water purification. *Dyes and Pigments* 159, 49-71. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.06.002>
- Zhang, W., Jia, B., Wang, Q., Dionysiou, D., 2015. Visible-light sensitization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts via wet chemical N-doping for the degradation of dissolved organic

compounds in wastewater treatment: a review. *Journal of Nanoparticle Research* 17, 1-12. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3026-1>





**ANEXO**

---



**ANEXO I: Plaguicidas estudiados**

*Clorantraniliprol* (CLO) pertenece a la familia de las diamidas antranílicas. Tiene actividad larvicida. Los insectos lo captan, principalmente, a través de la ingestión, aunque también tiene cierto efecto por contacto. Actúa atacando el receptor de rianodina, liberando calcio de las reservas internas de una forma descontrolada e interrumpiendo el equilibrio del mismo. Los insectos dejan de alimentarse, se agotan sus reservas, sufren parálisis muscular y, finalmente, la muerte. Se emplea para controlar una amplia variedad de plagas de insectos en frutales, cultivos hortícolas, vid, patata, maíz y césped.

*Imidacloprid* (IMI) y *tiametoxam* (TIA) pertenecen al grupo de los neonicotinoides. Son insecticidas sistémicos por contacto y con acción estomacal. Actúan como agonistas sobre el receptor nicotínico de la acetilcolina del sistema nervioso central, estimulando las membranas post-sinápticas y paralizando la conducción nerviosa. Así, los insectos muestran síntomas de envenenamiento y una posterior parálisis, hasta la muerte. Ambos son rápidamente absorbidos por la planta y transportados acropetalmente en el xilema. Su uso es eficaz en el tratamiento de semillas y en diversos cultivos frutales, hortícolas, ornamentales, entre otros. Son de amplio espectro y, por ello, tienen ciertas restricciones europeas para su aplicación en cultivos en floración, ya que es altamente tóxico para las aves y las abejas. Se utilizan para controlar los insectos del suelo y, también, como tratamiento de pulgas para mascotas domésticas.

*Pirimicarb* (PIR) es un carbamato selectivo, sistémico con contacto, acción estomacal y respiratoria. Interfiere en la transmisión de los impulsos nerviosos por inhibición de la colinesterasa. Es absorbido por las raíces y translocado, a través del

xilema, hasta las hojas de forma no extensa. Se emplea para el control de pulgones en una amplia gama de cultivos. Se utiliza en cultivos y plantaciones de cereales de invierno, frutales, hortícolas y ornamentales, entre otros.

**Tabla A.1.** Principales propiedades físico-químicas de los insecticidas estudiados (Lewis et al., 2016).

<b>Formulación comercial</b>	<b>Materia activa</b>	<b>Pm</b>	<b>log K<sub>ow</sub></b>	<b>PV</b>	<b>S<sub>A</sub></b>	<b>pK<sub>a</sub></b>
Rynaxypyr® 30 %	Clorantraniliprol	483,1	2,9	6,3 x 10 <sup>-9</sup>	0,88	10.88
Couraze® 20 %	Imidacloprid	255,7	0,6	4,0 x 10 <sup>-7</sup>	610	No disociación
Aphox® 50 %	Pirimicarb	238,4	1,7	4,3 x 10 <sup>-1</sup>	3100	4.54
Actara® 25 WG	Tiametoxam	291,7	-0,1	6,6x10 <sup>-6</sup>	4100	No disociación

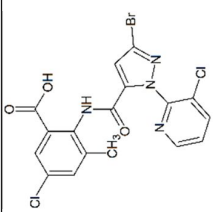
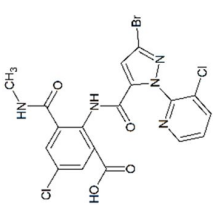
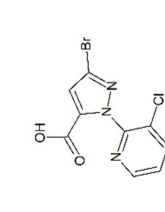
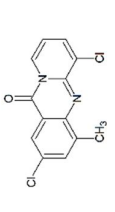
Pm: peso molecular (g mol<sup>-1</sup>); log K<sub>OC</sub>: coeficiente de reparto octanol-agua medido a pH 7 y 20 °C; PV: presión de vapor a 20 °C (mPa); S<sub>A</sub>: solubilidad en agua a 20 °C (mg L<sup>-1</sup>); pK<sub>a</sub>: constante de disociación a 25 °C.

**Tabla A.2.** Condiciones analíticas de los compuestos estudiados y sus productos intermedios de transformación por HPLC/MS-QqQ (FenoII et al., 2015bcd).

Compuesto	Estructura química	Fórmula molecular	t <sub>R</sub>	MRM <sub>1</sub>	VF <sub>1</sub>	EC <sub>1</sub>	MRM <sub>2</sub>	VF <sub>2</sub>	EC <sub>2</sub>
<b>CLO</b> , cloraniliprod (3-bromo-1-(3-chloro-2-pyridinyl)-N-[4-chloro-2-methyl-6-[(methylamino)carbonyl]phenyl]-1H-pyrazole-5-carboxamide)		C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> BrCl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	23,5	484→453	100	10	484→286	100	10
<b>CLO-1</b> (3-bromo-N-[4-chloro-2-(hydroxymethyl)-6-[(methylamino)carbonyl]phenyl]-1-(3-chloro-2-pyridinyl)-1H-pyrazole-5-carboxamide)		C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> BrCl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	21,1	500→469	100	10	500→286	100	5
<b>CLO-2</b> (3-bromo-N-[4-chloro-2-(hydroxymethyl)-6-[[[(hydroxymethyl)amino]carbonyl]phenyl]-1-(3-chloro-2-pyridinyl)-1H-pyrazole-5-carboxamide)		C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> BrCl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	22,5	516→453	100	10	516→286	100	20
<b>CLO-3</b> (N-[2-(aminocarbonyl)-4-chloro-6-methylphenyl]-3-bromo-1-(3-chloro-2-pyridinyl)-1H-pyrazole-5-carboxamide)		C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> BrCl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	22,3	470→453	100	5	470→286	100	5

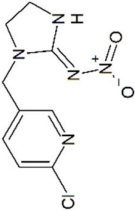
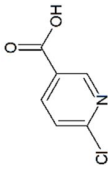
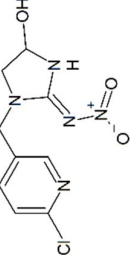
t<sub>R</sub>: tiempo de retención (min); MRM: transición (m/z); VF: volaite de fragmentación (V); EC: energía de colisión (V).

**Tabla A.2 (continúa).** Condiciones analíticas de los compuestos estudiados y sus productos intermedios de transformación por HPLC/MS-QqQ (Fenoll et al., 2015bcd).

Compuesto	Estructura química	Fórmula molecular	t <sub>R</sub>	MRM <sub>1</sub>	VF <sub>1</sub>	EC <sub>1</sub>	MRM <sub>2</sub>	VF <sub>2</sub>	EC <sub>2</sub>
<b>CLO-4</b> (2-[[[3-bromo-1-(3-cloro-2-pyridinyl)-1H-pyrazol-5-yl]carbonyl]amino]-5-cloro-3-metilbenzoic acid)		C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> BrCl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	24,4	471→436	100	10	471→286	100	5
<b>CLO-5</b> (2-[[[3-bromo-1-(3-cloro-2-pyridinyl)-1H-pyrazol-5-yl]carbonyl]amino]-5-cloro-3-[(metilamino)carbonyl]benzoic acid)		C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> BrCl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	19,5	514→286	100	10	514→483	100	10
<b>CLO-6</b> (3-bromo-1-(3-cloro-2-pyridinyl)-1H-pyrazole-5-carboxylic acid)		C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> BrClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	17,8	304→286	100	10	304→260	100	10
<b>CLO-7</b> (2,6-dicloro-4-metil-11H-pirido[2,1-b]quinazolin-11-one)		C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O	30,3	279→244	100	30	279→209	110	40

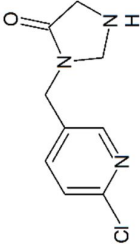
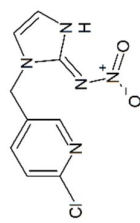
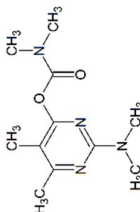
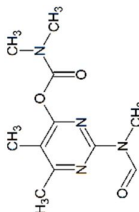
t<sub>R</sub>: tiempo de retención (min); MRM: transición (*m/z*); VF: voltaje de fragmentación (V); EC: energía de colisión (V).

