



UNIVERSIDAD DE MURCIA

FACULTAD DE QUÍMICA

***Aplicación de Técnicas de Remediación
(Fotocatálisis Heterogénea y Solarización)
para Minimizar la Presencia de Residuos
de Insecticidas en Agua y Suelo***

Dña. Isabel Garrido Martín

2016



D. Simón Navarro García, Catedrático de Química Agrícola y **D. José Fenoll Serrano**, Investigador Agrario, adscritos al Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología de la Universidad de Murcia y al Instituto Murciano de Investigación y Desarrollo Agroalimentario (IMIDA), respectivamente

AUTORIZAN

La presentación de la Tesis Doctoral titulada ***Aplicación de técnicas de remediación (fotocatálisis heterogénea y solarización) para minimizar la presencia de residuos de insecticidas en agua y suelo***, realizada por **Dña. Isabel Garrido Martín**, bajo nuestra inmediata dirección y supervisión, y que presenta para la obtención del Grado de Doctora por la Universidad de Murcia.

Murcia, a 14 de diciembre de 2015

Dr. Simón Navarro García



Dr. José Fenoll Serrano



AGRADECIMIENTOS

A los Dres. José Fenoll Serrano y Simón Navarro García, Directores 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.

A la Dra. Natalia Campillo Seva, del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Murcia, por su orientación académica y guía tutelar.

Al Dr. Joaquín Hernández Bastida, del Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología de la Universidad de Murcia, por sus conocimientos y colaboración en el área de difracción de rayos X.

A las Dras. María Josefa Yáñez y Nuria Vela de Oro, de la Universidad Católica San Antonio, por su ayuda desinteresada y su asistencia en la realización de los análisis por dispersión de rayos X.

A los Dres. Carlos García y Felipe Bastida del Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura (CEBAS-CSIC) por su inestimable participación y disponibilidad, que ha sido muy importante en la determinación e interpretación de los parámetros bioquímicos del suelo.

A mis compañeros del IMIDA, María, Inma, Shere, Pilar F., Pilar H., Virginia, y Juaní. Ha sido un privilegio y un auténtico placer compartir este tiempo con vosotras. Gracias por vuestros consejos, generosidad y apoyo incondicional.

A mi familia, en especial mis padres, por su paciencia, cariño y fortaleza. Sin vuestro ejemplo y ánimo constante, no habría sido capaz de completar esta Memoria. Este trabajo es para vosotros. Gracias.

A mis padres

Aplicación de técnicas de remediación (fotocatálisis heterogénea y solarización) para minimizar la presencia de residuos de insecticidas en agua y suelo

Isabel Garrido Martín

Facultad de Química. Universidad de Murcia. Murcia, España

Memoria presentada para aspirar al Grado de Doctor en Química.

RESUMEN

La aplicación de plaguicidas para proteger a los cultivos de plagas y enfermedades es una práctica agrícola habitual. Los plaguicidas han sido los causantes del aumento en la producción de alimentos en las últimas décadas, pero su uso ha producido, en determinados casos, una gran cantidad de efectos adversos que pueden afectar a la salud de las personas que los manejan, al Medio Ambiente y al consumidor.

La Agricultura es una de las pocas actividades donde se introducen deliberadamente en el medio ambiente sustancias químicas, y la consecuencia directa de su aplicación es la generación de un residuo. Estos residuos pueden ocasionar graves problemas de contaminación debido a su permanencia y acumulación en el suelo (aumentando su persistencia en las zonas donde ha sido tratado), a su movilidad en el agua, el suelo y el aire (favoreciendo la contaminación de territorios alejados de la zona original de aplicación, entre los que se encuentran cursos de aguas superficiales y subterráneas), a sus productos de degradación (presentando, en ocasiones, una estabilidad y toxicidad mayor que la de los productos de partida), y a la posibilidad de acumulación en los organismos expuestos por su capacidad de biomagnificación (pudiendo provocar trastornos toxicológicos en los seres vivos sobre los que incide). De todos los riesgos asociados al empleo de plaguicidas, el que más preocupación genera es su presencia en el producto final y sus repercusiones en la salud del consumidor.

La errónea creencia de que tanto el suelo como el agua tienen la capacidad de diluir y depurar todos nuestros residuos ha provocado un deterioro alarmante en la calidad y disponibilidad de estos recursos fundamentales. Numerosos estudios acreditan la presencia de concentraciones residuales de plaguicidas en suelos y aguas superficiales y subterráneas de todo el planeta, lo que ha generado una gran preocupación social. Debido a esto, en las últimas décadas se ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías cuyo objetivo es la descontaminación y reutilización de los recursos contaminados por la acción antropogénica. En este contexto, proponemos dos técnicas de remediación, la fotocatalisis heterogénea y la solarización, para la eliminación, o al menos reducción, de los niveles residuales de determinados insecticidas en aguas y suelos, respectivamente.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso avanzado de oxidación basado en procedimientos catalíticos y fotoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. En este proceso, los sólidos semiconductores, que actúan como fotocatalizadores, absorben directa o indirectamente la radiación UV y generan radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) en contacto con el agua. Este radical es un potente oxidante, capaz de degradar rápidamente a muchos compuestos orgánicos hasta dióxido de carbono, agua y sales minerales.

Por otra parte, la solarización es una técnica de desinfección en la que se expone un suelo, humedecido previamente y cubierto con un plástico transparente, a la luz solar durante los meses de más altas radiaciones. Durante este proceso la temperatura del suelo alcanza niveles letales para muchos hongos, bacterias, nematodos y semillas de malezas; además de provocar complejas modificaciones en las propiedades químicas, físicas y biológicas del suelo. Aunque originalmente fue concebida como una técnica alternativa a la desinfección del suelo con bromuro de metilo, recientes trabajos sugieren que esta técnica afecta a la persistencia de los plaguicidas en el suelo, pudiendo ser empleada para su descontaminación.

Por ello, en este trabajo se ha estudiado la eliminación de residuos de ocho insecticidas (acetamiprid, imidacloprid, tiametoxam, espiroclorfen, espiromesifen, espirotetramat, clorantraniliprol y flubendiamida) en aguas y suelos contaminados, mediante dos técnicas de remediación (fotocatálisis heterogénea y solarización). Para la degradación de estos compuestos en aguas se optimizó y evaluó el proceso de fotocatalisis heterogénea, utilizando diferentes sistemas de reacción basados en las combinaciones entre cuatro catalizadores (TiO_2 , ZnO , ZnTiO_3 y Zn_2TiO_4) y un agente oxidante ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$). En el caso de la remediación de suelos se valoró el efecto de la solarización sobre la persistencia y degradación de estos contaminantes.

Los resultados obtenidos en los experimentos de fotocatalisis muestran que el sistema $\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ es el más efectivo a la hora de eliminar los contaminantes estudiados, alcanzándose la mineralización completa de acetamiprid, imidacloprid, tiametoxam, espiromesifen y espirotetramat tras 5, 2, 5, 60 y 5 min, respectivamente, y reduciendo la cantidad de clorantraniliprol, espiroclorfen y flubendiamida a valores inferiores al 0,3, 0,5 y 5 %, respectivamente, de la concentración inicial tras 120 min de irradiación con luz artificial.

En cuanto al estudio de la eficacia de la técnica de solarización, los resultados obtenidos muestran una mayor degradación en los suelos sometidos al tratamiento de desinfección frente a los suelos a los que no se les realizó ningún tratamiento. Este incremento en la disipación de los insecticidas puede deberse al aumento de la temperatura del suelo, provocada por el uso de la cobertura de plástico, ya que está directamente relacionada con el aumento de la actividad microbiana, además de favorecer procesos que afectan a la degradación, como son la desorción y la acción de sustancias catalíticas.

Palabras clave: Agua, suelo, degradación, insecticidas, fotocatalisis heterogénea y solarización.

Application of remediation techniques (heterogeneous photocatalysis and solarization) to minimize the presence of insecticide residues in water and soil

Isabel Garrido Martín

School of Chemistry. University of Murcia. Murcia. Spain.

Ph. D. Dissertation to obtain the *Doctor in Chemistry*

ABSTRACT

The application of pesticides to protect crops against pests and diseases is a common agricultural practice. Pesticides have been the cause of the increase in food production in recent decades, but their use have produced in some cases a lot of adverse effects that may affect the health of people who handle them, the environment and the consumer.

Agriculture is one of the few activities where chemicals are deliberately introduced in the environment, and the consequence of their application is the generation of residues. These substances can cause serious pollution problems due to their persistence and accumulation in the soil (increasing their persistence in areas where they have been treated), their mobility in water, soil and air (favoring the contamination of remote territories from the original area of application, which include courses of surface and groundwater), their transformation products (presenting sometimes higher stability and toxicity than the starting materials), and the possibility of accumulation in organisms exposed due to their ability to biomagnification (may cause toxicological problems in organisms exposed). Of all the risks associated with the use of pesticides, which generates more concern is their presence in the final product and its impact on consumer health.

The misconception that both soil and water are able to dilute and purify all our wastes has provoked an alarming

deterioration in the quality and availability of these essential resources. Several studies have shown the presence of residual concentrations of pesticides in soil and surface- and groundwater all over the planet, which has generated a great social concern. As a result, in recent decades it has driven the development of new technologies whose objectives are the detoxification and reclamation of the polluted resources by anthropogenic action. In this context, we propose two remediation techniques, heterogeneous photocatalysis and solarization, for the elimination or at least reduction of the residue levels of certain insecticides in water and soil, respectively.

Heterogeneous photocatalysis is an Advanced Oxidation Process (AOPs) based on catalytic and photochemical processes able to produce deep changes in the chemical structure of the pollutants. In this process, the semiconductor material, which act as photocatalysts, absorb UV radiation and generate hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) when they are in contact with water. This radical is a strong oxidant specie, capable of quickly degrading many organic substances to carbon dioxide, water and mineral salts.

On the other hand, solarization is a disinfection technique in which a soil, previously moistened, is covered with clear plastic and exposed to sunlight during the months of higher radiation. During this process the soil temperature reaches lethal levels for many fungi, bacteria, nematodes

and weed seeds; besides causing complex changes in the chemical, physical and biological soil properties. Although it was originally conceived as non-chemical alternative to methyl bromide, recent studies suggest that it can affect the persistence of pesticides in the soil. As a consequence, it could be used for decontamination purposes.

With this aim, in this work the degradation of eight insecticides (acetamiprid, imidacloprid, thiamethoxam, spirodiclofen, spiromesifen, spirotetramat, chlorantraniliprole and flubendiamide) in water and soils, using two remediation techniques, has been studied. To degrade these compounds in water, the heterogeneous photocatalysis process was optimized by using different combinations between four catalysts (TiO_2 , ZnO , ZnTiO_3 y Zn_2TiO_4) and one oxidizing agent ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$). For soil remediation, the effect of solarization on the persistence and degradation of these pollutants was assessed.

The results obtained in photocatalysis experiments show that $\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ system is more effective on the oxidation of pollutants, being acetamiprid, imidacloprid, tiametoxam, spiromesifen and spirotetramat totally degraded under artificial light irradiation after 5, 2, 5, 60 and 5 min, respectively, and decreasing the residual levels of chlorantraniliprole, spirodiclofen and flubendiamide to values below 0.3, 0.5 and 5 %, respectively, after 120 min of illumination.

Regarding the study of the effectiveness of solarization, the results obtained show that it enhances dissipation rates compared with the untreated soils, which can be attributed to an increase in soil temperature, caused by the plastic coverage, since it is directly related to processes that can contribute to pesticide biodegradation, mainly as a result of increased microbial activity, desorption and the action of catalytic substances.

Keywords: Water, soil, degradation, insecticides, heterogeneous photocatalysis and solarization.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. DESARROLLO SOSTENIBLE	3
1.1.1. EL AGUA	5
1.1.2. EL SUELO	8
1.2. CONTAMINACIÓN DEL MEDIO AMBIENTE.....	10
1.2.1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA.....	10
1.2.2. CONTAMINACIÓN DEL SUELO	15
1.3. PLAGUICIDAS: CONCEPTO Y COMPORTAMIENTO AMBIENTAL.....	19
1.4. TÉCNICAS DE DESCONTAMINACIÓN PARA LA REMEDIACIÓN DEL MEDIO AMBIENTE	31
1.4.1. TÉCNICAS DE DEPURACIÓN Y PURIFICACIÓN DE AGUAS.....	31
1.4.1.1. Tratamientos primarios.....	32
1.4.1.2. Tratamientos secundarios.....	33
1.4.1.3. Tratamientos terciarios	34
1.4.1.4. Procesos Avanzados de Oxidación.....	35
1.4.2. TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN DE SUELOS	46
1.4.2.1. Técnicas físico-químicas	49
1.4.2.2. Técnicas térmicas.	54
1.4.2.3. Técnicas biológicas	58
1.4.2.4. Técnicas mixtas. Solarización y Biosolarización	62
2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	67
3. MATERIAL Y MÉTODOS	75
3.1. PLAGUICIDAS ESTUDIADOS.....	77
3.2. INGREDIENTES ACTIVOS. CATALIZADORES Y REACTIVOS	81
3.3. DETERMINACIÓN ANALÍTICA	81
3.3.1. Muestreo	81
3.3.2. Extracción	82
3.3.3. Análisis cromatográfico.....	82

3.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS ÓXIDOS SEMICONDUCTORES	83
3.5. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS BIOQUÍMICOS DEL SUELO	84
3.6. ENSAYO EXPERIMENTAL DE FOTODEGRADACIÓN EN AGUA.....	86
3.6.1. Modelo cinético.....	88
3.7. ENSAYO EXPERIMENTAL DE SOLARIZACIÓN	89
3.7.1. Modelo cinético.....	89
3.8. DETERMINACIÓN DE pH, CE Y POR EN AGUA.....	90
3.9. DETERMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO DISUELTO (COD) EN AGUA.....	91
3.10. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	91
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	93
4.1. DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS	95
4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES.....	101
4.3. REMEDIACIÓN DE AGUAS MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	109
4.3.1. Optimización del proceso	109
4.3.2. Cinética de desaparición de los plaguicidas.....	115
4.3.3. Identificación de intermedios de reacción.....	125
4.4. DESCONTAMINACIÓN DE SUELOS POR SOLARIZACIÓN	138
4.4.1. Cinética de desaparición de plaguicidas	138
4.4.2. Identificación de los intermedios de reacción	146
4.4.3. Evolución de parámetros bioquímicos	152
5. CONCLUSIONES.....	163
6. BIBLIOGRAFÍA	171
ÍNDICE DE FIGURAS.....	199
ÍNDICE DE TABLAS.....	205

1. INTRODUCCIÓN

1.1. DESARROLLO SOSTENIBLE

La acción humana en la Tierra, ya sea directa o indirectamente, provoca una reacción en el Medio Ambiente. La Humanidad es consciente de que el desarrollo tecnológico y la consiguiente explotación de los recursos naturales ha provocado cambios en los ecosistemas que pueden acarrear consecuencias irreversibles para los mismos, produciéndose, en ocasiones, la pérdida del recurso.

En 1987, un informe de la Comisión Mundial sobre Medio Ambiente (llamado “Nuestro Futuro Común”) planteaba la posibilidad de lograr un crecimiento económico basado en políticas de sostenibilidad de los recursos ambientales. Frente a un sistema económico basado en la máxima producción, el consumo y los beneficios, que se precipita hacia una sobreexplotación y al deterioro y/o pérdida de los recursos, se proponía que la Humanidad debe ser capaz de lograr un desarrollo sostenible, definido como *“aquella que asegura las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las futuras generaciones para enfrentarse a sus propias necesidades”* (Comisión Brundtland, ONU,

1987). Entre los aspectos fundamentales que debían ser satisfechos, se encontraban las necesidades de la población mundial en materia de alimentación, vestimenta, energía y salud, la vigilancia y protección de ecosistemas y especies, la mejora del nivel de educación y la reducción de la pobreza, ya que si ésta es habitual, el Mundo estará encaminado a graves catástrofes ecológicas y humanitarias.