**Tabla A.2 (continúa).** Condiciones analíticas de los compuestos estudiados y sus productos intermedios de transformación por HPLC/MS-QqQ (Fenoll et al., 2015bcd).

Compuesto	Estructura química	Fórmula molecular	$t_R$	MRM <sub>1</sub>	VF <sub>1</sub>	EC <sub>1</sub>	MRM <sub>2</sub>	VF <sub>2</sub>	EC <sub>2</sub>
<b>IMI, imidacloprid</b> ([1-[(6-chloropyridin-3-yl)methyl]-4,5-dihydroimidazol-2-yl]amino]-hydroxy-oxoazanium)		C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	15,6	256→209	120	10	256→175	120	10
<b>IMI-1, ácido 6-cloronicotínico</b> (6-chloropyridine-3-carboxylic acid)		C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ClNO <sub>2</sub>	14,7	158→122	120	20	158→78	120	20
<b>IMI-2, imidacloprid hidroxido</b> (N-[1-[(6-chloropyridin-3-yl)methyl]-5-hydroxy-4,5-dihydroimidazol-2-yl]nitramide)		C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	13,8	272→191	120	10	272→225	120	10

$t_R$ : tiempo de retención (min); MRM: transición ( $m/z$ ); VF: voltaje de fragmentación (V); EC: energía de colisión (V).

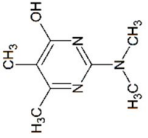
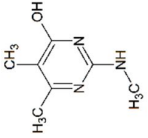
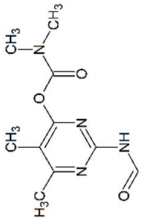
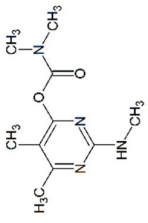
**Tabla A.2 (continúa).** Condiciones analíticas de los compuestos estudiados y sus productos intermedios de transformación por HPLC/MS-QqQ (Fenoll et al., 2015bcd).

Compuesto	Estructura química	Fórmula molecular	t <sub>R</sub>	MRM <sub>1</sub>	VF <sub>1</sub>	EC <sub>1</sub>	MRM <sub>2</sub>	VF <sub>2</sub>	EC <sub>2</sub>
<b>IMI-3, imidacloprid urea</b> (1-[6-chloropyridin-3-yl)methyl]imidazolidin-2-one)		C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> O	15,6	212→128	120	20	212→78	120	40
<b>IMI-4, imidacloprid olefina</b> (N-[1-[(6-chloropyridin-3-yl)methyl]imidazol-2-yl]nitramide)		C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	13,2	254→205	120	10	254→171	120	10
<b>PIR, pirimicarb</b> (2-(dimethylamino)-5,6-dimethylpyrimidin-4-yl dimethylcarbamate)		C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	13,1	239→72	90	20	239→166	90	5
<b>PIR-1, pirimicarb desmetil-formamido</b> (2-[(methylformyl) amino]-5,6-dimethylpyrimidin-4-yl dimethylcarbamate)		C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	19,1	253→72	110	10	253→225	110	5

t<sub>R</sub>: tiempo de retención (min); MRM: transición (*m/z*); VF: voltaje de fragmentación (V); EC: energía de colisión (V).

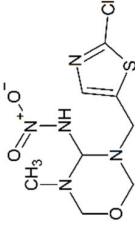
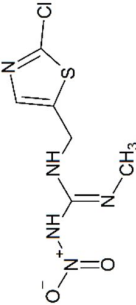
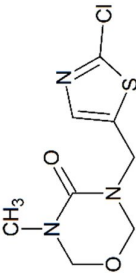


**Tabla A.2 (continúa).** Condiciones analíticas de los compuestos estudiados y sus productos intermedios de transformación por HPLC/MS-QqQ (Fenoll et al., 2015bcd).

Compuesto	Estructura química	Fórmula molecular	$t_R$	MRM <sub>1</sub>	VF <sub>1</sub>	EC <sub>1</sub>	MRM <sub>2</sub>	VF <sub>2</sub>	EC <sub>2</sub>
<b>PIR-2, pirimicarb desamido (2-(dimethylamino)-5,6-dimethyl-4-hydroxypyrimidine)</b>		C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O	2,8	168→71	110	30	168→98	110	20
<b>PIR-3, pirimicarb desamido-desmetil (2-(methylamino)-5,6-dimethyl-4-hydroxypyrimidine)</b>		C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O	2,7	154→98	110	20	154→137	110	10
<b>PIR-4 (2-(formylamino)-5,6-dimethylpyrimidin-4-yl dimethylcarbamate)</b>		C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	15,7	239→72	90	20	239→166	90	5
<b>PIR-5, pirimicarb desmetil (2-(methylamino)-5,6-dimethylpyrimidin-4-yl dimethylcarbamate)</b>		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	10,5	225→72	110	20	225→168	110	10

$t_R$ : tiempo de retención (min); MRM: transición ( $m/z$ ); VF: voltaje de fragmentación (V); EC: energía de colisión (V).

**Tabla A.2 (continúa).** Condiciones analíticas de los compuestos estudiados y sus productos intermedios de transformación por HPLC/MS-QqQ (Fenoll et al., 2015bcd).

Compuesto	Estructura química	Fórmula molecular	t <sub>R</sub>	MRM <sub>1</sub>	VF <sub>1</sub>	EC <sub>1</sub>	MRM <sub>2</sub>	VF <sub>2</sub>	EC <sub>2</sub>
<b>TIA, tiametoxam</b> ((NE)-N-[3-[(2-cloro-1,3-thiazol-5-yl)methyl]-5-methyl-1,3,5-oxadiazinan-4-ylidene]nitramide)		C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S	13,6	292→211	90	5	292→181	90	20
<b>TIA-1, clotianidina</b> (1-[[(2-cloro-1,3-thiazol-5-yl)methyl]-3-methyl-2-nitroguanidine])		C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S	15,0	250→169	90	5	250→132	90	10
<b>TIA-2, tiametoxam urea</b> (3-[(2-cloro-1,3-thiazol-5-yl)methyl]-5-methyl-1,3,5-oxadiazinan-4-one)		C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	15,3	248→175	100	20	248→132	100	30

t<sub>R</sub>: tiempo de retención (min); MRM: transición (*m/z*); VF: voltaje de fragmentación (V); EC: energía de colisión (V).

**ANEXO II: Programas de fertilización****Tabla A.3.** Programa de fertilización seguido durante el cultivo de lechuga en suelo a escala de campo al aire libre bajo clima mediterráneo.

Fecha		Fertilización, g				
		H <sub>2</sub> KPO <sub>4</sub>	KNO <sub>3</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
26/10/2020	<b>Plantación</b>					
26/10/2020	08/11/2020	56	84	33	-	100
09/11/2020	23/11/2020	17	60	-	48	-
24/11/2020	08/12/2020	33	135	90	72	-
09/12/2020	23/12/2020	36	163	184	71	-
24/12/2020	07/01/2021	55	270	160	110	-
08/01/2021	13/01/2021	32	222	85	62	-
14/01/2021	<b>Cosecha final</b>					

**Tabla A.4.** Programa de fertilización seguido durante el cultivo de pimiento en suelo a escala de campo en invernadero bajo clima mediterráneo.

Fecha		Fertilización, g				
		H <sub>2</sub> KPO <sub>4</sub>	KNO <sub>3</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
18/02/2019	<b>Plantación</b>					
18/02/2019	04/03/2019	277	414	-	-	131
05/03/2019	19/03/2019	56	221	-	-	286
20/03/2019	03/04/2019	56	383	-	-	218
04/04/2019	18/04/2019	110	473	-	-	369
19/04/2019	03/05/2019	167	560	223	128	230
04/05/2019	18/05/2019	167	691	223	128	365
19/05/2019	02/06/2019	221	911	297	254	425
03/06/2019	17/06/2019	221	1073	297	254	547
18/06/2019	02/07/2019	277	1163	520	320	596
03/07/2019	23/07/2019	277	1163	520	320	596
24/07/2019	<b>Cosecha final</b>					



**ACTIVIDADES FORMATIVAS Y PRODUCCIÓN CIENTÍFICA**

---





## ACTIVIDADES FORMATIVAS

### Curso académico 2018/2019

- ❖ Asistencia y presentación de comunicación oral en las V Jornadas Doctorales de la Universidad de Murcia. 30 h.
- ❖ Curso: Elaboración de materiales gráficos y fotografías para la comunicación científico-técnica. 20 h.
- ❖ Curso: Ética e integridad en la investigación científica. Código de buenas prácticas científicas. 25 h.
- ❖ Curso: Marco general de los estudios de doctorado: Jornada de bienvenida. 4 h.

### Curso académico 2020/2021

- ❖ Asistencia y presentación de comunicación oral en las VI Jornadas Doctorales de la Universidad de Murcia. 30 h.
- ❖ Curso: Preparación y seguimiento de proyectos de investigación y transferencia en las distintas ramas de conocimiento (desde una empresa, una universidad u otra OPI). 12 h.
- ❖ Curso: Idiomas para la comunicación científica en inglés: expresión oral. 20 h.
- ❖ Curso: Idiomas para la comunicación científica en inglés: redacción científica. 20 h.
- ❖ Curso: Comunicación científica: presentación pública de resultados científicos. Artículos, libros, congresos y patentes. 20 h

## ACTIVIDADES ADICIONALES

### Curso académico 2017/2018

- ❖ Participación en proyecto de I+D titulado " Regeneración de aguas contaminadas por plaguicidas mediante fotocátalisis solar para su empleo en irrigación de cultivos hortícolas" (RTA2015-00073-00-00). IP: Dr. José Fenoll Serrano.

### Curso académico 2018/2019

- ❖ Conferencia: Metales traza: concentración y movilidad ambiental por el Dr. Manfred Sager (Universidad de Murcia, 08/11/2018).
- ❖ Asistencia a XIV Jornadas Técnicas de Saneamiento y depuración (Lorca, 21/11/2018). 18 h.
- ❖ Asistencia y presentación de comunicación oral y en forma de poster en el *1<sup>er</sup> Congreso de Jóvenes Investigadores en Ciencias Agroalimentarias* (Universidad de Almería, 20/12/2018). 13 h.
- ❖ Visita a la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) Cabezo Beaza (Hidrogea) (Cartagena, 24/01/2019).
- ❖ Seminarios Doctorales de la EIDUM: Tesis Doctoral y Producción Científica (Murcia, 25/01/2019). 4 h.
- ❖ Asistencia y presentación de dos pósteres en el *International Symposium on Setting their Table: Women and the Periodic Table of Elements* (Universidad de Murcia, 11/02/2019). 20 h.
- ❖ Asistencia y presentación de tres pósteres en el *5<sup>th</sup> International Symposium on Green Chemistry ISGC 2019*. (La Rochelle, Francia, 13/05/2019). 50 h.
- ❖ Presentación de dos pósteres en el *3<sup>rd</sup> International Congress of Chemical Engineering (ICCE 3)* (Universidad de Cantabria, 18/06/2019) 82 h.
- ❖ Tutorización de un trabajo para el *VI Proyecto IDIES 2018-2019 de I+D en Institutos de Educación Secundaria* (Murcia).
- ❖ Asistencia al VI Congreso IDIES 2019 (Murcia, 25/06/2019). 12 h.
- ❖ Presentación de dos pósteres en el *6<sup>th</sup> European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-6)* (Portoroz-Portorose, Eslovenia, 26/06/2019) 48 h.



- ❖ Asistencia y presentación en forma de poster en el *International Conference on Catalysis, Advanced Chemical Engineering and Technology (ICCA 2019)* (Valencia, 05/09/2019). 20 h.

#### **Curso académico 2019/2020**

- ❖ Asistencia y presentación de comunicación oral en el *2º Congreso de Jóvenes Investigadores en Ciencias Agroalimentarias* (Universidad de Almería, 17/10/2019). 12 h.
- ❖ Tutorización de un trabajo para el *VII Proyecto IDIES 2019-2020 de I+D en Institutos de Educación Secundaria* (Murcia).
- ❖ Estancia predoctoral en la Unidad de Tratamientos Solares de Aguas, perteneciente a la Plataforma Solar de Almería (CIEMAT) (Tabernas, 15/02/2020-15/05/2020 y 03/06/2020-31/07/2020). Bajo la supervisión del Prof. Dr. Sixto Malato.
- ❖ Participación en proyecto de I+D+i RTI Tipo B titulado "Regeneración de aguas residuales contaminadas con sustancias prioritarias y emergentes mediante procesos biológicos y fotoquímicos para su reutilización en agricultura" (PID2019-106648RB-I00, 2019). IP: Dr. Simón Navarro García y Dr. José Fenoll Serrano.

#### **Curso académico 2020/2021**

- ❖ Asistencia y presentación de comunicación oral en el *I Symposium on Chemical and Physical Sciences for Young Researchers* (Universidad de Murcia, 22/10/2020). 16 h.
- ❖ Curso: Formación en el uso del equipo toxicidad Microtox FX por Modern Water (Instrumentación Analítica S.A.) (15/12/2020). 2 h.
- ❖ Curso: Reutilización de aguas depuradas (3ª Edición) por la Escuela del Agua (Suez Advanced Solutions España, S.L.). 25 h.

#### **Curso académico 2021/2022**

- ❖ Presentación en forma de póster en el *XVI Congreso Nacional Ciencias Hortícolas (SECH-2021)* (Córdoba, 17/10/2021) 48 h.
- ❖ Webinar: Reutilización de aguas para riego por Tierra, Plataforma Digital Agroalimentaria (Cajamar Innova) (03/02/2022). 1,5 h.

- ❖ Curso: Especialización en interpretación de suelos por Tierra, Plataforma Digital Agroalimentaria (Cajamar Innova) (26/01/2022-11/02/2022). 15 h.
- ❖ Estancia predoctoral en el Grupo de Investigación *Sun, Science and Technology in Water Reuse* (SST-WR), perteneciente a la Universidad Tecnológica Metropolitana (UTEM) (Santiago de Chile, 07/03/2022-29/05/2022). Bajo la supervisión del Dr. Alejandro Cabrera.
- ❖ Presentación de un póster en el *XIV Congreso español de tratamiento de aguas (META-2022)* (Sevilla, 01/06/2022) 20 h.
- ❖ Presentación de dos pósteres en el *9th International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 2022) and SECOTOX Conference* (Mykonos, 05/06/2022) 26 h.
- ❖ Asistencia y presentación de cuatro pósteres en el *11th European Conference on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA11)* (Turín, 06/06/2022) 40 h.

## PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

Durante los cursos académicos del Programa de Doctorado se han publicado 13 artículos científicos, un artículo de divulgación y un capítulo de libro, cuyas referencias se muestran a continuación.