En 1992 se celebró la Conferencia de las Naciones Unidas sobre Medio Ambiente y Desarrollo, conocida como Cumbre de Río o Cumbre de la Tierra, cuyo objetivo fue especificar los problemas ambientales existentes (a escala global y local) y proponer soluciones. Se plantearon los siguientes problemas mundiales: Superpoblación y desigualdades, el incremento del efecto invernadero y la destrucción de la capa de ozono, la humanización del paisaje, la preservación de la biodiversidad y la erosión, la desertización y la destrucción de la selva, y a escala local: el sistema productivo, el agua, los residuos y el suministro energético.

Las soluciones propuestas a estos graves problemas adoptaron la forma de los siguientes acuerdos:

- Declaración de Río sobre Medio Ambiente y Desarrollo (o Carta de la Tierra), una constitución ambiental mundial constituida por 27 principios básicos que reflejan los derechos y responsabilidades de todas las naciones que buscan el progreso y bienestar de la humanidad.
- Agenda 21, un programa de acción que pretende integrar el desarrollo y las cuestiones ambientales a escala global, nacional y local. Incluye propuestas para la conservación de los recursos naturales y la diversidad de las especies, para el fomento de la agricultura sostenible y para la lucha contra la pobreza y la degradación del suelo, el agua y el aire.
- Convenio sobre la Diversidad Biológica, cuyo objetivo es la conservación de la biodiversidad, el uso sostenible de sus componentes y la participación justa y equitativa de los beneficios resultantes de la utilización de los recursos genéticos.

- Convención Marco sobre el Cambio Climático, un acuerdo para estabilizar las concentraciones de gases causantes del efecto invernadero en la atmósfera, hasta lograr unos valores que no interfieran en el clima. En 1997, en la tercera reunión de esta Convención, se aprobó el protocolo de Kioto, por el que se establece una reducción en la emisión de gases de efecto invernadero por parte de los países desarrollados.
- Declaración de Principios sobre los Bosques, el primer pacto mundial para orientar la gestión, conservación y desarrollo sostenible de los bosques.

Tras esta Cumbre varió el concepto de desarrollo sostenible, introduciéndose en la definición anterior la conciliación entre tres pilares inseparables: Sociedad, economía y medio ambiente. Así, debemos hablar de sostenibilidad social, económica y ambiental. El desarrollo y el bienestar social están limitados por el nivel tecnológico, los recursos naturales y la capacidad del medio ambiente para absorber los efectos negativos de la actividad humana.

En la actualidad, la Humanidad sigue teniendo graves problemas ambientales, agudizados por el aumento de la población y la distribución (cada vez más irregular) de los recursos, pero posee la capacidad de afrontarlos y resolverlos de una manera sostenible. Una población que crece a un ritmo elevado (en torno al 2 % anual) necesita de estrategias que aseguren que sus necesidades básicas de agua y alimento queden cubiertas, lo cual se puede lograr con el empleo de técnicas de agricultura sostenible y una gestión, control y uso adecuado del agua y el suelo.

1.1.1 EL AGUA

Casi tres cuartas partes de la superficie terrestre están cubiertas de agua. El 96,5 % del volumen total de agua se encuentra en forma de mares y océanos, y el 3,5 % restante lo constituyen las aguas continentales. El 75 % de éstas se concentra en los glaciares, frente al 24,986 % que está en forma de aguas subterráneas y al 0,014 % constituido por ríos, lagos, embalses, suelo y atmósfera (Gleick, 1996).

El agua puede estar en forma de sólido, líquido o vapor y es el ciclo hidrológico el responsable de su redistribución en la Tierra (Figura 1.1). Debido a la radiación solar, el agua se evapora de los océanos y llega a las zonas continentales en forma de lluvia. Estas precipitaciones son absorbidas por las aguas superficiales, las plantas y el suelo, y vuelven al mar a través de ríos o por escorrentía.



Figura 1.1: Ciclo hidrológico.

Esta redistribución es muy irregular y desigual, concentrándose en algunas zonas del planeta y escaseando en otras, lo que condiciona la supervivencia de las especies que las habitan. El hombre necesita este recurso para cubrir sus necesidades básicas de bebida, alimentación (agricultura y ganadería) y aseo. Para abastecer a toda la población el hombre interfiere en el ciclo hidrológico, captando el agua dulce en su recorrido natural (ríos, lagos, acuíferos, precipitaciones), provocando así alteraciones ambientales que pueden tener consecuencias en la disponibilidad de la misma. Además, hay que tener en cuenta el deterioro en la calidad del agua, ya que gran parte de las aguas superficiales y subterráneas están contaminadas con residuos provocados por la acción del hombre, como el vertido de aguas de origen industrial o de tratamiento urbano, las actividades

mineras, la sobreexplotación de acuíferos, los vertidos radiactivos y las malas prácticas agrícolas (riego excesivo, tratamientos incontrolados con plaguicidas y fertilizantes, el uso de aguas de mala calidad, la utilización de enmendantes orgánicos contaminados, el empleo incorrecto de residuos procedentes de ganadería o el mal uso de los excedentes de fitosanitarios).

El cambio climático también influye sobre el ciclo hidrológico. En las próximas décadas se espera un incremento de las precipitaciones de las zonas húmedas y una disminución en las zonas secas, lo que aumentará las diferencias ya existentes en la distribución y en la disponibilidad del agua. Se estima que el cambio climático provocará el 20 % del incremento de la escasez total de agua (UNESCO, 2003). El calentamiento global será la causa de manifestaciones meteorológicas más extremas, como sequías, inundaciones, tormentas y olas de calor, con las consiguientes repercusiones en la producción agroalimentaria.

Las previsiones nos acercan a una situación, cuanto menos, inquietante; cada vez hay mayor demanda de agua y menor volumen disponible, debido al aumento de la población y a la incidencia progresiva de la acción humana sobre el medio ambiente. El problema no es sólo la escasez del agua necesaria para abastecimiento (lo que incluye agua destinada a riegos, para aumentar la producción agroalimentaria), sino que la fuente primordial de la que disponemos (aguas superficiales y subterráneas) está contaminada por el vertido de residuos procedentes de la actividad humana, haciendo que la disponibilidad del agua disminuya (Bear y Cheng, 2010).

El agua es necesaria para cualquier actividad que desarrolle el hombre, así que es prioritario su mantenimiento y control mediante una gestión racional y responsable de los recursos hídricos, con objeto de preservarla para las generaciones presentes y futuras. Esta política de preservación del medio ambiente nos ha conducido hacia cambios tecnológicos e institucionales, que han propiciado que el desarrollo de los sectores agrícola, forestal y pesquero transcurra priorizando la conservación del suelo, el agua y los recursos genéticos vegetales y animales (FAO, 1990).

En la actualidad, un 40 % del agua disponible es empleada para fines agrícolas y se espera un aumento demográfico que aumentará esta contribución hasta un 50 % (FAO, 1997). Por tanto, el incremento de la producción agroalimentaria pasa por una gestión adecuada del agua. Para poder satisfacer nuestras necesidades sin perjuicio del medio ambiente, debe priorizarse la prevención de la contaminación y el tratamiento de las aguas residuales para minimizar los efectos adversos que puedan provocar los contaminantes en la integridad de los ecosistemas.

1.1.2. EL SUELO

El suelo (del latín *solum* = *piso*) es una capa delgada de material que se encuentra situada entre la atmósfera y la corteza continental; es considerado el soporte físico sobre el que se asientan todos los seres vivos y la fuente primordial de materias primas. Está interconectado con otros recursos naturales tales como el aire, el agua, la fauna y la flora, actuando como un amortiguador natural que controla el transporte de elementos y sustancias químicas entre ellos. En él se lleva a cabo el crecimiento de la planta, ya que le suministra anclaje, agua, nutrientes y oxígeno, todos ellos necesarios para el desarrollo radicular, aunque dependiendo del tipo de suelo, el crecimiento se realizará de una forma u otra. Los suelos deben considerarse como formaciones geológicas naturales desarrolladas bajo condiciones muy diversas de clima y materiales de origen, lo cual justifica su continua evolución y, en consecuencia, su gran variedad (Brady y Weil, 2010; Gregory y Nortcliff, 2013).

El suelo ocupa aproximadamente el 29 % de la superficie terrestre y sobre él se realizan todas las actividades del hombre, como la agricultura, la ganadería, las infraestructuras industriales y urbanas, el transporte, etc. Estas actividades conllevan modificaciones inevitables del ecosistema, su estructura y funciones. De todos estos cambios, lo que el hombre percibe directamente son las alteraciones del paisaje, pero éstas son sólo el reflejo de cambios más profundos, como la pérdida de la biodiversidad, cambios en la estructura y funcionamiento del suelo, mayores flujos de energía, menor persistencia de los ciclos de la materia y el creciente deterioro del suelo.

De todos los usos del suelo, el agrícola es el que mayor interés genera, ya que necesitamos alimentar a una población que crece a un ritmo mayor de lo que es capaz de producir. Los suelos aptos para uso agrícola suponen un porcentaje pequeño del global disponible, pero además hay que tener en cuenta las pérdidas de tierra fértil, bien por su conversión a otros usos, o por la sobreexplotación y mala gestión que de ellas se realiza, que pueden provocar el deterioro y, en algunos casos, la pérdida irreversible del recurso.

Desde el punto de vista agronómico, el suelo puede considerarse como un sistema disperso constituido por tres fases: sólida, líquida y gaseosa, que constituye el soporte mecánico y, en parte, el sustento de las plantas. Según este concepto, el estudio del suelo debe dirigirse hacia dos objetivos fundamentalmente. Por una parte a considerar sus diversas propiedades, con referencia especial a la producción de plantas. Por otra, a su estudio científico, especialmente químico, para determinar la variación de su productividad y hallar los medios para su conservación y mejora. Cuando un suelo presenta una adecuada proporción de fases sólida, líquida y gaseosa, las raíces crecen, consiguiendo un buen anclaje y obteniendo suficiente cantidad de agua y nutrientes (Plaster, 2000; Porta y cols., 2003; Navarro y Navarro, 2013).

Son varios los usos agrícolas que se le pueden dar a un suelo, incluyendo la producción de alimentos, fibra, madera y plantas ornamentales. Es por tanto frecuente referirnos a tierra de cultivo, tierra de pasto, bosques, u otros usos agrícolas del suelo que requieren un cuidado especial del mismo (cultivo de flores, plantas caseras, etc.).

La Agricultura es una de las actividades humanas más estrechamente ligadas a la Naturaleza, pero también es una de las que más efectos negativos provoca sobre el medio ambiente, entre ellos, deforestación, erosión del suelo, desertificación, agotamiento de la vida silvestre y los recursos genéticos, salinización y alcalinización del suelo, sobreexplotación del suelo, efecto de los agroquímicos, etc (Navarro y cols., 2007).

Las técnicas agrícolas tradicionales basaban gran parte de sus operaciones en el laboreo del suelo, y debido a ello el suelo quedaba desprotegido y desagregado, expuesto a la acción de la lluvia y el viento (erosión, arrastre de sedimentos y la consiguiente

contaminación de aguas superficiales), disminuyendo su contenido en materia orgánica y su biodiversidad, aumentando su compactación y disminuyendo el agua almacenada en su perfil, pudiendo llegar a producirse la desertificación y pérdida del mismo (IGME, 2005).

En las últimas décadas se ha desarrollado una agricultura de conservación, cuyo objetivo es lograr la mínima perturbación del perfil del suelo, manteniendo una cobertura permanente (para protegerlo de la acción de la lluvia y el viento) y promoviendo la rotación de cultivos. De esta manera se puede conseguir que la regeneración del suelo sea más rápida que su degradación y que el incremento de la producción agrícola sea económico, ecológico y socialmente sostenible, ya que si se mejora la calidad del suelo, aumentará su producción agrícola.

Éste es el reto de la Humanidad, lograr una agricultura sostenible para conservar los recursos naturales y proteger el medio ambiente, lograr altas tasas de productividad y rentabilidad, y aumentar la salud para el hombre y el resto de los seres vivos, mediante el manejo racional de los sistemas agrícolas (Parr y cols., 1990; Lichtfouse y cols., 2009).

1.2. CONTAMINACIÓN DEL MEDIO AMBIENTE

1.2.1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA

Podemos definir la contaminación del agua como cualquier modificación, natural o artificial, que directa o indirectamente cambia la calidad del agua y destruye o perturba los recursos naturales (DOCE, 2000).

El crecimiento demográfico y de los asentamientos urbanos, y el desarrollo de la actividad industrial y agrícola han provocado una disminución en la calidad del agua, debido al aumento de la emisión de contaminantes que son vertidos en ríos o lagos para dispersarlos hasta que lleguen al mar. Lamentablemente, éste no posee una capacidad de dilución infinita y su capacidad de autodepuración tiene un límite que no debemos sobrepasar.

Pero no toda la contaminación es debida a la actividad humana, también puede proceder de fuentes naturales, como las cenizas generadas en erupciones volcánicas y elementos metálicos presentes en la corteza terrestre y los océanos. Las fuentes naturales suelen ser muy dispersas y no provocan concentraciones altas de contaminantes, al contrario que las fuentes artificiales, que suelen producirse en zonas más concretas y son por tanto más peligrosas.

Con independencia de su origen, podemos clasificar las fuentes de contaminación en dos grandes grupos (Figura 1.2):

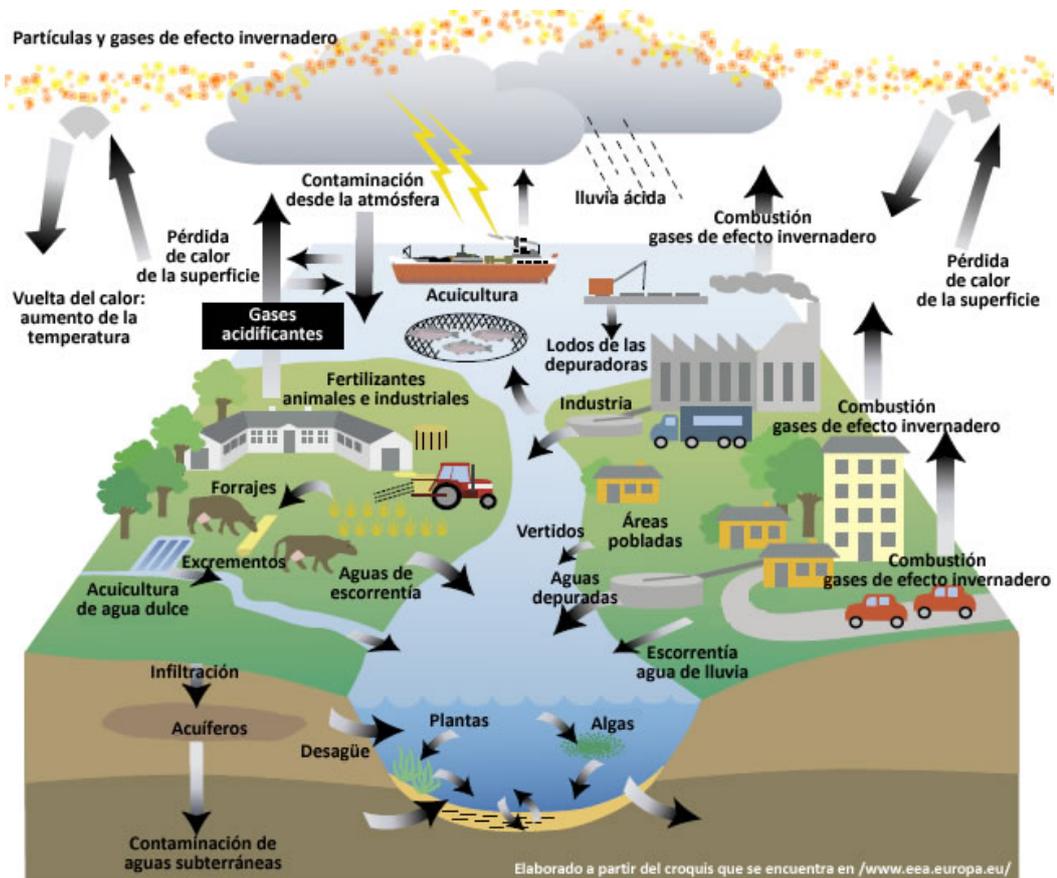


Figura 1.2: Fuentes puntuales y difusas de contaminación del agua.