**Aliste M.**, Pérez-Lucas G., Vela N., Garrido I., Fenoll J., Navarro S., 2020. Solar-driven photocatalytic treatment as sustainable strategy to remove pesticide residues from leaching water. *Environmental Science Pollution Research* 27, 7222-7233. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07061-2>

Aznar-Cervantes S., **Aliste M.**, Garrido I., Yáñez-Gascón M.J., Vela N., Cenis J.L., Navarro S., Fenoll J., 2020. Electrospun silk fibroin/TiO<sub>2</sub> mats. Preparation, characterization -and efficiency for the photocatalytic solar treatment of pesticide polluted water. *RSC Advances* 10, 1917-1924. <https://doi.org/10.1039/C9RA09239K>.

Garrido I., Aznar-Cervantes S., **Aliste M.**, Yáñez-Gascón M.J., Vela N., Cenis J.L., Navarro S., Fenoll J., 2020. Photocatalytic performance of electrospun silk fibroin/ZnO mats to remove pesticide residues from water under natural sunlight. *Catalysts* 10, 110. <https://doi.org/10.3390/catal10010110>

Pérez-Lucas G., **Aliste M.**, Vela N., Garrido I., Fenoll J., Navarro S., 2020. Decline of fluroxypyr and triclopyr residues from pure, drinking and leaching water by photo-assisted peroxonation. *Process Safety and Environmental Protection* 137, 358-365. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.02.039>

**Aliste M.**, Garrido I., Flores P., Hellín P., Vela N., Navarro S., Fenoll J., 2020. Reclamation of agro-wastewater polluted with thirteen pesticides by solar photocatalysis to reuse in irrigation of greenhouse lettuce. *Journal of Environmental Management* 266, 110565. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110565>

**Aliste M.**, Garrido I., Pérez-Lucas G., Flores P., Hellín P., Navarro S., Fenoll J., 2020. Appraisal of water matrix on the removal of fungicide residues by heterogeneous photocatalytic treatment using UV-LED lamp as light source. *Environmental Science Pollution Research* 28, 23849-23858. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11560-y>

- Aliste M.**, Garrido I., Hellín P., Flores P., Vela N., Fenoll J., Navarro S., 2020. Regeneración de aguas contaminadas con plaguicidas, mediante fotocátalisis solar para su reutilización en el cultivo de lechuga y pimiento. *Agrícola Vergel* 247, 189-193.
- Aliste, M.**, Pérez-Lucas, G., Garrido, I., Fenoll, J., Navarro, S., 2021. Mobility of insecticide residues and main intermediates in a clay-loam soil, and impact of leachate components on their photocatalytic degradation. *Chemosphere* 274, 129965. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129965>
- Aliste, M.**, Garrido, I., Flores, P., Hellín, P., Pérez-Lucas, G., Navarro, S., Fenoll, J., 2021. Photocatalytic degradation of four insecticides and their main generated transformation products in soil and pepper crop irrigated with reclaimed agro-wastewater under natural sunlight. *Journal of Hazardous Materials* 414, 125603. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125603>
- Aliste, M.**, Garrido, I., Pérez-Lucas, G., Navarro, S., Fenoll, J., 2021. Photocatalytic Oxidation of Chlorantraniliprole, Imidacloprid, Pirimicarb, Thiamethoxam and Their Main Photoreaction InterMediates as Impacted by Water Matrix Composition under UVA-LED Exposure. *Catalysts* 11, 609; <https://doi.org/10.3390/catal11050609>
- Aliste, M.**, Pérez-Lucas, G., Garrido, I., Fenoll, J., Navarro, S., 2021. Risk assessment of 1,2,4-triazole-typed fungicides for groundwater pollution using leaching potential indices. *Water, Air, & Soil Pollution* 232, 469. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05428-1>
- Aliste, M.**, Garrido, I., Hernández, V., Flores, P., Hellín, P., Navarro, S., Fenoll, J., 2022. Assessment of reclaimed agro-wastewater polluted with insecticide residues for irrigation of growing lettuce (*Lactuca sativa* L) using solar photocatalytic technology. *Environmental Pollution* 292, 118367. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118367>
- Maniakova, G., Salmerón, I., **Aliste, M.**, Polo-López, M.I., Oller, I., Malato, S., Rizzo, L., 2022. Solar photo-Fenton at circumneutral pH using Fe(III)-EDDS compared to ozonation for tertiary treatment of urban wastewater: contaminants of emerging concern removal and toxicity assessment. *Chemical Engineering Journal* 431, 133474. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133474>

Pérez-Lucas G., **Aliste M.**, Garrido I., Fenoll J., Navarro S., 2022. Chapter 13: Solar reclamation of groundwater and agro-wastewater polluted with pesticide residues using binary semiconductors and persulfates for their reuse in crop irrigation. *In: Pesticides Remediation Technologies from Water and Wastewater* (Dehghani, M.H., Karri, R.R., Anastopoulos, I. (Eds.)). Pages 267-293. ISBN: 978-0-323-90893-1. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90893-1.00013-1>

Pérez-Lucas, G., El Aatik, A., Aliste, M., Hernández, V., Fenoll, J., Navarro, S., 2022. Reclamation of aqueous waste solutions polluted with pharmaceutical and pesticide residues by biological-photocatalytic (solar) coupling in situ for agricultural reuse. *Chemical Engineering Journal* 448, 137616. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137616>

Además, se ha obtenido un premio a la mejor comunicación oral en el Panel Científico de Seguridad y Calidad Alimentaria, Química Agroalimentaria, Nutrición y Salud (sección predoctoral) por la comunicación "Desintoxicación Solar de Agua Contaminada con Plaguicidas mediante Fotocatálisis Heterogénea y Homogénea en Planta Piloto" en el 1<sup>er</sup> Congreso de Jóvenes Investigadores en Ciencias Agroalimentarias (Universidad de Almería, 20/12/2018).

Así como un premio en Ciencias Básicas y Experimentales por el artículo "Photocatalytic degradation of four insecticides and their main generated transformation products in soil and pepper crop irrigated with reclaimed agro-wastewater under natural sunlight" publicado en la revista *Journal of Hazardous Materials* en 2021, en los III Premios Científicas Jóvenes promovido por Lyceum de Ciencia de la Región de Murcia (Murcia, 10/02/2022).



## ÍNDICE DE FIGURAS

---





---

<b>Figura 1.1</b>	Consumo de plaguicidas para uso agrícola en 2019 (FAOSTAT, 2021). (A) Uso por países de la UE (el gráfico circular muestra el porcentaje del tipo de plaguicidas usado). (B) Evolución normalizada del uso desde 1990 a 2019 en la UE y España.	4
<b>Figura 1.2</b>	Diferentes Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs) químicos, fotoquímicos, físicos y electroquímicos por los que se pueden generar radicales hidroxilo (HO•), entre otros (Miklos et al., 2018).	10
<b>Figura 1.3</b>	Esquema de la fotocatalisis heterogénea en la superficie de un material semiconductor (SC).	12
<b>Figura 1.4</b>	Factores influyentes en la degradación fotocatalítica heterogénea de plaguicidas.	14
<b>Figura 1.5</b>	Producción total (t) de (A) lechuga y (B) pimiento en España y la Región de Murcia en la última década (2010-2020) (MAPA, 2020a).	23
<b>Figura 3.1</b>	Estructuras químicas de los insecticidas estudiados.	33
<b>Figura 3.2</b>	Esquema de la extracción de residuos de insecticidas y sus productos intermedios de transformación en muestras de agua, suelo y material vegetal (lechuga y pimiento).	35
<b>Figura 3.3</b>	Esquema del diseño experimental seguido para la validación de la metodología analítica empleada en esta Tesis Doctoral.	38
<b>Figura 3.4</b>	Esquema experimental seguido para el estudio de la dinámica de los insecticidas en el suelo.	41
<b>Figura 3.5</b>	Esquema experimental del ensayo de lixiviación.	43
<b>Figura 3.6</b>	Esquema del reactor fotoquímico Photolab LED365-16/450-16c utilizado en los experimentos con radiación UV-A/LED (Aliste et al., 2020b).	45
<b>Figura 3.7</b>	Diseño experimental llevado a cabo para el tratamiento de aguas contaminadas con radiación artificial UV-A y tecnología LED.	46
<b>Figura 3.8</b>	Esquema del diseño experimental para el tratamiento de aguas contaminadas mediante fotocatalisis heterogénea y radiación solar natural a escala de laboratorio.	47
<b>Figura 3.9</b>	Esquema de la planta piloto empleada en los ensayos de descontaminación de agua mediante fotocatalisis heterogénea con radiación solar natural, ubicada en la finca experimental Torreblanca (Torre Pacheco, España).	48

---

<b>Figura 4.1</b>	(A) Cromatograma TIC obtenido a partir de una disolución de estándares analíticos de los insecticidas estudiados: PIR (0,1 mg L <sup>-1</sup> ), TIA (1 mg L <sup>-1</sup> ), IMI (1 mg L <sup>-1</sup> ) y CLO (0,5 mg L <sup>-1</sup> ). (B-E) Señales de las transiciones MRM <sub>1</sub> (negro) y MRM <sub>2</sub> (rojo) usadas para cuantificar y confirmar, respectivamente.	58
<b>Figura 4.2</b>	Recuperaciones (%) de los insecticidas estudiados a dos niveles de fortificación (A) 25 y (B) 100 µg L <sup>-1</sup> en agua o µg kg <sup>-1</sup> en suelo y material vegetal (lechuga y pimiento).	59
<b>Figura 4.3</b>	Evolución de los residuos de insecticidas (C/C <sub>0</sub> ) y de sus PT detectados (área de pico en unidades arbitrarias, en adelante, u.a.) frente al tiempo (días) durante el estudio de degradación en suelo. Las barras de error indican la SD (n = 3).	65
<b>Figura 4.4</b>	Distribución de los insecticidas (cantidad recuperada, µg) y de sus PT detectados (área de pico, u.a.) en las tres fracciones del suelo (superior, media e inferior) y en el lixiviado. Las barras de error indican la SD (n = 3).	67
<b>Figura 4.5</b>	Evolución de las constantes de velocidad de degradación utilizando diferentes concentraciones de TiO <sub>2</sub> y ZnO (0-500 mg L <sup>-1</sup> ), con 200 mg L <sup>-1</sup> de PS, para la optimización del proceso fotocatalítico con radiación UV-A/LED en agua purificada contaminada con 1 mg L <sup>-1</sup> de cada insecticida estudiado. Las barras de error indican la SD (n = 3).	72
<b>Figura 4.6</b>	Comparación de los procesos fotocatalíticos con UV-A/LED estudiados en agua purificada contaminada con 1 mg L <sup>-1</sup> de cada insecticida ([PS] = 200 mg L <sup>-1</sup> ; [TiO <sub>2</sub> ] = 200 mg L <sup>-1</sup> ; [ZnO] = 350 mg L <sup>-1</sup> ). Las barras de error indican la SD (n = 3).	73
<b>Figura 4.7</b>	Cinética de degradación de (A) CLO, (B) IMI (C) PIR y (D) TIA, a 1 mg L <sup>-1</sup> , y sus PT (área de pico, u.a.), durante el proceso fotocatalítico TiO <sub>2</sub> /PS/UV-A, en los distintos tipos de agua estudiados.	77
<b>Figura 4.8</b>	Representación de las constantes de velocidad (k <sub>ap</sub> , min <sup>-1</sup> ) promedio de los insecticidas a distintas concentraciones de catalizador (50 a 500 mg L <sup>-1</sup> , sin PS) y de PS (50 a 500 mg L <sup>-1</sup> , con 200 y 300 mg L <sup>-1</sup> de TiO <sub>2</sub> y ZnO, respectivamente) en agua residual agrícola, contaminada a 0,1 mg L <sup>-1</sup> de cada insecticida, a escala de laboratorio bajo luz solar natural. Las barras de error indican la SD (n = 3).	88
<b>Figura 4.9</b>	Comparación de los sistemas fotocatalíticos en agua residual agrícola contaminada a 0,1 mg L <sup>-1</sup> con cada uno de los insecticidas estudiados a	89

---

	escala de laboratorio bajo luz solar natural. Las barras de error indican la SD (n = 3).	
<b>Figura 4.10</b>	Evolución del remanente (%) de los insecticidas de partida y sus PT (área de pico, u.a.) generados durante el proceso fotocatalítico solar (TiO <sub>2</sub> /PS) en agua de riego a 0,1 mg L <sup>-1</sup> de cada insecticida.	90
<b>Figura 4.11</b>	Valores medidos de irradiancia UV-A y UV-B (W m <sup>-2</sup> ) en los diferentes puntos de muestreo del fotoperiodo (480 min) durante el proceso fotocatalítico solar con TiO <sub>2</sub> /PS.	91
<b>Figura 4.12</b>	Remanente (%) en agua de cada insecticida en función de la irradiación UV-A acumulada al reutilizar el TiO <sub>2</sub> durante 4 ciclos de tratamientos fotocatalíticos (TiO <sub>2</sub> /PS) a escala de planta piloto bajo radiación solar (n = 3).	93
<b>Figura 4.13</b>	Evolución del remanente (%) de los insecticidas y sus PT (área de pico, u.a.) durante el tratamiento fotocatalítico solar a escala de planta piloto en agua de riego durante el 1 <sup>er</sup> ciclo de TiO <sub>2</sub> /PS. Las barras de error indican la SD (n = 3).	95
<b>Figura 4.14</b>	Concentración (µg kg <sup>-1</sup> ) de los insecticidas estudiados y área de pico (u.a.) de sus PT en (A) suelo y (B) lechuga en función del volumen de riego acumulado (mL) con ACP. Las barras de error indican la SD (n = 3).	98
<b>Figura 4.15</b>	Cultivo de lechuga en suelo a escala de campo al aire libre (izquierda) y una lechuga recolectada (derecha).	100
<b>Figura 4.16</b>	Cultivo de pimiento en suelo a escala de campo en invernadero y un pimiento recolectado.	105