- Las *fuentes puntuales*, en las que el contaminante se introduce en puntos específicos a través de tuberías o alcantarillas. Suelen ser continuas, lo que facilita su medición y control.
- Las *fuentes no puntuales o difusas*, en las que el contaminante no tiene un claro punto de ingreso en las aguas receptoras. Son difíciles de controlar y medir debido a su origen disperso y porque varían con las estaciones y el clima. El agua de lluvia arrastra a estos contaminantes a través de la superficie terrestre o se infiltra en el suelo, llegando a contaminar las aguas superficiales, subterráneas y costeras.

Entre las fuentes puntuales de contaminación se encuentran los efluentes de aguas residuales de origen urbano e industrial y la escorrentía y lixiviación de vertederos mal aislados. Entre las fuentes difusas figuran la escorrentía y lixiviación de vertederos incontrolados y todos los tipos de prácticas agrícolas y modos de utilización de la tierra, incluidos el pastoreo y la cría de ganado.

Como resultado de las actividades originarias de las fuentes puntuales y difusas de contaminación, se han liberado cantidades ingentes de contaminantes, que al incorporarse o encontrarse por encima de sus concentraciones normales en cualquier elemento del medio ambiente, pueden ocasionar graves problemas de contaminación y efectos indeseables sobre los ecosistemas y la salud humana (Calamari y cols., 1993). Los principales contaminantes presentes en el medio acuático se exponen en la Tabla 1.1.

De las posibles causas de contaminación del agua por plaguicidas, un 68 % se atribuye a las actividades agrícolas, un 17 % a vertidos de origen industrial, un 8 % al uso doméstico y un 7 % a diversos usos (Cooper, 1991).

Tabla 1.1: Principales contaminantes de ecosistemas acuáticos.

Sustancias químicas inorgánicas	<i>Sales, ácidos y materiales tóxicos. A concentraciones altas pueden provocar toxicidad en los seres vivos.</i>
Desechos orgánicos	<i>Conjunto de residuos orgánicos. Su presencia origina una proliferación de bacterias que agotan el oxígeno e impiden la vida en la zona.</i>
Nutrientes vegetales inorgánicos	<i>El exceso de nutrientes origina el crecimiento masivo de algas, provocando la eutrofización de las aguas. Cuando estas plantas mueren, las bacterias agotan el oxígeno disuelto, imposibilitando la vida.</i>
Microorganismos patógenos	<i>Virus, bacterias, protozoos y otros organismos transmisores de enfermedades como tifus, hepatitis, gastroenteritis, cólera, etc.</i>
Contaminantes térmicos	<i>El agua caliente procedente de centrales térmicas o industrias, eleva la temperatura del agua afectando la vida de los organismos al disminuir la concentración de oxígeno.</i>
Compuestos orgánicos	<i>Moléculas orgánicas como detergentes, plaguicidas, petróleo, plásticos, dioxinas, PHAs, PCBs, etc, permanecen durante largos periodos de tiempo en el agua por la dificultad de las bacterias para metabolizarlos.</i>
Sedimentos y materiales suspendidos	<i>Materiales en suspensión y partículas arrancadas del suelo y transportadas por el agua, que provocan problemas por turbidez y sedimentación. Representan la fuente de contaminación mayoritaria.</i>
Sustancias radiactivas	<i>Isótopos radiactivos solubles que pueden acumularse en tejidos vivos a lo largo de la cadena trófica, llegando a alcanzar concentraciones mayores de las que tenían en el agua.</i>

La principal fuente de contaminación hídrica debida a los plaguicidas es la Agricultura, bien por el empleo de malas técnicas agrícolas (como la aplicación directa del compuesto en balsas o canales de riego), o simplemente por las interacciones que se establecen entre estas sustancias y el medio ambiente. Los residuos de plaguicidas pueden ser arrastrados superficialmente por las aguas de lluvia y contaminar ríos, lagos y mares; pueden permanecer en el suelo y contaminar los siguientes cultivos o ser lixiviados y contaminar aguas subterráneas (Bucheli y cols., 1998; Rao, 1999; Zobrist y cols., 2000; Kolpin y cols., 2002; Arias-Estévez y cols., 2008). Si son muy volátiles, pueden pasar a la atmósfera y recorrer grandes distancias, aumentando el radio de acción de la contaminación. Aunque los ecosistemas poseen mecanismos químicos, microbiológicos y fotoquímicos que permiten la degradación de estas sustancias en mayor o menor

extensión, en ocasiones sucede, que los productos de transformación son más peligrosos que el compuesto original. En la Figura 1.3 se muestra un esquema simplificado de la contaminación por plaguicidas de aguas subterráneas y superficiales.

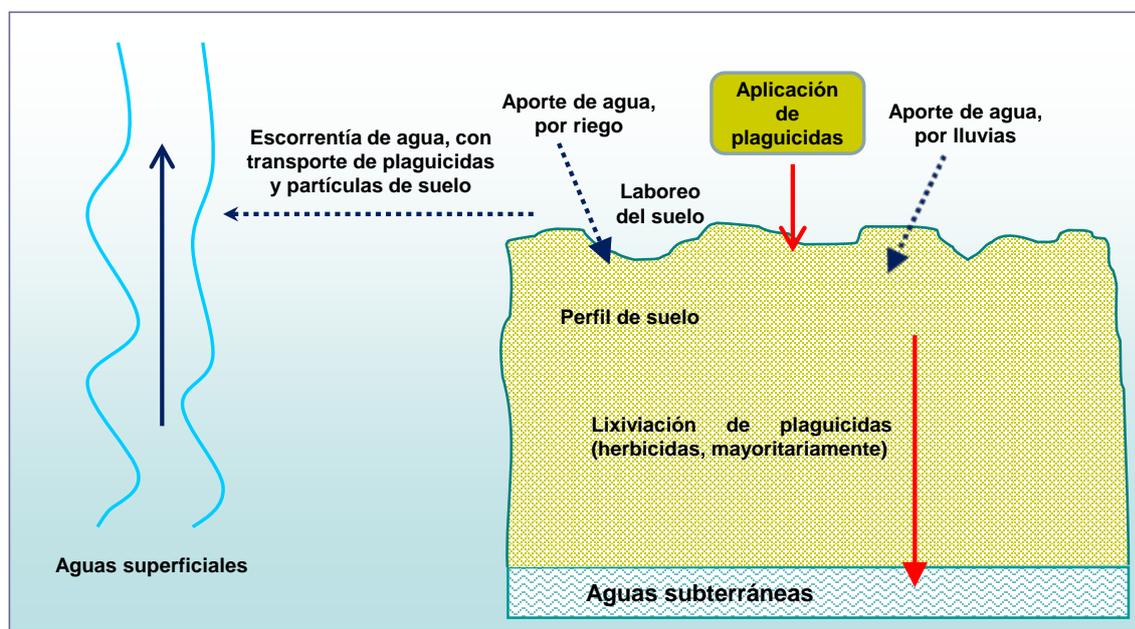


Figura 1.3: Contaminación difusa de aguas continentales.

Las consecuencias de esta contaminación en la calidad del agua son considerables, ya que pueden emplearse aguas contaminadas para abastecimiento de agua potable, aumentando considerablemente los riesgos para la salud de los consumidores.

Se han detectado residuos de plaguicidas en aguas subterráneas de todo el mundo, a concentraciones superiores a los valores permitidos por la UE para aguas de consumo humano ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ por plaguicida individual, establecido en la Directiva 98/83/EC). La protección frente a la contaminación y el deterioro, y la mejora y restauración del estado de las aguas superficiales y subterráneas es un objetivo prioritario de la política ambiental de la UE, tarea que desempeña a través de leyes y decretos en continua revisión. En España, la legislación aplicable para el control del medio hídrico se contempla en el RD 140/2003 de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano y las instalaciones que permiten su

suministro desde la captación hasta el grifo del consumidor garantizando su salubridad, calidad y limpieza. En este decreto también se especifican, los valores máximos admisibles de las sustancias que pueden suponer un riesgo para la salud humana. Otra normativa aplicable a la regulación del medio hídrico es el RD 1514/2009 de 2 de octubre, por el que se establecen los criterios y medidas específicos para prevenir y controlar la contaminación de las aguas subterráneas y el RD 60/2011 de 21 de enero, por el que se establecen las normas de calidad ambiental para las sustancias prioritarias y para otros contaminantes en aguas superficiales.

Las aguas subterráneas constituyen la mayor reserva de agua dulce líquida de la que disponemos, por tanto es esencial su protección y mantenimiento. Por este motivo, es prioritario desarrollar mecanismos preventivos para minimizar el vertido de residuos a los sistemas acuáticos, y técnicas de remediación, que favorezcan la reutilización de las aguas contaminadas.

1.2.2. CONTAMINACIÓN DEL SUELO

La contaminación del suelo consiste en la introducción de elementos extraños al mismo o la existencia de un nivel inusual de uno propio que, por sí mismo o por su efecto sobre los restantes componentes, genera un efecto negativo para los organismos del suelo, sus consumidores, o es susceptible de transmitirse a otros sistemas (Porta y cols., 2003).

Esta contaminación puede tener un origen natural, como es el caso del proceso de concentración y toxicidad que sufren algunos elementos metálicos presentes en los minerales originales de algunas rocas a medida que el suelo evoluciona, por ejemplo, rocas metamórficas con serpentinas con alta concentración en cromo y níquel, o por fenómenos naturales, como las erupciones volcánicas que liberan grandes cantidades de cenizas y metales pesados; o un origen antrópico (actividades industriales, mineras, agrícolas, ganaderas, asentamientos urbanos, instalaciones militares, vertederos, etc.).

Independientemente del origen, podemos clasificar la contaminación edáfica en dos grupos (Figura 1.4):



Figura 1.4: Contaminación local y difusa del suelo (AEMA, 2002).

- *Contaminación local:* en las que existe una relación directa entre la superficie contaminada y el origen de la contaminación.
- *Contaminación difusa:* causada por el transporte de sustancias contaminantes (solubles o particuladas) a lo largo de amplias zonas a menudo alejadas de la fuente de origen.

Entre las fuentes de contaminación local se encuentran la minería, las instalaciones industriales y los vertederos, tanto en funcionamiento como tras su cierre. Entre las fuentes de contaminación difusa se encuentran las deposiciones atmosféricas de agentes contaminantes acidificantes, metales pesados y compuestos orgánicos contenidos en las emisiones de la industria, el tráfico y la agricultura; el tratamiento y reciclaje inadecuados de los lodos de depuración y aguas residuales que pueden estar contaminados con metales pesados y compuestos orgánicos no biodegradables; y la

Agricultura, por el empleo de prácticas agrícolas que agravan el deterioro del suelo, así como el empleo de aditivos, fertilizantes y plaguicidas.

Pese a que el suelo es uno de los recursos más sensibles y vulnerables frente a la contaminación, hasta la segunda mitad del siglo XX se consideró que poseía una capacidad depurativa infinita, siendo capaz de degradar e inmovilizar los contaminantes. Esta capacidad para bloquear los efectos negativos de los contaminantes es lo que se conoce como poder de amortiguación del suelo, que depende de cada situación y tipo de suelo, y que tiene un límite. Si se supera la capacidad de amortiguación de un suelo para una o varias sustancias (situación de suelo contaminado), el suelo pasa de ser un sistema protector a ser causa de problemas ambientales para el agua, la atmósfera y los seres vivos.

Entre los principales contaminantes presentes en el suelo, podemos citar los que se exponen a continuación:

- Contaminantes metálicos: Mn, Zn, Cu, Cr, Pb, Ni, V, Mo, y en menor cantidad, Cd, Hg y Sb. Pueden formar complejos con las sustancias húmicas del suelo, precipitar como sales insolubles o formar compuestos liposolubles e incorporarse a la cadena trófica.
- Contaminantes orgánicos: dioxinas, PCBs, PHAs, plaguicidas, etc, que pueden acumularse en el suelo y permanecer largos periodos de tiempo, llegando a contaminar los siguientes cultivos, las aguas subterráneas, o incorporarse a la cadena trófica.
- Fertilizantes: su exceso puede provocar graves problemas de eutrofización y toxicidad debida a la acumulación de nitratos.
- Sustancias acidificantes: como SO₂, NO_x, que reducen gradualmente la capacidad de amortiguación del suelo, contribuyendo a la pérdida de nutrientes y disminuyendo la fertilidad del suelo.

- Sales solubles: Como NaCl, Na₂SO₄, CaCO₃ o MgCO₃. Es un fenómeno común en zonas áridas y produce una reducción en la disponibilidad de micronutrientes y la compactación del suelo.
- Sustancias radiactivas: pueden incorporarse a la cadena trófica y causar serios problemas ambientales.

La principal fuente de contaminación del suelo debida a los plaguicidas es la Agricultura. Se trata de una de las pocas actividades donde se introducen deliberadamente en el medio ambiente sustancias químicas, y la consecuencia directa de su aplicación es la generación de un residuo. El suelo es un ecosistema muy complejo, en el que coexisten multitud de poblaciones animales, vegetales y microbianas que mantienen entre sí, con el agua y con los elementos minerales edáficos, un equilibrio dinámico muy preciso (plaguicidas-suelo) que puede verse alterado por la introducción de estas sustancias en el medio. Además, hay que tener en cuenta que aunque los residuos se depositen primero en el suelo, pueden llegar a zonas más lejanas del área de aplicación arrastrados por el viento, cursos de aguas continentales, corrientes marinas y a través de las cadenas biológicas (Higgins y Burns, 1975; Rathore y Nollet, 2012).

Los efectos negativos que estos contaminantes han provocado en el suelo, van desde las razones económicas derivadas de su limitación de uso y la devaluación de los terrenos contaminados, hasta los riesgos directos que pueden ejercer en la salud de los seres vivos. Todo ello ha impulsado la adopción de medidas para paliar estos efectos y para promover la recuperación de las zonas afectadas.

Durante muchos años ha existido un vacío legal en cuanto a la protección del suelo, ya que aunque se conocía la gran sensibilidad y vulnerabilidad de este medio, la legislación europea y la española carecían de instrumentos normativos que promoviesen su protección. La Ley 10/1998 de 21 de abril, de residuos, constituyó la primera norma española que permite la protección eficaz de los suelos contra la contaminación y, en el caso de los ya contaminados, su identificación y caracterización utilizando para ello una metodología normalizada y técnicamente rigurosa. Con el RD 9/2005 de 14 de enero (por

el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados) se logró la unificación de los criterios de valoración de la contaminación. La Ley 22/2011, de 28 de julio, sustituye a la anteriormente vigente Ley 10/1998, de residuos y surge como resultado de la transposición a nuestro ordenamiento jurídico interno de la Directiva 2008/98/CE, de 19 de noviembre de 2008, por la que se derogan algunas Directivas integrándolas en una única norma (Directiva Marco de Residuos). El título V de la Ley 22/2011 contiene la regulación de los suelos contaminados, donde se mantiene el régimen jurídico anterior y se matizan aspectos como la determinación de los sujetos responsables de la contaminación, las obligaciones de información que afectan tanto a los titulares de las actividades potencialmente contaminantes del suelo, como a los titulares de los suelos contaminados y la creación de un inventario estatal de suelos contaminados.

1.3. PLAGUICIDAS: CONCEPTO Y COMPORTAMIENTO AMBIENTAL

Debido a la necesidad de alimentar a una población que crece a un gran ritmo, el hombre ha intentado combatir las plagas y enfermedades que sufren los cultivos con todos los medios a su alcance (Green, 1984; Levinson y Levinson, 1998). Estas estrategias se han concretado en el empleo de plaguicidas, que son sustancias activas o formulaciones comerciales que contienen una o más sustancias activas en un determinado porcentaje conjuntamente con aditivos y coadyuvantes que facilitan su acción, destinadas a luchar contra los parásitos animales y vegetales que atacan a los cultivos. Los plaguicidas han permitido el aumento de la producción de alimentos en las últimas décadas, pero su uso ha producido una gran cantidad de efectos adversos que pueden afectar a la salud de las personas que los manejan, al medio ambiente y al consumidor (Olea y cols., 2001; Goldner y cols., 2010; Kachaiyaphum y cols., 2010; Mnif y cols., 2011).

Los residuos de plaguicidas que se encuentran en el ambiente son consecuencia de los tratamientos fitosanitarios que se realizan con fines agrícolas y no agrícolas, como

los que se aplican en los campos de golf, en los márgenes de carreteras, en las vías de tren, metros, aeropuertos, etc. No se puede obviar el consumo doméstico de plaguicidas, que emplea formulaciones que contienen hasta el 2,5 % del producto puro para eliminar diversos insectos.

Los residuos de plaguicidas pueden ocasionar graves problemas de contaminación debido a su permanencia y acumulación en el suelo (aumentando su persistencia en las zonas tratadas), a su movilidad en el agua, el suelo y el aire (que favorece la contaminación de territorios alejados de la zona original de aplicación), a sus productos de degradación (que en ocasiones presentan una estabilidad y toxicidad mayor que la de los productos de partida), y a la posibilidad de acumulación en los organismos expuestos por su capacidad de biomagnificación, pudiendo provocar trastornos toxicológicos en los seres vivos sobre los que incide. De todos los riesgos asociados al empleo de plaguicidas, el que más preocupación genera es su presencia en el producto final y sus repercusiones en la salud del consumidor.

En este sentido, hay que señalar la atención preferente que durante muchos años se ha prestado a conocer la dinámica de estos compuestos en plantas y animales y a establecer el control de sus residuos en alimentos. Pero de forma paralela y sobre todo en las últimas tres décadas, la investigación se ha orientado en gran parte a conocer también su comportamiento en el suelo, debido a la gran interacción de los fitosanitarios con este medio (Khan, 1980; Mcall y cols., 1981; Navarro y Barba, 1996). Hay que tener en cuenta, que a diferencia de lo que ocurre en los seres vivos y/o en los medios hídrico y atmosférico, el plaguicida tiende a permanecer durante más tiempo en el suelo, ya que en aquellos, la metabolización o dilución es, en general, bastante más rápida. Hoy en día está claro por tanto, que la aparición de residuos tóxicos en el suelo es un problema importante y al que hay que prestarle la debida atención, lo cual viene suficientemente avalado por la gran cantidad de estudios que vienen realizándose sobre el tema en los últimos años. Baste decir, que bajo el criterio de búsqueda “pesticides” and “soil”, aparecen más de 20.000 citas incluidas en la *Web of Science* durante el periodo 2000-2015.

Una vez aplicados, los plaguicidas se incorporan al suelo, un medio donde pueden trasladarse y distribuirse, degradarse, permanecer en él con su estructura original o degradada durante un tiempo variable, o intercambiarse a otros sistemas. En la Figura 1.5 se muestra un esquema de los principales procesos que influyen en la dinámica de los plaguicidas en el suelo.

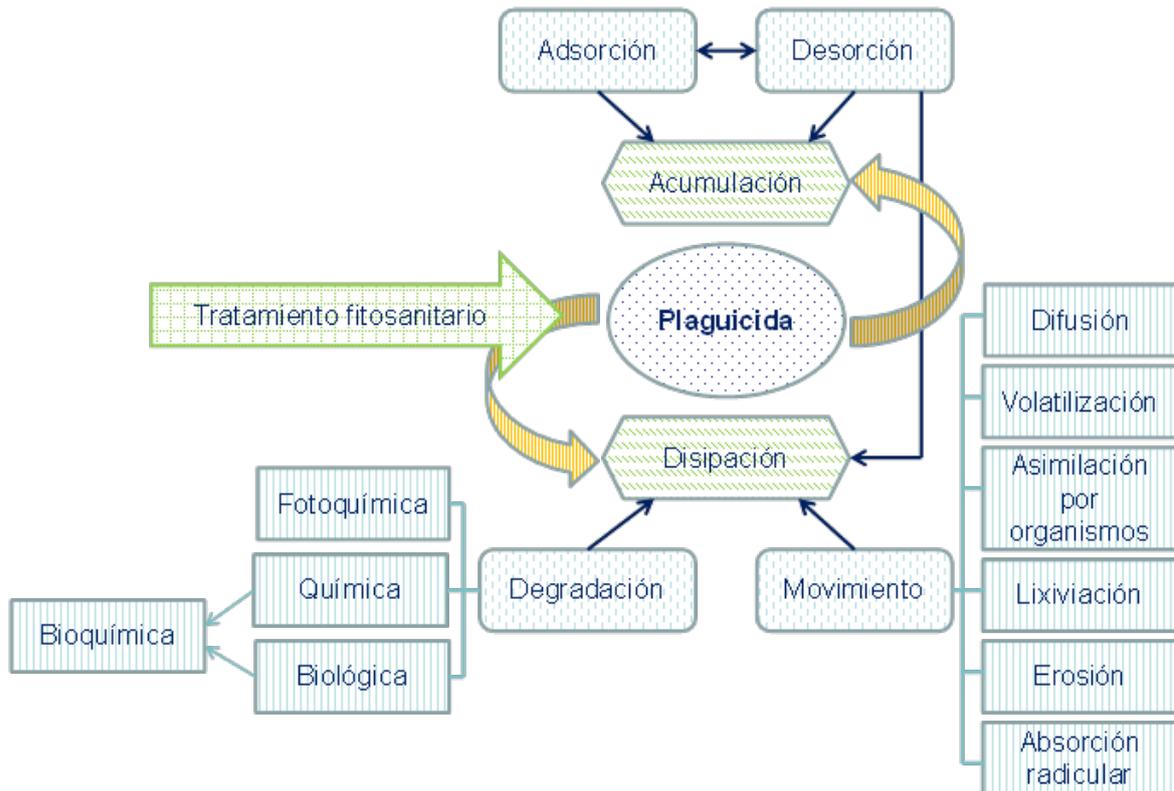


Figura 1.5: Representación esquemática de la dinámica de los plaguicidas en el suelo.

La interacción suelo-plaguicida-planta es bastante compleja. En esta dinámica (inactivación, pérdidas y transformaciones) intervienen diversos procesos de tipo físico, químico y microbiológico, todos relacionados entre sí y responsables de su dinámica, predominando sobre ellos los de adsorción-desorción coloidal y degradación (Heramosín y cols., 1991; Celis y cols., 1998; Gavrilesco, 2005; Ratan, 2006; Navarro y cols., 2007; Gamble, 2013). A partir de los datos físico-químicos de adsorción, movilidad y degradación, obtenidos en laboratorio, es posible predecir con notable fiabilidad el comportamiento de los plaguicidas en el suelo.

Adsorción-desorción. La adsorción es un fenómeno de tipo físico o químico por el cual las moléculas o iones del plaguicida (en estado líquido o vapor) en contacto con el suelo, quedan retenidas sobre éste durante un determinado periodo de tiempo (Figura 1.6). En este sentido, las fracciones coloidales del suelo, tanto las inorgánicas (arcillas) como las orgánicas (humus) ejercen un papel fundamental en este proceso debido a las innumerables cargas negativas de ambos coloides (Orlov y Sadovnikova, 2005; Cornejo y cols., 2008).

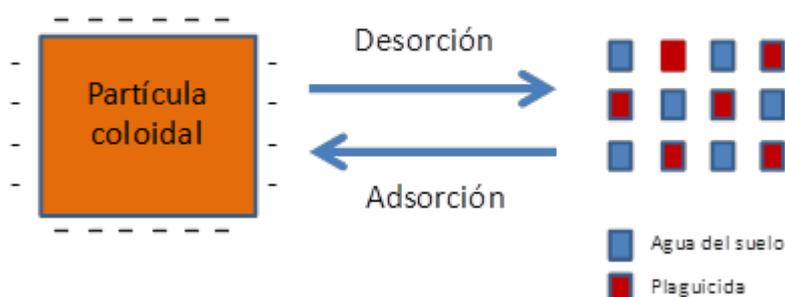


Figura 1.6: Esquema del proceso de adsorción de los plaguicidas en el suelo.

Esta retención se puede estimar mediante el coeficiente de distribución (K_d), que relaciona las concentraciones del compuesto en las fases sólida y líquida, y es directamente proporcional a la solubilidad del plaguicida en agua e inversamente proporcional al contenido de materia orgánica y arcilla del suelo (Hermosín y Cornejo, 1994; Albarrán y cols., 2004):

$$K_d = C_a / C_d$$

donde C_a ($\mu\text{g g}^{-1}$) es la concentración del plaguicida absorbida en el suelo, C_d ($\mu\text{g mL}^{-1}$) es la concentración del plaguicida en disolución y K_d (mL g^{-1}) es el coeficiente de partición entre suelo y agua. Se han propuesto varios métodos para medir el coeficiente de distribución o partición (Karickhoff y Brown, 1978; Veith y cols., 1979). Karickhoff y cols. (1979) demostraron que existe una correlación lineal entre el coeficiente de partición y el contenido en carbono orgánico del suelo (CO, en %), obteniendo una ecuación para la constante de adsorción (K_{CO}) aplicable a todo tipo de suelos:

$$K_{CO} = K_d / \text{CO} \cdot 100$$

En numerosos trabajos se ha puesto de manifiesto que los valores de K_d están en relación directa con la concentración del plaguicida en el suelo (Giles y cols., 1960; Wauchope y cols., 2002; Papiernik y cols., 2006; Dos Reis y cols., 2014).

Si una molécula de plaguicida está fuertemente retenida por las fracciones coloidales del suelo, difícilmente podrá ser lixiviada, volatilizada o degradada por microorganismos. Por tanto, la adsorción puede modificar la actividad (dando lugar a una inactivación de los plaguicidas, ya que si las moléculas están bloqueadas no podrán ejercer su efecto tóxico), la persistencia (provocando un aumento en la permanencia de estos compuestos en el suelo, con el consiguiente riesgo de contaminación) y la degradación (pudiendo aumentarla, impedirla o retrasarla) de estas sustancias. Entre los factores más influyentes en el proceso de adsorción se encuentran las características físico-químicas del plaguicida, la humedad, temperatura y pH del suelo, la naturaleza y composición coloidal del suelo, y la naturaleza y el estado de saturación de los coloides (Haberhauer y cols., 2000). En la Tabla 1.2 se resumen las características físico-químicas que influyen en la evolución ambiental de los plaguicidas.

Difusión. Es la responsable del movimiento de las partículas del plaguicida a través del suelo, al pasar de una zona de mayor a otra de menor concentración. Los principales factores que afectan a este proceso son el coeficiente de difusión, la solubilidad y presión de vapor del plaguicida y sobre todo la temperatura, humedad y porosidad del suelo y el grado de adsorción del compuesto (Graham-Bryce, 1969).

Volatilización. La evaporación de los plaguicidas del suelo y su dispersión en la atmósfera constituye uno de los procesos más frecuentes implicados en su movimiento y desaparición. Depende de la temperatura, composición coloidal, porosidad, estructura, contenido en agua y pH del suelo, y de la presión de vapor, la naturaleza y concentración del plaguicida en el suelo y el grado de adsorción que presente (Gan y cols., 1998; Majewski, 1999; Schroll y cols., 1999; Neumans y cols., 2000; Davie-Martin y cols., 2012; García y cols., 2014).

Tabla 1.2: Principales características físico-químicas de los plaguicidas influyentes en su comportamiento mediambiental.

Solubilidad en agua	<i>Indica la máxima concentración de plaguicida que se disuelve en un volumen de agua.</i>
Coefficiente de partición octanol-agua (K_{ow})	<i>Calcula el potencial lipofílico o hidrofílico de una sustancia para preveer su evolución ambiental en los seres vivos y el suelo.</i>
Presión de vapor (P_v)	<i>Mide la velocidad de volatilización del compuesto y la probabilidad de que penetre en la atmósfera.</i>
Constante de Henry (H)	<i>Relaciona la solubilidad en agua, la presión de vapor y el peso molecular, y representa la tendencia de una sustancia a volatilizarse.</i>
Índice de ubicuidad en agua subterránea o Índice GUS	<i>Advierte sobre el potencial de lixiviación de un plaguicida en el suelo y de la probabilidad de contaminar acuíferos.</i>
Coefficiente de adsorción al carbono orgánico (K_{oc})	<i>Representa el grado de retención de los plaguicidas en el suelo y ofrece una estimación de la biodisponibilidad y la persistencia del plaguicida.</i>
Persistencia	<i>Se calcula mediante el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) que es el tiempo que transcurre desde que se aplica el plaguicida hasta que su concentración se reduce a la mitad.</i>

Asimilación por los organismos del suelo. En los suelos agrícolas existen muchos organismos capaces de degradar y absorber determinados plaguicidas, que se acumulan y se pueden encontrar a concentraciones superiores a los niveles ambientales. El coeficiente de partición entre octanol y agua ($\log K_{ow}$) nos permite estimar la probabilidad de absorción y distribución de un plaguicida en un determinado organismo. Un coeficiente alto indica que el plaguicida se acumulará en los organismos vivos, mientras que un coeficiente bajo disminuirá el potencial de bioacumulación (Voice y cols., 1983; Ros y cols., 2003; Jager y cols., 2005; Armitage y Gobas, 2007).

Lixiviación. Es el arrastre de los plaguicidas a través del suelo debido a las aguas de lluvia o riego, pudiendo llegar a provocar la contaminación de aguas subterráneas (Reichenberger y cols., 2007). En el proceso de lixiviación, las características físico-químicas del plaguicida, así como las características del suelo (textura, contenido de arcillas, materia orgánica y permeabilidad) juegan un papel preponderante (Cox y cols.,

1997; Guzella y cols., 2001; Navarro y cols., 2007; Velarde y cols., 2007; Köhne y cols., 2009a,b). Sin embargo, entre todas ellas, el contenido en carbono orgánico es el factor más importante, ya que condiciona en gran proporción la adsorción de los plaguicidas y, en consecuencia, su movilidad (Huang y Lee, 2001; Worrall y cols., 2001; Wauchope y cols., 2002; Majumdar y Singh, 2007; Gámiz y cols., 2012; Navarro y cols., 2012; Fenoll y cols., 2014a,b). El coeficiente de adsorción a la materia orgánica del suelo (K_{OC}) es universalmente usado como medida de la movilidad potencial de los plaguicidas en el suelo. Sin embargo, también se ha demostrado recientemente que el contenido en calcita tiene un efecto importante en la retención de plaguicidas en suelos con alto contenido en $CaCO_3$ (El Arfaoui y cols., 2012).

El movimiento del plaguicida puede realizarse en disolución, suspendido en el agua o simplemente emulsionado. La magnitud del proceso, que puede ser cuantificado en cierta medida mediante experimentos de laboratorio utilizando columnas de suelo a las que se aplica el plaguicida objeto de estudio o en campo, mediante el empleo de lisímetros, depende de la naturaleza del producto utilizado y sobre todo de la composición coloidal del suelo y de sus posibilidades de adsorción. La movilidad relativa (distancia de lixiviación) es inversamente proporcional al coeficiente de distribución K_d en el suelo.

Durante las últimas décadas se han propuesto diversos modelos para evaluar la movilidad de los plaguicidas a través del suelo. La mayoría de los índices publicados para evaluar el potencial de lixiviación incluyen la degradación y la adsorción como factores principales (Laskowski y cols., 1982; McCall y cols., 1983; Gustafson, 1989; Spadotto, 2002; USEPA, 2014), aunque existen otros que incluyen parámetros del suelo y medioambientales (Cohen y cols., 1984; Rao y cols., 1985; Meeks y Dean, 1990; Hantush y cols., 2000; Charnay y cols., 2005; Lindhal y Bockstaller, 2012).