## ÍNDICE DE TABLAS

---



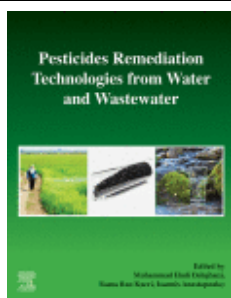
<b>Tabla 1.1</b>	Clasificación de movilidad de plaguicidas en suelos según la <a href="#">FAO (2000)</a> .	7
<b>Tabla 3.1</b>	Condiciones cromatográficas empleadas para la separación, identificación y cuantificación de los analitos estudiados, previamente definidas por <a href="#">Fenoll et al. (2011b)</a> .	36
<b>Tabla 3.2</b>	Parámetros físico-químicos de los tipos de agua empleadas en los ensayos fotocatalíticos de esta Tesis Doctoral.	39
<b>Tabla 3.3</b>	Criterios definidos por los índices GUS y ELI para determinar el potencial de lixiviación de los plaguicidas a través del suelo.	44
<b>Tabla 4.1</b>	LOD y LOQ calculados para cada insecticida estudiado en agua ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), suelo ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) y material vegetal ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ).	58
<b>Tabla 4.2</b>	Valores de $K_d$ y $\log K_{oc}$ obtenidos experimentalmente en el suelo estudiado (0,9 % CO) ( $n = 3$ ).	64
<b>Tabla 4.3</b>	Parámetros cinéticos calculados para la degradación de los insecticidas en el suelo, siguiendo una cinética de primer orden ( $n = 3$ ).	65
<b>Tabla 4.4</b>	Índices GUS y ELI calculados para evaluar el potencial de lixiviación de los insecticidas estudiados.	68
<b>Tabla 4.5</b>	Parámetros cinéticos calculados para la degradación fotocatalítica con UV-A/LED en agua purificada contaminada con $1 \text{ mg L}^{-1}$ de los insecticidas estudiados ( $[\text{PS}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ; $[\text{TiO}_2] = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ; $[\text{ZnO}] = 350 \text{ mg L}^{-1}$ ) ( $n = 3$ ).	74
<b>Tabla 4.6</b>	Parámetros cinéticos calculados y cantidad remanente al final del fotoperiodo (240 min) de eliminación fotocatalítica de cada insecticida ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) con $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{UV-A}$ en cada tipo de agua estudiada ( $n = 3$ ).	76
<b>Tabla 4.7</b>	Evolución de las concentraciones de aniones inorgánicos ( $\text{mg L}^{-1}$ ) y la conductividad eléctrica (CE, $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) en los tipos de agua estudiados durante el período fotoquímico (tiempo, min) con el sistema $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{UV-A}$ .	81
<b>Tabla 4.8</b>	Parámetros cinéticos calculados para la eliminación fotocatalítica de los residuos de IMI y TIA en un agua de lixiviación real con $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{UV-A}$ ( $n = 3$ ).	82
<b>Tabla 4.9</b>	Parámetros cinéticos para la degradación fotocatalítica solar de los insecticidas en agua durante el 1 <sup>er</sup> y 4 <sup>o</sup> ciclo de reutilización de $\text{TiO}_2$ ( $n = 3$ ).	94
<b>Tabla 4.10</b>	Parámetros de calidad analizados en lechuga después de la cosecha según el tratamiento utilizado para el riego (media $\pm$ SD).	101

<b>Tabla 4.11</b>	Concentraciones ( $\text{ng g}^{-1}$ ) de los insecticidas estudiados en muestras de pimiento y suelo para cada tratamiento con distintos tipos de agua.	103
<b>Tabla 4.12</b>	Presencia ( $\checkmark$ ) o ausencia (-) de los insecticidas estudiados y sus PT en el suelo y en los diferentes muestreos de pimiento cuando el cultivo fue regado con ACP.	104
<b>Tabla 4.13</b>	Parámetros de calidad analizados en pimiento después de la cosecha según el tratamiento utilizado para el riego (media $\pm$ SD).	107
<b>Tabla A.1</b>	Principales propiedades físico-químicas de los insecticidas estudiados ( <a href="#">Lewis et al., 2016</a> ).	148
<b>Tabla A.2</b>	Condiciones analíticas de los compuestos estudiados y sus productos intermedios de transformación por HPLC/MS-QqQ ( <a href="#">Fenoll et al., 2015bcd</a> ).	149
<b>Tabla A.3</b>	Programa de fertilización seguido durante el cultivo de lechuga en suelo a escala de campo al aire libre bajo clima mediterráneo.	155
<b>Tabla A.4</b>	Programa de fertilización seguido durante el cultivo de pimiento en suelo a escala de campo en invernadero bajo clima mediterráneo.	155



**COPIA DE LOS TRABAJOS PUBLICADOS**





**Chapter 13: Solar reclamation of groundwater and agro-wastewater polluted with pesticide residues using binary semiconductors and persulfates for their reuse in crop irrigation.**



Pérez-Lucas G., Aliste M., Garrido I., Fenoll J., Navarro S.  
*Pesticides Remediation Technologies from Water and Wastewater* (2022), 267-293

<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90893-1.00013-1>

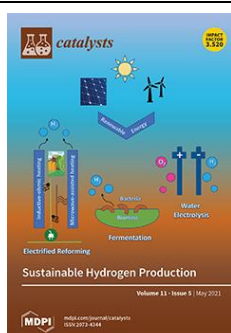


**Mobility of insecticide residues and main intermediates in a clay-loam soil, and impact of leachate components on their photocatalytic degradation.**



Aliste, M., Pérez-Lucas, G., Garrido, I., Fenoll, J., Navarro, S.  
*Chemosphere* 274 (2021), 129965.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129965>



**Photocatalytic Oxidation of Chlorantraniliprole, Imidacloprid, Pirimicarb, Thiamethoxam and Their Main Photoreaction InterMediates as Impacted by Water Matrix Composition under UVA-LED Exposure.**



Aliste, M., Garrido, I., Pérez-Lucas, G., Navarro, S., Fenoll, J.  
*Catalysts* 11 (2021), 609.

<https://doi.org/10.3390/catal11050609>



**Assessment of reclaimed agro-wastewater polluted with insecticide residues for irrigation of growing lettuce (*Lactuca sativa* L) using solar photocatalytic technology.**



Aliste, M., Garrido, I., Hernández, V., Flores, P., Hellín, P., Navarro, S., Fenoll, J.

*Environmental Pollution* 292 (2022), 118367.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118367>



**Photocatalytic degradation of four insecticides and their main generated transformation products in soil and pepper crop irrigated with reclaimed agro-wastewater under natural sunlight.**



Aliste, M., Garrido, I., Flores, P., Hellín, P., Pérez-Lucas, G., Navarro, S., Fenoll, J.

*Journal of Hazardous Materials* 414 (2021), 125603.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125603>

A continuación, se adjunta la primera página de cada publicación.

## Chapter 13

# Solar reclamation of groundwater and agro-wastewater polluted with pesticide residues using binary semiconductors and persulfates for their reuse in crop irrigation

Gabriel Pérez-Lucas<sup>1</sup>, Marina Aliste<sup>2</sup>, Isabel Garrido<sup>2</sup>, José Fenoll<sup>2</sup> and Simón Navarro<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Agricultural Chemistry, Geology, and Pedology, Faculty of Chemistry, University of Murcia, Campus Universitario de Espinardo, Murcia, Spain, <sup>2</sup>Sustainability and Quality Group of Fruit and Vegetable Products, Murcia Institute of Agricultural and Environmental Research and Development, Murcia, Spain

### Abbreviations

AF	attenuation factor
AOPs	advanced oxidation processes
AWW	agro-wastewater
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CB	conduction band
DW	drinking water
$e^-$	electron
$E_0$	oxidation-reduction potential
$E_g$	band gap energy
EU	European Union
GW	groundwater
GWV	groundwater vulnerability
$H$	Henry's law constant
H	fluence
$h^+$	hole
HO $\cdot$	hydroxyl radical
HO $_2\cdot$	hydridodioxigen
HP	heterogeneous photocatalysis
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
$K_d$	soil adsorption coefficient
$K_{ow}$	octanol-water partition coefficient
L-H	Langmuir Hinshelwood
NHE	normal hydrogen electrode
NOM	natural organic matter
NRC	National Research Council
$^1O_2$	singlet oxygen



## Mobility of insecticide residues and main intermediates in a clay-loam soil, and impact of leachate components on their photocatalytic degradation



Marina Aliste <sup>a,\*</sup>, Gabriel Pérez-Lucas <sup>b</sup>, Isabel Garrido <sup>a</sup>, José Fenoll <sup>a</sup>, Simón Navarro <sup>b</sup>

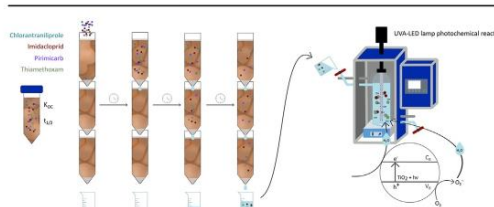
<sup>a</sup> Sustainability and Quality Group of Fruit and Vegetable Products, Murcia Institute of Agri-Food Research and Development, C/ Mayor S/n, La Alberca, 30150, Murcia, Spain

<sup>b</sup> Department of Agricultural Chemistry, Geology and Pedology, Faculty of Chemistry, University of Murcia, Campus Universitario de Espinardo, 30100, Murcia, Spain

### HIGHLIGHTS

- The behavior of four insecticides were studied in a clay-loam textured soil.
- The calculated half-lives categorize them as moderately persistent.
- Only thiametoxam and imidacloprid behave as leached compounds.
- A strong effect of water matrix was observed during treatment of leachates.
- Different reaction intermediates were found in soil and water.