Erosión. La erosión provoca la destrucción de los agregados del suelo y la indefensión del mismo, ya que el suelo queda desprotegido y las partículas generadas en la ruptura pueden ser arrastradas por el agua, el viento o los seres vivos. Si hay

plaguicidas depositados en el suelo, el arrastre provocado por el viento o las aguas de escorrentía puede dar lugar a la contaminación de aguas superficiales o de otras superficies de terreno. Entre los factores que influyen en este proceso destacan la pendiente del suelo, la formulación del plaguicida usada y el tiempo transcurrido desde su aplicación, la estabilidad estructural del suelo y la vegetación que soporta, la intensidad de la lluvia, las características físico-químicas del plaguicida y su grado de adsorción (Giráldez, 1998).

Absorción por las plantas. Cuando un plaguicida es aplicado a un cultivo, una parte del producto es asimilado por las plantas y la otra por el suelo. A su vez, las plantas pueden absorber algunos de los plaguicidas que se han incorporado al suelo en proporciones variables, que dependerán de la naturaleza del cultivo, las propiedades físico-químicas del plaguicida, las condiciones climatológicas, el tipo de suelo y el nivel de contaminación del mismo (Jiang y cols., 2011).

Degradación. La degradación es el segundo proceso más importante implicado en la evolución de los plaguicidas en el suelo, y es el responsable, junto con el movimiento, de su desaparición en este medio.

La mayoría de los modelos propuestos para describir la desaparición de un plaguicida en el suelo, están basados en la consideración de una única variable dependiente, la concentración del plaguicida. Así, si representamos gráficamente la evolución de estos residuos frente al tiempo transcurrido desde la aplicación de los mismos, se obtiene un gráfico de tipo exponencial (Figura 1.7) que responde a la siguiente ecuación:

$$R_t = R_0 e^{(-kt)}$$

la cual se puede transformar, mediante un ajuste lineal semilogarítmico, en una recta del tipo:

$$\ln R_t = \ln R_0 - kt$$

donde R_t es el residuo al cabo de un tiempo t ; R_0 , el residuo teórico inicial; k , la constante de la reacción (pendiente de la recta) y t , el tiempo transcurrido desde la aplicación. A partir del valor de la constante k , se puede obtener el tiempo de vida media (tiempo necesario para la disipación de la mitad de la cantidad de plaguicida inicialmente presente o depositada en el suelo) para un determinado plaguicida mediante la siguiente expresión:

$$t_{1/2} = \ln 2/k = 0,693/k$$

A partir de este valor obtenido para el tiempo de vida media, se puede comparar la persistencia (tendencia de un determinado compuesto a conservar sus propiedades estructurales inalteradas durante un cierto periodo de tiempo en el medio en el cual es distribuido y/o transportado) de diferentes plaguicidas en el suelo.

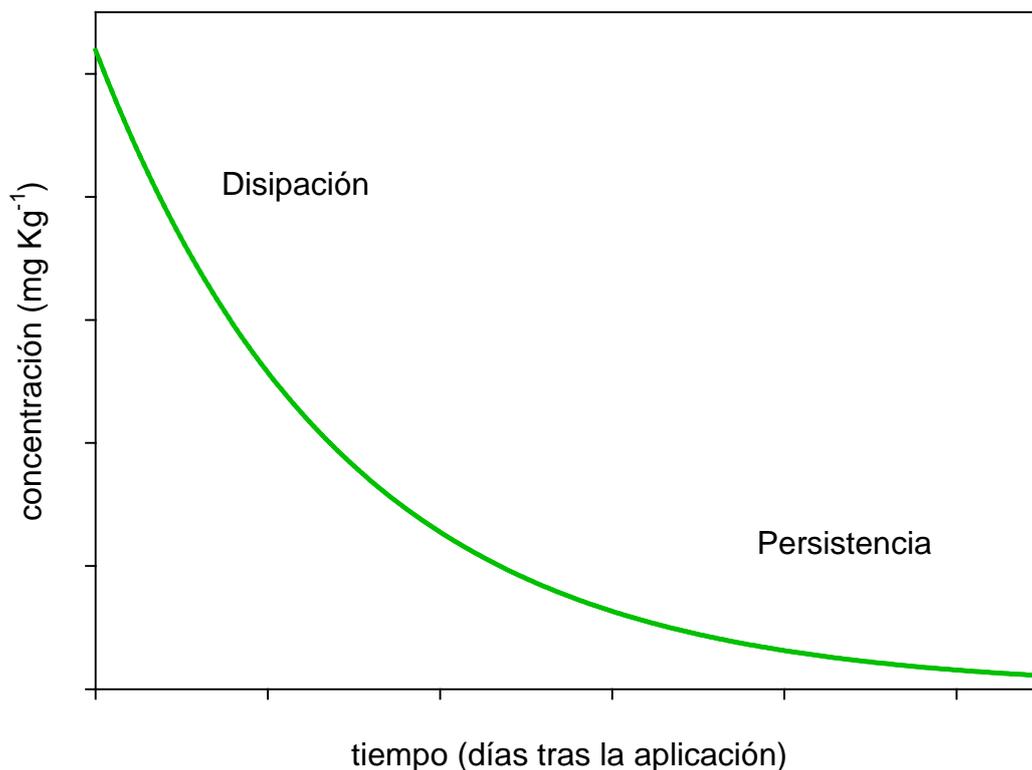


Figura 1.7: Curva típica de disipación de plaguicidas.

De las diferentes vías en que transcurre la desaparición de los residuos en el suelo, tres son los procesos que debemos destacar: fotodescomposición o degradación fotoquímica, degradación química y degradación biológica.

Es un hecho comprobado, que numerosos plaguicidas se descomponen por acción de la luz ultravioleta (UV), aunque la máxima descomposición ocurre a longitudes de onda algo más cortas que las que llegan a la superficie terrestre (< 290 nm). El proceso se origina cuando la molécula plaguicida recibe energía, produciéndose una excitación de electrones con la posible ruptura o formación de enlaces menos estables. La fotólisis puede ser directa, al absorber el plaguicida luz UV dentro del espectro de la radiación solar (< 300 nm) o indirecta, cuando la energía es absorbida por otros compuestos que posteriormente la transmiten a la molécula de plaguicida o bien dan lugar a diferentes especies reactivas. En la Figura 1.8 se muestra un esquema de las etapas del proceso de descomposición, que son: iniciación, propagación y terminación (Wolfe y cols., 1978).

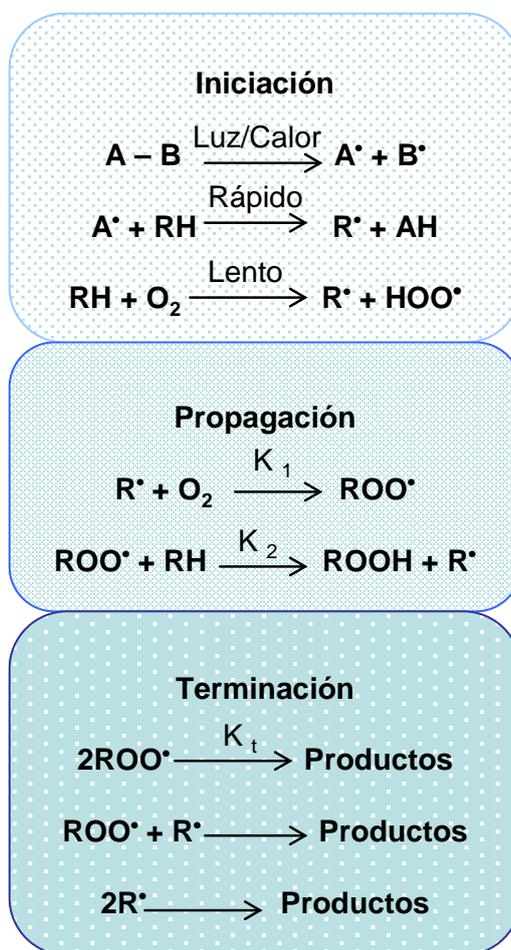


Figura 1.8: Esquema del proceso de fotodescomposición.

Esta circunstancia ha hecho que sean bastantes los estudios realizados con el fin de conocer los distintos mecanismos mediante los cuales pueden fotodegradarse los plaguicidas, tanto en el suelo como en el agua (Zeep y Cline, 1977; Dureja y Chattopadhyay, 1995; Romero y cols., 1995; Cheng y Hwang, 1996; Conceicao y cols., 2000; Perchenrancier y cols., 2005; Spliid y cols., 2006; Remucal, 2014). En cuanto a los factores que influyen en el proceso, se pueden citar como principales: la presencia de catalizadores fotoquímicos, intensidad y tiempo de exposición a la radiación, pH y grado de aireación del suelo, estructura química y estado físico del plaguicida y grado de adsorción a los coloides.

Por otra parte, en principio, cabe diferenciar la degradación química de la biológica, aunque en muchos casos están íntimamente relacionadas entre sí y no resulta fácil establecer una independencia entre ambos procesos. Para ello, habría que recurrir a una destrucción de los microorganismos del suelo mediante técnicas de radiación o esterilización adecuadas, lo cual supone también la alteración de otros sistemas catalíticos que influyen de manera notoria en la degradación. Por tanto, ambos tipos suelen aunarse y tratarse como degradación bioquímica (Fenner y cols., 2013; Jacobsen y cols., 2014).

La degradación química tiene lugar mediante procesos de oxidación, reducción, hidroxilación, desalquilación, rotura de anillos, hidrólisis e hidratación, mientras que la degradación biológica se produce por la acción de los microorganismos, bacterias, algas y hongos del suelo sobre los plaguicidas, que obtienen el alimento y la energía para su crecimiento por la descomposición de estos compuestos, sobre todo cuando carecen de otras fuentes. Muchas de las reacciones que sufren los plaguicidas en el agua y el suelo son catalizadas por estos microorganismos, que son capaces de degradar estos compuestos y generar productos metabólicos (Tabla 1.3). A su vez, estos metabolitos pueden incorporarse por polimerización a las sustancias húmicas del suelo, produciendo otras estructuras de gran estabilidad. A estas estructuras, no extractables y químicamente inidentificables, que permanecen en las fracciones húmicas del suelo después de realizar una extracción con disolventes de distinta polaridad, se les conoce como residuos ligados

al suelo y su formación está considerada un método de descontaminación de suelos (se consigue la inactivación del compuesto original por la formación de estas estructuras complejas).

Tabla 1.3: Transformaciones bioquímicas más comunes en el suelo.

Oxidación	$RCH_3 \rightarrow RCH_2OH$
Desalquilación oxidativa	$ROCH_3 \rightarrow ROH + HCHO$
Descarboxilación	$RCOOH \rightarrow R-H + CO_2$
Hidroxilación aromática	$Ar \rightarrow ArOH$
Ruptura de anillos	$Ar(OH)_2 \rightarrow CHOCHCHCOHCOOH$
β-oxidación	$CH_3CH_2CH_2COOH \rightarrow CH_3COOH + CH_3COOH$
Epoxidación	$RC=CR \rightarrow RC-CR$
	$\begin{array}{c} \backslash / \\ O \end{array}$
Oxidación de compuestos con S	$R_2S \rightarrow R_2SO$
Oxidación de aminoácidos	$RNH_2 \rightarrow RNO_2$
Deshalogenación hidrolítica	$RCHClCH_3 \rightarrow RCHOHCH_3 + Cl^-$
Deshalogenación reductiva	$RCCl_2R \rightarrow RCHClR + Cl^-$
Deshidrohalogenación	$RCH_2CHClCH_3 \rightarrow RHC=CHCH_3$
Nitrorreducción	$RNO_2 \rightarrow RNH_2$

Entre los principales factores que afectan al proceso de degradación se encuentran la naturaleza química del plaguicida (estructura molecular, materia activa, polaridad, volatilidad, etc.), la formulación utilizada, la dosis, número de tratamientos y forma de aplicación (Bischoff y cols., 2005; Sopeña y cols., 2007), la humedad y pH del suelo, la cantidad y tipo de microorganismos presentes, la naturaleza de los coloides y contenido en materia orgánica (Barriuso y cols., 1997; Hustert y Moza, 1997; Houot y cols., 1998; Crespín y cols., 2001; Rice y cols., 2002; Briceño y cols., 2007; Cabrera y cols., 2007; Grenni y cols., 2012) y las condiciones ambientales, sobre todo temperatura y humedad (Mervosh y cols., 1995; Baer y Calvet, 1997; Cáceres y cols., 2008).

1.4. TÉCNICAS DE DESCONTAMINACIÓN PARA LA REMEDIACIÓN DEL MEDIO AMBIENTE

Desde un punto de vista agronómico, lo ideal es que los plaguicidas persistan el tiempo necesario para controlar las plagas y enfermedades de los cultivos. Pero cuanto mayor es este tiempo, mayor es el riesgo de contaminación del medio ambiente (aire, agua y suelo) y el riesgo para la salud humana. La demanda de una sociedad cada vez más concienciada en la preservación de los recursos naturales, ha impulsado en la última década el desarrollo de nuevas tecnologías, cuyo objetivo es la descontaminación y reutilización de aguas y suelos contaminados por la acción antropogénica.

1.4.1. TÉCNICAS DE DEPURACIÓN Y PURIFICACIÓN DE AGUAS

Como se ha comentado anteriormente, el agua es un recurso esencial cuya disponibilidad ha disminuido debido, por una parte, a la acción del hombre, y por otra, a los cambios climatológicos. Esta situación ha derivado en una mayor diferencia en la distribución de este recurso, bastante desigual de por sí.

Con objeto de garantizar su abastecimiento y conservación, se han desarrollado diferentes técnicas, las llamadas técnicas de depuración o descontaminación, para liberar al agua de cualquier sustancia contaminante que contenga y permitir su uso y reutilización. La selección de una u otra técnica depende principalmente del tipo de agua a tratar (domésticas, urbanas, industriales, agrícolas, naturales, etc.) y del tipo de contaminante presente (sólidos, bacterias, algas, especies inorgánicas y compuestos orgánicos, entre otros).

Las técnicas de descontaminación de aguas se pueden clasificar en base a dos criterios: la naturaleza del tratamiento realizado y el tipo de impureza que se quiere eliminar. Dependiendo de la naturaleza del tratamiento, se pueden dividir en tres grandes grupos:

- Técnicas físicas
- Técnicas químicas
- Técnicas biológicas

En virtud del tipo de contaminante que se quiere eliminar, podemos distinguir tres grupos:

1.4.1.1. Tratamientos primarios. Engloba todas las técnicas cuyo objetivo es la separación del material sedimentable y partículas en suspensión presentes en el agua a tratar. Entre los procesos más representativos de este grupo destacan los siguientes:

- Desbaste.

El agua se hace pasar a través de unas rejillas metálicas de 6 o más mm, dispuestas paralelamente y espaciadas entre 10 y 100 mm, para eliminar las partículas de mayor tamaño, como botellas, latas, plásticos, etc., evitándose así que obstruyan o dificulten los procesos posteriores. Está considerado como un proceso de pre-tratamiento ya que suele realizarse previamente a cualquier otro.

- Decantación.

Este proceso se basa en la fuerza de la gravedad, que hace que las partículas más densas que el agua se depositen en el fondo de los equipos. Existen tres tipos: decantación estática (cuando el agua circula con un flujo laminar continuo), por contacto de fangos (favorece la floculación y la adsorción de partículas disueltas sobre los flóculos generados) y de flujo laminar (consiste en multiplicar en un mismo depósito las superficies de separación agua-fango).

- Filtración.

En este proceso se hace pasar el agua a través de un medio poroso para retener la mayor cantidad posible de partículas en suspensión. Los filtros utilizados suelen ser

lechos de arena, dispuesta en varias capas de distinto tamaño de partícula, o tierra de diatomeas, que se emplea fundamentalmente cuando se tratan aguas industriales.

- Coagulación.

En este proceso se adiciona un coagulante (reactivo químico que en solución aporta carga eléctrica contraria a la del coloide) para desestabilizar la suspensión coloidal y favorecer la floculación de las mismas y así obtener un material que sedimente más fácilmente. Los coagulantes suelen ser sales de Fe^{3+} (Cl_3Fe o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), sales de Al^{3+} ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ o policloruro de aluminio) y polielectrolitos (poliacrilamidas, ácidos poliacrílicos o polivinilaminas).

1.4.1.2. Tratamientos secundarios. Estos procesos se basan en el empleo de microorganismos para eliminar la materia orgánica biodegradable, aprovechando la actividad metabólica que ejercen sobre la misma. Pueden agruparse en dos grupos: procesos aerobios y anaerobios, siendo estos últimos más indicados cuando las aguas tienen una elevada carga orgánica. Entre ellos destacan las siguientes:

- Fangos activados.

Este proceso aerobio consiste en un cultivo en suspensión en el que se mezcla el agua contaminada con flóculos biológicos, en los que se adsorbe la materia orgánica, la cual puede ser degradada por las bacterias presentes. El medio aerobio suele ser una balsa con aireación. Además de este proceso, se debe realizar una sedimentación, para separar los flóculos del agua, y una recirculación de fangos, para mantener una concentración elevada de microorganismos en el sistema.

- Lechos bacterianos.

En este proceso aerobio los microorganismos se inmovilizan en la superficie de un sólido, que suelen ser lechos fijos de gran diámetro, rellenos con material poroso dispuesto de manera que desarrolle una gran superficie. La oxidación de la materia

orgánica se produce al hacer circular el agua contaminada y aire a través del sólido poroso.

1.4.1.3. Tratamientos terciarios. Se emplean para eliminar contaminantes selectivos que no pueden degradarse con los tratamientos primarios y secundarios. De ellas destacaremos las siguientes:

- Adsorción.

Se basa en la captación de una sustancia soluble sobre la superficie de un sólido. Está considerado un tratamiento de refinado, empleándose con posterioridad a los tratamientos habituales. El sólido que se utiliza habitualmente para la descontaminación de aguas es el carbón activo, en forma granular (está indicado para eliminar elementos traza) o en forma de polvo (utilizado en procesos biológicos cuando el agua tiene contaminantes tóxicos), aunque también pueden utilizarse otros adsorbentes más económicos como zeolitas y arcillas (montmorillonita, sepiolita, bentonita, etc.). Se aplica para eliminar desde sustancias orgánicas (colorantes, fenol, mercaptanos, etc.) hasta metales pesados en todos sus estados de oxidación.

- Desinfección.

Consiste en la destrucción de cualquier microorganismo (bacterias, virus, protozoos, etc.) que pueda contener el agua a tratar. Aunque se pueden utilizar distintos procesos, como la ebullición o la electrolización, el método de desinfección más utilizado es la cloración debido a su bajo costo y a la rapidez de su aplicación. Los reactivos más utilizados son el cloro y sus derivados (NaClO y ClO_2).

- Electrodialisis.

Esta técnica se basa en el empleo de membranas selectivas a grupos cargados eléctricamente. La fuerza motriz del proceso, responsable del flujo de iones a través de las membranas, es una diferencia de potencial eléctrico. Los equipos de electrodialisis están formados por un conjunto de membranas aniónicas y catiónicas, dispuestas en

forma alterna, y separadas por espaciadores que provocan turbulencias para evitar las deposiciones de materiales en la superficie de las membranas y homogeneizar la concentración. El agua contaminada se hace fluir en dirección longitudinal a las membranas y el campo eléctrico provoca un flujo trasversal de aniones hacia el ánodo y de cationes hacia el cátodo. Las membranas catiónicas (cargadas negativamente) permiten sólo el paso de cationes y las aniónicas (cargadas positivamente), el de aniones. Así se consigue que el agua contaminada se separe en dos efluentes, uno con una elevada concentración de sales y el otro desalinizado.

- Ósmosis inversa.

Este proceso consiste en generar, mediante una membrana permeable al agua, una solución acuosa con bajo contenido en sal a partir de otra con alto contenido en sal. Las membranas empleadas se pueden fabricar con materiales poliméricos, cerámicos o metálicos y pueden presentarse en configuración tipo módulos en espiral (de 20-30 cm de diámetro y 100-150 cm de largo; dispuestas en número de 5-7 en el interior de carcasas de plástico reforzadas con fibra) o tipo fibra hueca (de 100 mm de diámetro, dispuestas en módulos que contienen 1000 unidades). Entre las aplicaciones de esta técnica se encuentran la generación de agua ultrapura y la desalación de aguas salobres y marinas para consumo humano.

1.4.1.4. Procesos Avanzados de Oxidación. Aunque podría considerarse un proceso de tratamiento terciario, se le ha asignado un apartado individual debido a su creciente importancia y al hecho de que se ha aplicado una de estas técnicas, la fotocatalisis heterogénea, para lograr los objetivos indicados en esta Memoria.

Los tratamientos convencionales para purificar aguas, en ocasiones resultan insuficientes para eliminar el contaminante hasta alcanzar los límites establecidos por ley, o por el uso posterior que se vaya a dar al efluente tratado, por lo que se requieren otras etapas de tratamiento que logren este objetivo. Los últimos estudios en la purificación de aguas, se han enfocado en el desarrollo de procedimientos de oxidación de compuestos orgánicos muy persistentes que se encuentran disueltos en el medio acuático. Estos

métodos, denominados Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), se basan en procedimientos catalíticos y fotoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura de los contaminantes, causando su degradación en el agua por la generación y uso de especies transitorias muy reactivas, principalmente radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Este radical es un potente oxidante, capaz de degradar rápidamente a muchos compuestos orgánicos hasta dióxido de carbono, agua y sales minerales (Maldonado y cols., 2007). Dependiendo del tipo de energía con la que se genera la especie radical, los PAOs se clasifican en dos grandes grupos (Tabla 1.4):

- 1) Procesos fotoquímicos, en los que se utiliza energía luminosa, solar o artificial, para producir estos radicales libres.
- 2) Procesos no fotoquímicos, que emplean otros tipos de energía para obtener especies reactivas potentes.

Tabla 1.4: Resumen de los principales procesos avanzados de oxidación.

Procesos Fotoquímicos	Procesos no fotoquímicos
UV/H ₂ O ₂	Oxidación electroquímica
UV/O ₃	Procesos Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) y relacionados
Fotólisis del agua en el UV de vacío	Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻)
Foto-Fenton y relacionados	Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)
Fotocatálisis heterogénea	Plasma no térmico
	Radiólisis γ , tratamiento con haces de e ⁻
	Descarga electrohidráulica-ultrasonido

En general, el uso de estos procesos presenta grandes ventajas respecto a los tratamientos convencionales ya que se suele conseguir la completa destrucción del contaminante, transformándolo químicamente en una especie inocua, o al menos mucho menos peligrosa, siendo capaces de eliminar contaminantes que resisten los tratamientos convencionales. Pueden actuar sobre contaminantes que se encuentran a concentraciones muy bajas (ppb) y reducen la generación de subproductos de reacción y de contaminantes residuales como desinfectantes, cloro, etc.

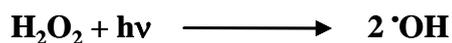
A su vez, las tecnologías fotoquímicas están siendo ampliamente estudiadas debido a que el uso de luz como fuente de energía proporciona ciertas ventajas en el tratamiento de aguas, entre otras podemos citar:

- Aumenta la velocidad de la reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz.
- Evita o reduce el uso de O_3 , lo que implica una reducción de los costos y de los riesgos para la salud y el medio ambiente.
- Evita cambios de Ph drásticos, necesarios en algunas técnicas no fotoquímicas.
- Al necesitar menos potencia para generar la especie radical hidroxilo, se reducen los costos operativos.
- Aumenta la flexibilidad del sistema, permitiendo el empleo de gran variedad de oxidantes.
- En algunos casos se pueden utilizar procesos fotolíticas directos, sin adición de reactivos químicos, lo que resulta de gran utilidad para compuestos que reaccionan lentamente con $\cdot OH$.

A continuación se explican brevemente algunos de los procesos fotoquímicos más utilizados para la purificación de aguas.

- *UV/H₂O₂*.

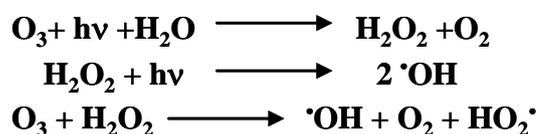
La fotólisis del H_2O_2 se suele realizar utilizando lámparas de vapor de mercurio de baja o media presión ($\epsilon = 18,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 254 nm). Esta técnica presenta grandes ventajas: el oxidante es térmicamente estable, comercialmente muy accesible y puede almacenarse en el lugar; como posee solubilidad infinita en agua, no existen problemas de transferencia de masa asociados a gases, tal y como ocurre en el caso del O_3 . En cuanto a los costos, la inversión de capital es mínima y la operación es simple, suponiendo una fuente efectiva de $\cdot OH$ (se generan dos $\cdot OH$ por cada H_2O_2):



Sin embargo, se necesitan grandes concentraciones de oxidante debido a la baja sección eficaz de H_2O_2 a 254 nm. Esta técnica no es efectiva para degradar compuestos que no son atacados por $\cdot\text{OH}$ (como alcanos fluorados o clorados) y presenta una baja eficiencia en el tratamiento de aguas de alta absorbancia a $\lambda < 300$ nm. Además, en exceso de peróxido y con altas concentraciones de $\cdot\text{OH}$, se producen reacciones competitivas que provocan una inhibición en la degradación. Este método es uno de los primeros PAOs utilizados y se ha empleado con éxito en la eliminación de contaminantes presentes en aguas y efluentes industriales, incluyendo organoclorados alifáticos, aromáticos, fenoles y plaguicidas (Legrini y cols., 1993).

- *UV/O₃*.

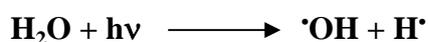
La irradiación del ozono en agua genera H_2O_2 en forma cuantitativa. Este peróxido de hidrógeno puede a su vez sufrir fotólisis y generar radicales $\cdot\text{OH}$, que reaccionarán con el exceso de ozono, generando también radicales.



La eficiencia de esta técnica es mayor que en la anterior ya que el ozono presenta una mayor absorptividad molar que el peróxido de hidrógeno ($\epsilon = 3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 254 nm), y puede usarse para tratar aguas con alto fondo de absorción de UV. Se ha aplicado con éxito en la potabilización de aguas, el tratamiento de aguas residuales muy contaminadas, en decoloración de aguas procedentes de la industria del papel, en desinfección y es el método más eficaz para el tratamiento de PCBs. Entre las desventajas está el empleo del ozono, que siempre implica altos costos y equipamiento adicional para la destrucción del ozono remanente, limitaciones de transferencia de masa por la baja solubilidad del ozono en agua y problemas de salud y seguridad, por el peligro del escape a la atmósfera de VOCs (compuestos orgánicos volátiles) como consecuencia del burbujeo del reactivo (Huang y cols., 1993; USEPA, 1998).

- *Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV).*

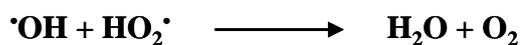
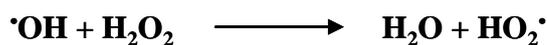
Este proceso aprovecha la irradiación a $\lambda < 190$ nm, y emplea normalmente lámparas de excímeros de Xe ($\lambda = 172$ nm). La excitación en estas condiciones provoca generalmente la ruptura homolítica de uniones químicas y puede producir la degradación de materia orgánica en fases condensadas y gaseosas (Legrini y cols., 1993; USEPA, 1998). Su uso más importante es la fotólisis de agua en presencia de luz, que produce radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno que pueden llevar a cabo reducciones y oxidaciones de forma simultánea.



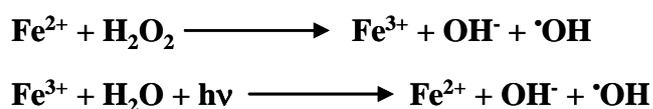
Esta técnica se emplea para la obtención de agua ultrapura y para la degradación de compuestos difíciles de oxidar. Es un proceso muy eficiente por la intensidad de la iluminación, no se necesita adicionar agentes químicos, y resulta competitivo y simple. Sin embargo necesita un suministro de oxígeno, el uso de material de cuarzo y la provisión de alta potencia.

- *Foto-Fenton.*

A finales del siglo XIX, Fenton demostró que las soluciones de H_2O_2 y las sales ferrosas podían oxidar los ácidos tartárico y málico y otros compuestos orgánicos. Posteriormente, otros autores han sugerido mecanismos para esta reacción que implican la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ (Haber y Weiss, 1934; Walling, 1975). Estos radicales podrían reaccionar por dos rutas, por un lado la oxidación de Fe (II) y por otro el ataque de la materia orgánica. A $\text{pH} < 3$ el proceso es autocatalítico, ya que el Fe (III) descompone el H_2O_2 a O_2 y H_2O mediante un mecanismo en cadena.



El proceso Fenton no llega a provocar la eliminación total del contaminante, es necesaria la presencia de irradiación luminosa (Foto-Fenton) para conseguir la mineralización total (Pignatello, 1992; Pignatello y cols., 1999; Rupper y cols., 1993; Safarzadeh-Amiri y cols., 1996, 1997). En la reacción Foto-Fenton, el Fe (II) es oxidado a Fe (III) por el H₂O₂ a la vez que se produce [•]OH de manera equivalente (hasta aquí es un proceso Fenton). Al ser irradiado, el Fe (III) absorbe luz y produce nuevos radicales [•]OH, mientras se regenera de nuevo el Fe (II).



La reacción Fenton aumenta su eficacia al ocurrir en condiciones de iluminación, debido a que se generan [•]OH adicionales procedentes del Fe (II) fotogenerado o de la fotólisis de hidroxocomplejos de Fe (III), y a la disminución de la concentración de Fe (II) necesaria para que se produzca la reacción, respecto al proceso convencional. El proceso Foto-Fenton se utiliza para degradar sustancias muy tóxicas (PCBs, disolventes halogenados, plaguicidas, etc) hasta la mineralización completa, con la ventaja de que son eliminadas en un único proceso, en el medio en que están disueltas y utilizando una fuente de energía limpia, abundante, barata e inagotable como es la radiación solar. El oxígeno necesario para la reacción se obtiene de la atmósfera y el catalizador y el H₂O₂ son relativamente baratos e inoocuos. Presenta la desventaja de que hay que añadir continuamente H₂O₂ y mantener condiciones ácidas.

- *Fotocatálisis heterogénea.*

En este proceso, los sólidos semiconductores, que actúan como fotocatalizadores, absorben directa o indirectamente la radiación UV y generan radicales hidroxilo en contacto con el agua. En la interfase entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de eliminación de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. Los semiconductores son materiales que aumentan la conductividad eléctrica cuando aumenta la temperatura, pero su valor es menor a la que se tiene en los metales.

Los semiconductores utilizados en fotocatalisis son sólidos, principalmente calcogenuros (óxidos y sulfuros) del tipo TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , SrO_2 , ZnS , Fe_2O_3 , WO_3 y/o CdS , en donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita, debido a lo cual se forma un solapamiento de los orbitales moleculares en toda la red, dando lugar a una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, generando así las bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas se encuentran intervalos de energía, en los cuales no hay estados electrónicos permitidos, denominando a cada uno de éstos, banda de energía prohibida (*band gap*), la cual viene limitada por la banda de valencia, de menor energía y denominada HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), y la banda de conducción, de mayor energía, llamada LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). La mayoría de estos materiales se pueden excitar con luz de no muy alta energía, con una ventaja adicional y es que pueden absorber gran parte de la radiación del espectro solar que llega a la Tierra. De entre todos ellos destacan el óxido de titanio (TiO_2) y, en menor proporción, el óxido de cinc (ZnO). Ambos poseen una gran estabilidad química que les permite trabajar en un amplio rango de pH y pueden producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano. El TiO_2 puede encontrarse en la naturaleza en tres formas cristalinas: anatasa, brookita y rutilo (Figura 1.9).