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 9 December 2020  
 Received in revised form 4 February 2021  
 Accepted 8 February 2021  
 Available online 15 February 2021

Handling Editor: Keith Maruya

#### Keywords:

Insecticides  
 Soil behavior  
 Leaching water  
 Photocatalytic treatment  
 Water matrix composition

### ABSTRACT

This work assesses the behavior (adsorption, degradation and leaching) of four insecticides (chlorantraniliprole, thiametoxam, imidacloprid and pirimicarb) and their main reaction intermediates in a clay-loam textured soil (1.6% OM). Following the batch equilibrium method, the  $K_{OC}$  (as log values) ranged from 1.2 to 3.9 (thiametoxam and pirimicarb, respectively). All the insecticides were moderately persistent ( $t_{1/2} = 39\text{--}100$  days) in the following order: thiametoxam > imidacloprid > pirimicarb > chlorantraniliprole. Two major transformation products, desmethyl-formamido pirimicarb and desmethyl pirimicarb, were formed as consequence of dealkylation of the parent compound. Using disturbed soil columns only thiametoxam (93% of the initial amount) and imidacloprid (42% of the initial amount) were recovered from leachates. In the case of pirimicarb and chlorantraniliprole, 74% and 30%, respectively, were recovered from the soil. Thiametoxam and imidacloprid can be catalogued as mobile compounds, while pirimicarb and chlorantraniliprole are classified as immobile according to the screening indices used (GUS and ELI). Leachates containing thiametoxam and imidacloprid were subjected to photocatalytic treatment for 240 min using  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  with the help of a photochemical reactor equipped with LED lamp. Both compounds had a very fast degradation rate (half-lives  $\leq 0.5$  min) in deionized water, while their half-lives were 112 min and 178 min, respectively, in leaching water. This implies a strong effect of the water matrix composition, mainly due to organic matter dissolved

\* Corresponding author.

E-mail address: [marina.aliste@carm.es](mailto:marina.aliste@carm.es) (M. Aliste).

Article

# Photocatalytic Oxidation of Chlorantraniliprole, Imidacloprid, Pirimicarb, Thiamethoxam and Their Main Photoreaction InterMediates as Impacted by Water Matrix Composition under UVA-LED Exposure

Marina Aliste <sup>1,\*</sup>, Isabel Garrido <sup>1</sup>, Gabriel Pérez-Lucas <sup>2</sup>, Simón Navarro <sup>2</sup> and José Fenoll <sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Sustainability and Quality Group of Fruit and Vegetable Products, Murcia Institute of Agri-Food Research and Development, C/Mayor s/n. La Alberca, 30150 Murcia, Spain; isabel.garrido3@cam.es

<sup>2</sup> Department of Agricultural Chemistry, Geology and Pedology, Faculty of Chemistry, University of Murcia, Campus Universitario de Espinardo, 30100 Murcia, Spain; gpl2@um.es (G.P.-L.); snavarro@um.es (S.N.)

\* Correspondence: marina.aliste@cam.es (M.A.); jose.fenoll@cam.es (J.F.); Tel.: +34-968366680 (M.A.); +34-968366798 (J.F.)



**Citation:** Aliste, M.; Garrido, I.; Pérez-Lucas, G.; Navarro, S.; Fenoll, J. Photocatalytic Oxidation of Chlorantraniliprole, Imidacloprid, Pirimicarb, Thiamethoxam and Their Main Photoreaction InterMediates as Impacted by Water Matrix Composition under UVA-LED Exposure. *Catalysts* **2021**, *11*, 609. <https://doi.org/10.3390/catal11050609>

Academic Editors: Laura Bergamonti and Pier Paolo Lottici

Received: 21 April 2021  
Accepted: 8 May 2021  
Published: 10 May 2021

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Copyright:** © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

**Abstract:** Processes on wastewater treatment plants (WWTP) are not always efficient for pollutant removal. A new, low-cost, and effective technology is needed. In this work, the photocatalytic degradation of four insecticides, chlorantraniliprole, imidacloprid, pirimicarb, and thiamethoxam, has been examined in different water matrices (irrigation water, leaching waters, and WWTP effluent). Lab experiments were conducted with TiO<sub>2</sub> and ZnO, as photocatalysts, with and without Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> as an oxidant, exposed to UVA irradiation with LED lamps. Previously, different loadings of TiO<sub>2</sub> and ZnO were assessed on the disappearance kinetics of the different insecticides to know the optimal efficiency. The effect of water matrices, susceptible to being contaminated with the target insecticides, was discussed when the photocatalytic system TiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> was applied. The abatement of their main transformation products (TPs) was also monitored during the studied photoperiods. A total of 13 TPs were detected in the different water matrices studied. All of them were formed and eliminated during the photoperiod, except thiamethoxam urea which was present from the beginning of the experiments due to its hydrolysis in water. In conclusion, UVA-LED lamps are a good source to carry out heterogeneous photocatalysis in WWTP, since its high efficiency, low-cost, long lifetime, and effectiveness on pollutant removal.

**Keywords:** insecticides; heterogeneous photocatalysis; UV-LED lamps; irrigation water; leaching water; WWTP effluent

## 1. Introduction

In addition to water scarcity, the presence of a wide range of pollutants in wastewater have triggered the search of new, low-cost, and effective technologies that allow for reusing and recycling these waters in many countries [1]. Wastewater treatment plants (WWTP) use different processes, such as sedimentation, coagulation, volatilization, biodegradation, or sorption, to eliminate toxic contaminants, including pathogens, nutrients, or suspended solids, from wastewater [2]. However, these processes are not always efficient to remove pesticides and others organic biorecalcitrant pollutants [3]. The physicochemical properties of pesticides and the composition of water matrix are key factors having an important impact on the removal of these compounds in water [3,4].

AOPs are the most studied and applied processes for the depletion of organic contaminants in water. Advanced oxidation processes (AOPs) are based on the formation of hydroxyl radicals (HO•) that have the ability to oxidize (E<sub>0</sub> = 2.8 eV) organic molecules by a non-selective attack [5,6]. Among AOPs, heterogeneous photocatalysis using semiconductor materials such as TiO<sub>2</sub> and ZnO has received the attention of the scientific community



## Assessment of reclaimed agro-wastewater polluted with insecticide residues for irrigation of growing lettuce (*Lactuca sativa* L.) using solar photocatalytic technology<sup>☆</sup>

M. Aliste<sup>a,\*</sup>, I. Garrido<sup>a</sup>, V. Hernández<sup>a</sup>, P. Flores<sup>a</sup>, P. Hellín<sup>a</sup>, S. Navarro<sup>b</sup>, J. Fenoll<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Sustainability and Quality Group of Fruit and Vegetable Products, Murcian Institute for Agricultural and Environmental Research and Development, C/ Mayor s/n, La Alberca, 30150, Murcia, Spain

<sup>b</sup> Department of Agricultural Chemistry, Geology and Pedology, Faculty of Chemistry, University of Murcia, Campus Universitario de Espinardo, 30100, Murcia, Spain

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Pesticides  
Heterogeneous photocatalysis  
Decontaminated water  
Agricultural reuse  
Horticultural crops

### ABSTRACT

Scientific literature is full of works studying the removal of different pollutants from water through different Advanced Oxidation Processes (AOPs). Many of them only suggest it is reused for agricultural purposes or for small crops in pots. This study is based on the reuse of reclaimed agricultural wastewater contaminated with four insecticides (chlorantraniliprole, imidacloprid, pirimicarb and thiamethoxam) for growing lettuce in field conditions. First, solar photocatalysis with TiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> was used on a pilot plant in a sunny area (Murcia, SE of Spain) as an environmentally friendly technology to remove insecticide residues and their main reaction intermediates from contaminated water. The necessary fluence (H, kJ m<sup>-2</sup>) to accomplish 90% removal (H<sub>90</sub>) ranged from 0.12 to 1212 kJ m<sup>-2</sup> for pirimicarb and chlorantraniliprole, respectively. Only six (derived from imidacloprid, pirimicarb and thiamethoxam) of 18 transformation intermediate products studied were detected in reclaimed water during the photoperiod (2000 kJ m<sup>-2</sup> of accumulated UVA radiation) although all of them were totally photodegraded after a fluence of 1250 kJ m<sup>-2</sup>. Secondly, reclaimed agro-wastewater was used to irrigate two lettuce crops grown under greenhouse conditions and under agricultural field conditions. In no cases, insecticide residues nor their TIPs were noticed above their respective LOQs (limits of quantification) in soil and lettuce samples (between 0.03 and 0.04 µg kg<sup>-1</sup> for pirimicarb and 2.49 and 2.23 µg kg<sup>-1</sup> for thiamethoxam, respectively) when they were irrigated with reclaimed water, while residues of the four insecticides and some of their intermediates were found in soil and lettuce by the end of cultivation when they were irrigated with non-reclaimed contaminated water. According to the results, this technology can be applied in a sustainable way, mainly in areas with water scarcity and high solar radiation, contributing to water utilisation in drought areas and the use of renewable energy.

### 1. Introduction

Currently, water pollution constitutes one of the most important concerns worldwide. The main sources of water pollution are domestic, industrial, and agricultural, which have severe impacts on the usefulness and value of water resources, on ecosystems, fisheries, food production, health and social development, and economic activities. Microbes, nutrients, heavy metals, organic chemicals, oil, and sediments are most of the water contaminants studied in years (Lapworth et al., 2012; Khan et al., 2019). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), pesticides and food additives, among others, have been of growing

interest due to their adverse effects on pollution in the aquatic environment, in the last decades (Lapworth et al., 2012; Ali et al., 2018, 2019). Pesticides have been used to increase production and quality of food. However, the application of these agrochemicals causes serious environmental and health concerns. (Nicolopoulou-Stamati et al., 2016; Silva et al., 2019). Agro-wastewater containing residues of pesticides are generated by farmers from remnants of pesticides and clean-up of equipment after application (Fenoll et al., 2019; Garrido et al., 2020a, b). Despite the implications in water contamination, the Directive 2009/128/EC only offers vague recommendations for an adequate management of these contaminated waters. Therefore, the appearance

<sup>☆</sup> This paper has been recommended for acceptance by SU SHIUNG LAM.

\* Corresponding author.

E-mail address: [marina.aliste@car.m.es](mailto:marina.aliste@car.m.es) (M. Aliste).

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118367>

Received 20 July 2021; Received in revised form 1 October 2021; Accepted 12 October 2021

Available online 13 October 2021

0269-7491/© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.



## Research Paper



## Photocatalytic degradation of four insecticides and their main generated transformation products in soil and pepper crop irrigated with reclaimed agro-wastewater under natural sunlight

Marina Aliste<sup>a,\*</sup>, Isabel Garrido<sup>a</sup>, Pilar Flores<sup>a</sup>, Pilar Hellín<sup>a</sup>, Gabriel Pérez-Lucas<sup>b</sup>, Simón Navarro<sup>b</sup>, José Fenoll<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Sustainability and Quality Group of Fruit and Vegetable Products, Murcia Institute of Agri-Food Research and Development, C/ Mayor s/n, La Alberca, 30150 Murcia, Spain

<sup>b</sup> Department of Agricultural Chemistry, Geology and Pedology, Faculty of Chemistry, University of Murcia, Campus Universitario de Espinardo, 30100 Murcia, Spain

## ARTICLE INFO

Editor: Dr. L. Haizhou

## Keywords:

Agro-wastewater  
Pepper  
Reclaimed water  
Soil  
Solar photocatalysis

## ABSTRACT

This work is the first-ever study of the concurrence of four insecticides (chlorantraniliprole, imidacloprid, pirimicarb and thiamethoxam) and their main transformation products (TPs) in soil and pepper crop irrigated with reclaimed and non-reclaimed water under agricultural field conditions. Field experiments were conducted using different irrigation supplies: control water (CW), wastewater polluted with phytosanitary commercial products containing the studied insecticides (WW) and reclaimed wastewater after a photocatalytic processing with TiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> at pilot plant under sunlight (RWW). Photocatalytic treatments removed most of the insecticides and their TPs generated during the photoperiod. Neither target insecticides nor their TPs were detected in pepper samples when CW and RWW were used as irrigation source, whereas the four insecticides and two TPs were detected when WW was used. In the experiment carried out with WW, all insecticides and eight TPs were detected in soil samples. The impact of using reclaimed water on the quality of pepper crop was also assessed, showing barely any significant difference.

## 1. Introduction

Water scarcity is one of the most serious challenges to be tackled in the current century. Reusability of reclaimed water for agriculture irrigation is becoming an increasingly important approach to solve the water scarcity problem, especially in arid and semiarid regions (Paranychianakis et al., 2010). In the last few years, there has been a great motivation in several European Union (EU) countries and especially by those located in the Mediterranean basin to establish relevant criteria oriented mainly to crop irrigation to meet future water demands and to control pollution (Rizzo et al., 2018). However, classical wastewater treatments (adsorption, membrane filtration, precipitation, etc.) are generally incapable of removing a large number of organic pollutants such as pesticides and their transformation products (TPs) (Martínez-Piernas et al., 2019). As reviewed by Paranychianakis et al. (2015), some researches have revealed the uptake, translocation and concentration of many pollutants in crop tissues although plants possess metabolic pathways that might transform and degrade them further

decreasing the potential risks (Wu et al., 2010; Calderón-Preciado et al., 2011; Paz et al., 2016; Christou et al., 2017). Therefore, water quality criteria are established in water reuse projects by International Authorities such as World Health Organization (WHO, 2006), the US Environmental Protection Agency (US EPA, 2012), the International Organization for Standardization (ISO, 2015) and the European Union (Alcalde-Sanz and Gawlik, 2017), aiming to ensure the protection of human health and the environment.

Pepper (*Capsicum annuum* L.) is a popular vegetable cultivated in many regions of the world, being considered an important source of compounds that have antioxidant properties associated with decreased risks of some diseases (Giordano et al., 2012; Abdel-Aal et al., 2013; Polesel et al., 2013). The use of pesticides is necessary to control pest and diseases in pepper crop. The commercial formulations of some insecticides such as chlorantraniliprole (CH), imidacloprid (IM), pirimicarb (PI) and thiamethoxam (TH) are extensively used in southeast Spain to control pepper crop pests. However, they are compounds with high leaching potential through the soil (Taboada et al., 1994;

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [marina.aliste@carm.es](mailto:marina.aliste@carm.es) (M. Aliste), [jose.fenoll@carm.es](mailto:jose.fenoll@carm.es) (J. Fenoll).

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125603>

Received 14 December 2020; Received in revised form 29 January 2021; Accepted 3 March 2021

Available online 6 March 2021

0304-3894/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.