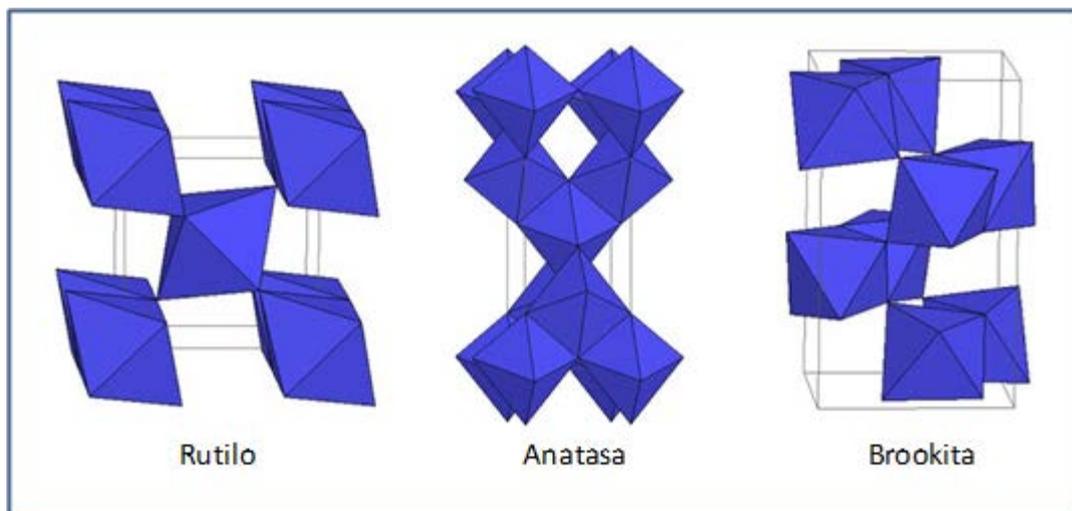


Figura 1.9: Fases cristalinas del TiO_2 (Sauthier, 2012).

La brookita cristaliza en el sistema ortorrómbico, y el rutilo y la anatasa lo hacen en el sistema tetragonal aunque no de manera isomórfica. La fase anatasa es metastable

y se obtiene solamente a baja temperatura. La fase brookita es metastable y se obtiene en condiciones de alta presión. Estas dos fases se convierten en rutilo, la fase estable, bajo tratamiento térmico alrededor de 700 °C (Dachille y Simons, 1968). Las dos fases más importantes en fotocatalisis son la anatasa y el rutilo, debido a un ancho de banda prohibido de 3,0 y 3,2 eV, respectivamente. La anatasa tiene la mejor actividad fotocatalítica (Banerjee y cols., 2006) probablemente debido a un área específica superior (Xu y cols., 2011), una mayor separación entre bandas (Pascual y cols., 1978; Tang y cols., 1993) y a diferencias de tiempos de vida de los fotoportadores (Xu y cols., 2011). El dióxido de titanio comercializado por Degussa (TiO₂ P25) es el más utilizado; está formado por una mezcla híbrida de rutilo y anatasa (30R/70A %) y posee una gran eficiencia fotocatalítica, como demuestran numerosos trabajos (Sakthivel y cols., 2000; Yamazaki y cols., 2001).

Aunque ha sido menos estudiado, el ZnO también presenta una buena actividad fotocatalítica, además de poseer propiedades piezoeléctricas (Evgenidou y cols., 2005b). Las formas cristalinas que presenta este material son la wurzita, la blenda de zinc y la de sal de roca, siendo la primera la forma más estable en condiciones ambientales normales (Figura 1.10).

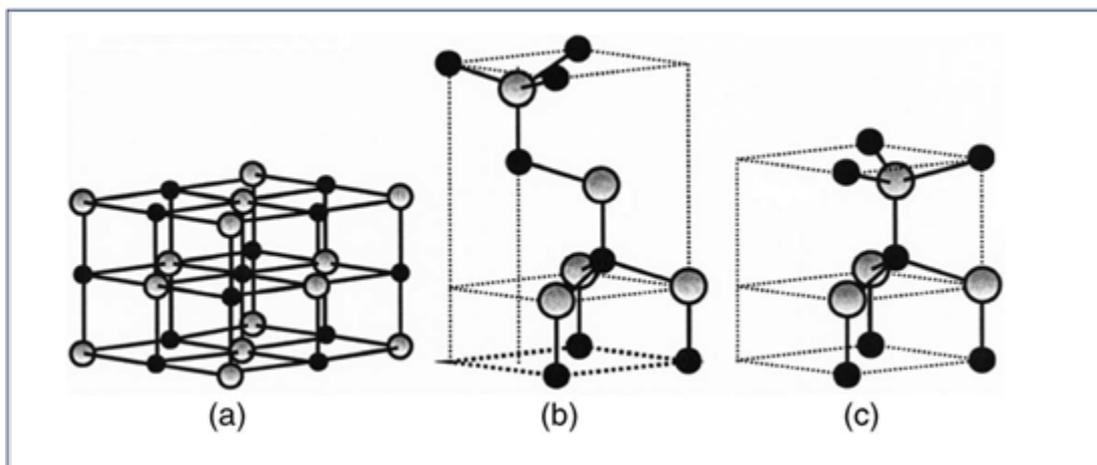


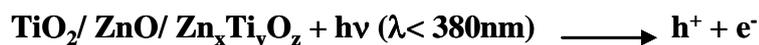
Figura 1.10: Estructuras cristalinas de ZnO: (a) sal de roca cúbica, (b) blenda de zinc cúbica y (c) wurzita hexagonal. Las esferas sombreadas en gris y negras representan átomos de Zn y O, respectivamente (Özgür y cols., 2005).

En este material semiconductor, la diferencia de electronegatividad entre Zn y O produce un alto grado de ionicidad en el enlace. Este hecho, provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que la estructura cristalina más estable sea la wurzita, en donde los átomos se encuentran suficientemente alejados al objeto de compensar dichas repulsiones (Özgür y cols., 2005; García-Ramírez, 2011). Así, cada átomo de Zn se encuentra rodeado por un tetraedro de oxígeno y viceversa. En fotocatalisis, el ZnO es un material de elevado interés ya que posee un ancho de banda prohibida de 3,2 eV, transmisión óptica alta en el visible y alta reflectancia en el infrarrojo. Además, es de bajo coste y presenta buena estabilidad térmica y química. Por lo tanto, la fase cristalina, el tamaño de partícula y el área superficial del catalizador juegan un papel fundamental en la eficacia del proceso fotocatalítico.

Varios trabajos han puesto de manifiesto que este fotocatalizador puede competir con las eficiencias fotocatalíticas obtenidas con TiO₂. Sin embargo, su empleo está limitado debido a que sufre fotodisolución inducida por su propia oxidación ($\text{ZnO} + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \frac{1}{2}\text{O}_2$), sobre todo a pHs ácidos (Peral y Casado, 1988; Hoffman y cols., 1995). Este fenómeno de fotocorrosión obliga a ajustar el pH para precipitar el Zn²⁺ generado y a neutralizar la solución antes de liberarla al medio ambiente (Fenoll y cols., 2012). De cualquier manera, el ZnO es el más utilizado, después del TiO₂, en procesos fotocatalíticos.

Por otra parte, los titanatos de cinc son resultado de la mezcla de ZnO-TiO₂, pudiendo formarse uno o más de los siguientes compuestos: Zn₂TiO₄ (ortotitanato de cinc), con estructura tipo espinela inversa (cúbica), Zn₂Ti₃O₈, con estructura tipo espinela (cúbica) y ZnTiO₃ (metatitanato de cinc), con estructura tipo ilmenita (romboédrica), junto con otras impurezas como rutilo o ZnO (Bartram y Slepetyts, 1961; Dulin y Rase, 1960; Mohammadi y Fray, 2010; Yamaguchi y cols., 1987). Zn₂Ti₃O₈ es metaestable, la forma estable de ZnTiO₃ a baja temperatura, pero el ZnTiO₃ puro no puede sintetizarse bajo condiciones normales, ya que se transforma en Zn₂TiO₄ y rutilo (Dulin y Rase, 1960; Mohammadi y Fray, 2010). La forma Zn₂TiO₄ se suele sintetizar por reacción en estado sólido a altas temperaturas, generalmente por encima de 1000 °C (Nolan y cols., 2011).

Cuando un catalizador es irradiado con luz UV ($\lambda < 380$ nm), un electrón de la banda de valencia es promovido a la banda de conducción, generándose un hueco en la banda de valencia. Estos pares electrón-hueco (e^-/h^+) son los responsables de las reacciones redox, ya que el hueco en la banda de valencia es fuertemente oxidante y el electrón es moderadamente reductor.



En sistemas acuosos, los huecos son capturados por el agua o iones OH^- , generando radicales $\cdot\text{OH}$ que quedan retenidos en la superficie del catalizador. A su vez, los electrones reducen al oxígeno adsorbido formando el radical superóxido, evitando la probabilidad de recombinación del par electrón-hueco (Figura 1.11).

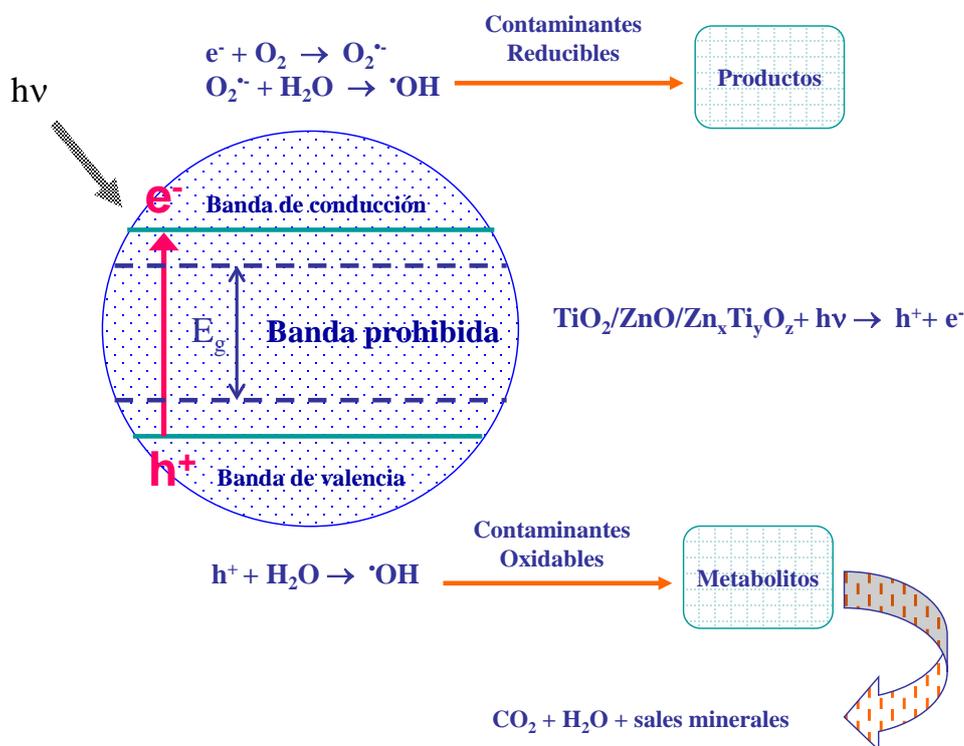


Figura 1.11: Representación de una partícula de semiconductor expuesta a la luz.

Estas especies son muy reactivas frente a la mayor parte de compuestos orgánicos, favoreciendo la oxidación de los sustratos mediante la formación de radicales libres que reaccionan fácilmente con el oxígeno disuelto, fragmentándose hasta alcanzar la mineralización completa.

Los principales parámetros que influyen en la eficiencia de los procesos fotocatalíticos son:

- pH. Puede afectar a las propiedades superficiales del catalizador y a la estructura química del contaminante. Normalmente, los procesos son más eficientes en medio ácido.
- Características del catalizador. Una gran área superficial, un tamaño de partícula con distribución uniforme, la forma esférica de las partículas y la ausencia de porosidad interna, son consideradas características óptimas para un catalizador.
- Naturaleza y concentración del contaminante. Los procesos suelen ser más eficientes si la concentración es media o baja. Para valores superiores a 1 g L^{-1} se debe incorporar una etapa previa de dilución.
- Intensidad de la radiación. Es más relevante cuando se trabaja con luz solar, ya que un adecuado diseño de los colectores permite aprovechar el máximo de la irradiación.
- Diseño del reactor. El diseño del sistema debe favorecer el contacto entre el catalizador y los reactivos, y al mismo tiempo conseguir una distribución óptima de luz dentro del reactor. Parámetros como la geometría, la óptica, el tipo de flujo o la distribución de luz, influirán decisivamente en el rendimiento del proceso.
- Aditivos. Algunas sustancias pueden inhibir o acelerar la velocidad de degradación de los contaminantes, afectando a la eficacia del proceso. Entre los inhibidores de la velocidad se encuentran algunos aniones inorgánicos como cloruros, fosfatos y sulfatos, que compiten con el contaminante en la adsorción sobre el catalizador, favoreciendo la recombinación de pares e^-/h^+ . Como aceleradores se emplean el oxígeno, el peróxido de hidrógeno y el ión

peroxodisulfato. Estos agentes oxidantes son los responsables de la semirreacción de captura de huecos, por tanto, cuantos más huecos capture el oxidante, mayor será la velocidad del proceso.

Una de las principales ventajas de esta técnica es su escasa o nula selectividad, pudiendo emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes (Blanco y cols., 1994). También presenta la ventaja de que los materiales son económicos y su gran estabilidad química permite su reutilización. Además, la mayoría pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm), pudiendo aprovecharse la luz solar. Sin embargo, en aplicaciones industriales se necesitan lámparas de UV y electricidad, lo que encarece los costes (Bahnemann, 2004; Herrmann, 2005; Braham y Harris, 2009).

1.4.2. TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN DE SUELOS

El suelo desempeña una serie de funciones clave tanto medioambientales como sociales y económicas, que resultan fundamentales para la vida. La Agricultura y la Silvicultura dependen del suelo para el suministro de agua y nutrientes, así como para su soporte físico. La capacidad de almacenaje, filtración, amortiguación y transformación convierte al suelo en uno de los principales factores para la protección del agua y el intercambio de gases con la atmósfera. Además, constituye un hábitat y una reserva genética, un elemento del paisaje y del patrimonio cultural, así como una fuente de materias primas.

Sin embargo, debido a la creencia errónea de que el suelo puede absorber y depurar todos nuestros desechos, durante décadas se han vertido sobre él todos los residuos generados por las actividades humanas (tanto orgánicos como inorgánicos), lo que ha ocasionado serios problemas de contaminación en demasiadas zonas del planeta. El suelo es un recurso no renovable y fácilmente destruible, y la presión excesiva a la que se le ha sometido, ha provocado la paulatina degradación del mismo, llegando a situaciones irreparables (desertificación) y disminuyendo su disponibilidad y viabilidad.

Los métodos tradicionales para luchar contra la contaminación del suelo se basaban en el aislamiento de las zonas afectadas y en barreras de contención para evitar posibles fugas (Scullion, 2006). Si bien estos métodos son efectivos para evitar la propagación de las sustancias tóxicas contenidas en los suelos, se trataba de una solución provisional, ya que no son capaces de actuar sobre la fuente de contaminación. En la pasada década se desarrollaron nuevas tecnologías para la descontaminación y la reutilización de los suelos contaminados, las llamadas técnicas de remediación (limpieza del medio ambiente), que engloban una serie de operaciones que modifican la estructura de los contaminantes a través de acciones químicas, físicas o biológicas de manera que reduzcan la toxicidad, movilidad o volumen del material contaminado (EPA, 2001). Hay que resaltar que el éxito de un proceso de descontaminación radica en la selección de la técnica de remediación adecuada, así como del diseño y la estrategia del proceso. Pero para hacer esta selección, se deben tener en cuenta ciertos factores, ya que cada situación es única y debe ser rigurosamente estudiada. A continuación, se exponen los principales criterios que influyen a la hora de elegir una técnica de remediación:

A) Características ambientales. Geografía, demografía, hidrología y ecología de la zona contaminada.

B) Tipo de contaminante, concentración y toxicidad. El tipo de contaminante (orgánico o inorgánico) y sus características físico-químicas nos proporciona la información necesaria sobre el comportamiento del contaminante en el suelo y su mayor o menor persistencia y peligrosidad.

C) Propiedades físico-químicas y tipo de suelo a tratar. El tamaño de partícula, porosidad, permeabilidad, heterogeneidad, pH, temperatura, la humedad y el contenido en materia orgánica son parámetros determinantes a la hora de seleccionar una u otra técnica.

D) Coste de la técnica. La singularidad inherente a cada situación de contaminación, dificulta una comparación rigurosa de los costes entre las diferentes técnicas de remediación. Los datos en los que nos podemos basar se refieren a algún

tratamiento aplicado en unas condiciones específicas y puede resultar muy complicado extrapolar a otras condiciones con un contaminante distinto, a otra concentración y con otro tipo de suelo. Además, estos costes pueden estar expresados en diferentes parámetros/unidades (volumen de suelo tratado, reducción en la concentración del contaminante, reducción de la movilidad del contaminante, masa de contaminante eliminado o superficie de área tratada), lo que aumenta esta dificultad (Castelo-Grande y cols., 2010). En general, podemos decir que las técnicas térmicas son las más costosas, y la técnicas biológicas las más económicas.

Las técnicas de remediación se pueden clasificar en base a tres criterios: la estrategia de remediación, el lugar donde se realiza el proceso de remediación o la naturaleza del tratamiento. Dependiendo de la estrategia empleada, podemos distinguir tres estrategias básicas, que pueden utilizarse individualmente o en conjunto, para remediar los suelos contaminados (Ortiz y cols., 2007):

- Destrucción o transformación de los contaminantes.
- Separación o extracción de los contaminantes.
- Inmovilización o aislamiento de los contaminantes.

En virtud del lugar donde se realiza el tratamiento, podemos distinguir entre dos tipos de técnicas:

- *In situ*: cuando el tratamiento se realiza directamente sobre la zona contaminada, sin necesidad de excavar el sitio. Son técnicas más económicas debido a que no se tiene que excavar ni transportar el suelo. Presentan el inconveniente de requerir mayores tiempos de tratamiento, la distribución heterogénea de los contaminantes en el suelo y la dificultad para verificar la eficacia de los procesos.
- *Ex situ*: cuando es necesario algún proceso (dragado, excavación, etc.) para remover (trasladar/transportar) la zona contaminada antes de su tratamiento, que puede tener lugar en el mismo sitio (*on site*) o en otro lugar diferente (*off site*). Entre las ventajas de estas técnicas podemos citar los menores tiempos de tratamiento y una mayor uniformidad en los suelos a tratar, ya que se pueden

homogeneizar periódicamente. En contraposición, necesitan de algún equipamiento para excavar el suelo, lo que encarece el proceso. Además, existen riesgos asociados a la manipulación del material y a la posible exposición al contaminante.

Dependiendo del tipo de tratamiento aplicado, las técnicas de remediación se pueden clasificar dentro de tres grandes grupos:

1.4.2.1. Técnicas físico-químicas. Están basadas en las propiedades físico-químicas de los contaminantes o del terreno contaminado para separar, destruir o confinar la contaminación. Pueden realizarse en periodos de tiempo relativamente cortos y los equipos son accesibles, de mantenimiento simple y consumo energético razonable, lo que supone una disminución de los costes. Sin embargo, estos costes pueden incrementarse debido a que estas técnicas generan residuos que deben ser tratados o eliminados. Además, los fluidos de extracción pueden aumentar la movilidad de los contaminantes, siendo necesario un sistema de recuperación. Entre las más importantes podemos destacar:

- Lavado del suelo.

Esta técnica puede realizarse *“in situ”* o *“ex situ”*. En el primer caso se inunda el suelo contaminado con una solución acuosa que dirige los contaminantes (disueltos o en suspensión) hasta un lugar donde pueden extraerse (Castelo-Grande y cols., 2010). El tipo de solución empleada dependerá de los contaminantes: agua (para tratar contaminantes que se disuelven fácilmente en agua), soluciones ácidas (para extraer metales y contaminantes orgánicos), soluciones básicas (para extraer fenoles y algunos metales) o soluciones tensioactivas (para tratar contaminantes oleosos). En el caso de realizarse *ex situ* se requieren otras operaciones previas al lavado del suelo: excavación, fragmentación y separación en diferentes tamaños de grano (Figura 1.12).

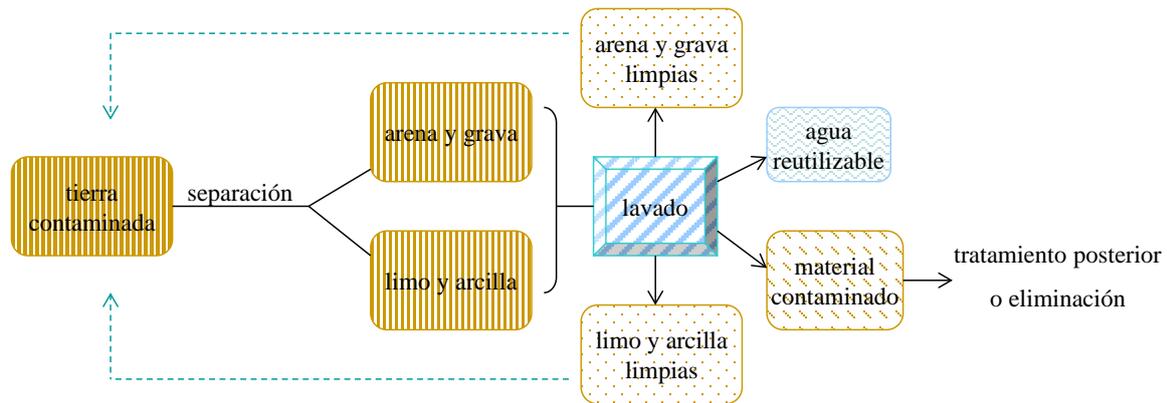


Figura 1.12: Esquema de la técnica de lavado del suelo *ex situ*.

Los contaminantes se adhieren a limos y arcillas (tierra fina), materiales que a su vez se unen a la arena y a las partículas de grava (tierra gruesa). Tras el lavado de las diferentes fracciones, la tierra fina puede ser eliminada o tratada con otra técnica y la tierra gruesa puede ser aprovechada como relleno.

Este tratamiento se ha usado con éxito en la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos, metales y sustancias radioactivas. En general, el lavado de suelo está considerado como un pretratamiento ya que consigue concentrar el contaminante y reducir el volumen del suelo contaminado (Smith y cols., 1993).

- Extracción con disolventes.

Se basa en el empleo de un disolvente orgánico para separar y concentrar contaminantes orgánicos del suelo. Al igual que en la anterior técnica, no se consigue la eliminación de los contaminantes, siendo considerada un proceso de pre-tratamiento (Raghavan y cols., 1991). La Figura 1.13 muestra una representación esquemática del proceso.

El proceso consta de una etapa preliminar de preparación del suelo, donde se separan los desechos de gran tamaño y las piedras. A continuación se introduce el suelo en un equipo de extracción junto al disolvente, favoreciendo la mezcla para que los contaminantes se disuelvan. Del extractor saldrán dos flujos, uno que contiene el suelo

tratado, que normalmente necesita otro tratamiento, y otro que llega hasta un separador que concentra los contaminantes y recupera el disolvente, almacenándolo en un tanque para reutilizarlo. Los contaminantes concentrados se eliminarán aplicando otra técnica de remediación (Castelo-Grande y cols., 2010).

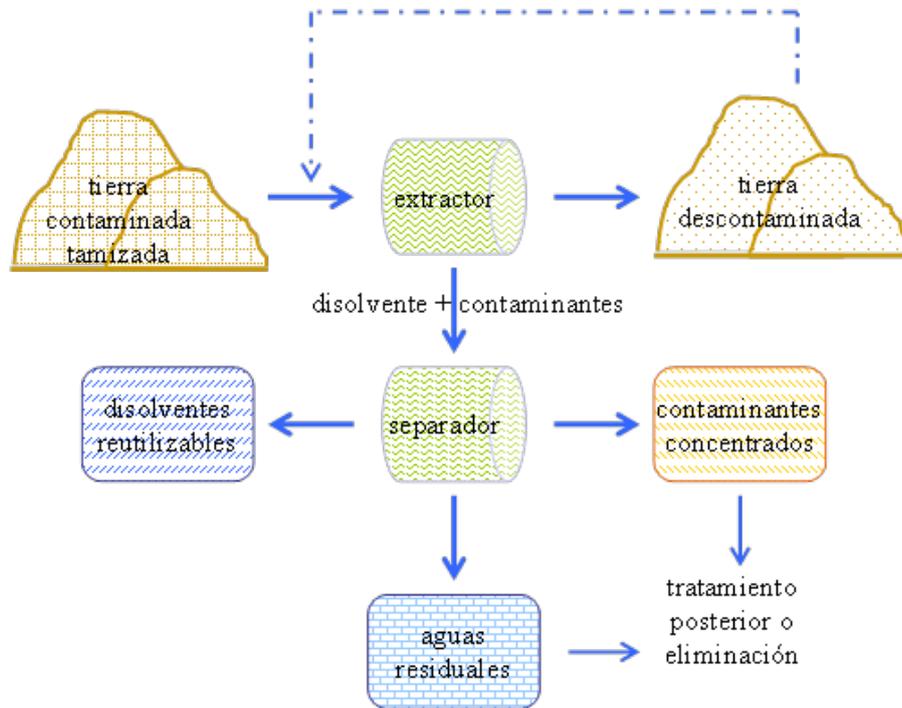


Figura 1.13: Esquema de la técnica de extracción con disolventes.

Se ha empleado esta técnica para tratar suelos, fangos residuales y sedimentos contaminados con compuestos orgánicos como PCBs, VOCs, etc.

- Extracción de vapores del suelo.

Esta técnica está indicada para retirar contaminantes que tienden a volatilizarse con facilidad (compuestos orgánicos volátiles, semivolátiles, y PCBs) de la zona insaturada del suelo. Se aplica una fuente de vacío al suelo creando un gradiente de presión que provoca un movimiento continuo y controlado de aire que logra arrastrar los contaminantes en estado gaseoso hasta la superficie, donde son extraídos y sometidos a otro tratamiento (adsorción con carbón activo, incineración, oxidación catalítica, condensación, etc.) antes de ser liberados a la atmósfera. La efectividad del proceso

depende fundamentalmente de la volatilidad del contaminante y de la permeabilidad y homogeneidad del suelo (Sellers, 1999).

- Aspersión de aire.

Consiste en la introducción de aire por bombeo en la zona saturada del suelo para que los contaminantes asciendan en burbujas hasta la zona no saturada, donde pueden extraerse mediante un sistema de extracción de vapores del suelo (Figura 1.14).

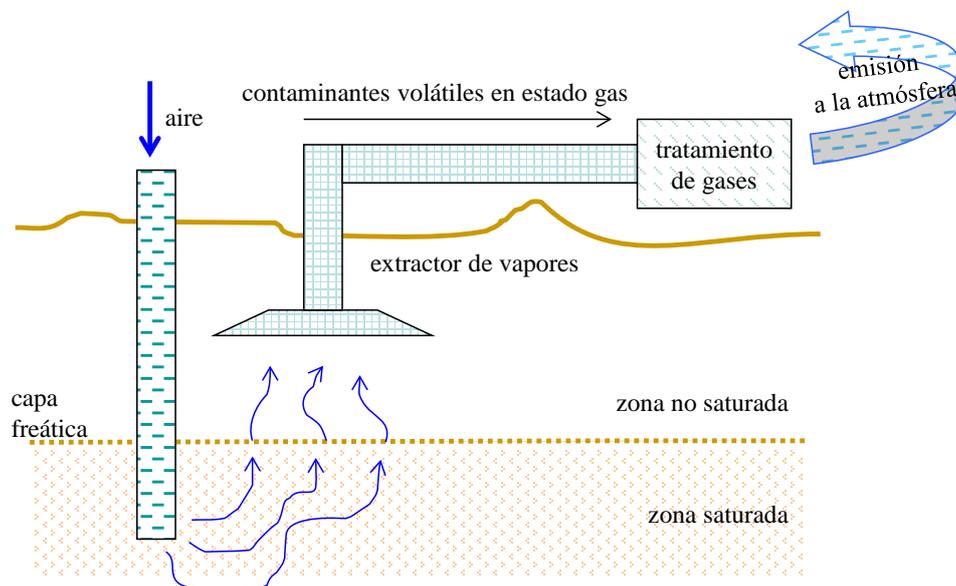


Figura 1.14: Esquema de la técnica de aspersión de aire.

Una ventaja que presenta esta técnica es la de proporcionar una fuente de oxígeno que estimula la biorremediación.

- Deshalogenación.

Esta técnica química se basa en reacciones de sustitución nucleofílicas, en las que los compuestos orgánicos halogenados sufren la pérdida de un átomo de halógeno. Como agentes de deshalogenación se suelen utilizar hidróxidos de sodio y potasio y polietilenglicol, entre otros (Nezengung y cols., 1999; Nam y cols., 2001). La molécula original se transforma en otra menos tóxica, que a menudo es soluble en agua, lo que facilita su

separación del suelo (Castelo-Grande y Barbosa, 2003). Se ha comprobado su eficacia en la descontaminación de terrenos y sedimentos contaminados con PCBs, dioxinas y furanos.

- Solidificación/estabilización.

Consiste en la inmovilización del contaminante mediante la adición y mezcla con un material reactivo que puede ser cemento, hormigón, asfaltos, silicatos, polímeros orgánicos, etc (Figura 1.15).

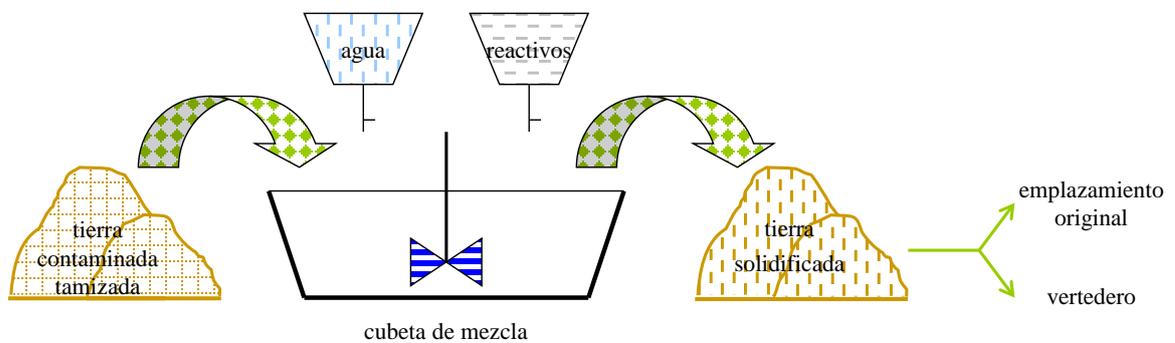


Figura 1.15: Esquema de la técnica de solidificación/estabilización.

La adición de agentes estabilizantes como cenizas y residuos de hornos, reduce la movilidad y solubilidad de los contaminantes, lo que deriva en la obtención de un bloque con una gran estabilidad física y por tanto, mucho más manejable (Sparks y Corn, 1993). Esta técnica se suele utilizar para tratar contaminantes inorgánicos o compuestos orgánicos no volátiles.

- Tratamiento electro-cinético.

Con esta técnica se induce el movimiento de los contaminantes en el suelo por medio de una corriente eléctrica de baja intensidad generada por dos electrodos situados en el suelo. En la Figura 1.16 se muestra un esquema del proceso. La corriente eléctrica aplicada provoca la hidrólisis del agua, acidificando la solución cercana al ánodo por la producción de hidrógeno y la liberación de oxígeno. La migración de este frente ácido

hacia el cátodo, da lugar a la desorción de los contaminantes en el suelo, que pueden ser eliminados del electrodo por precipitación/co-precipitación, complejación con iones o bombeo-pumping. Se ha comprobado la eficacia de esta técnica en la eliminación de metales pesados y compuestos orgánicos polares en suelos con baja permeabilidad, lodos o sedimentos marinos (Yu y Neretnieks, 1997; Costarramone y cols., 1998).

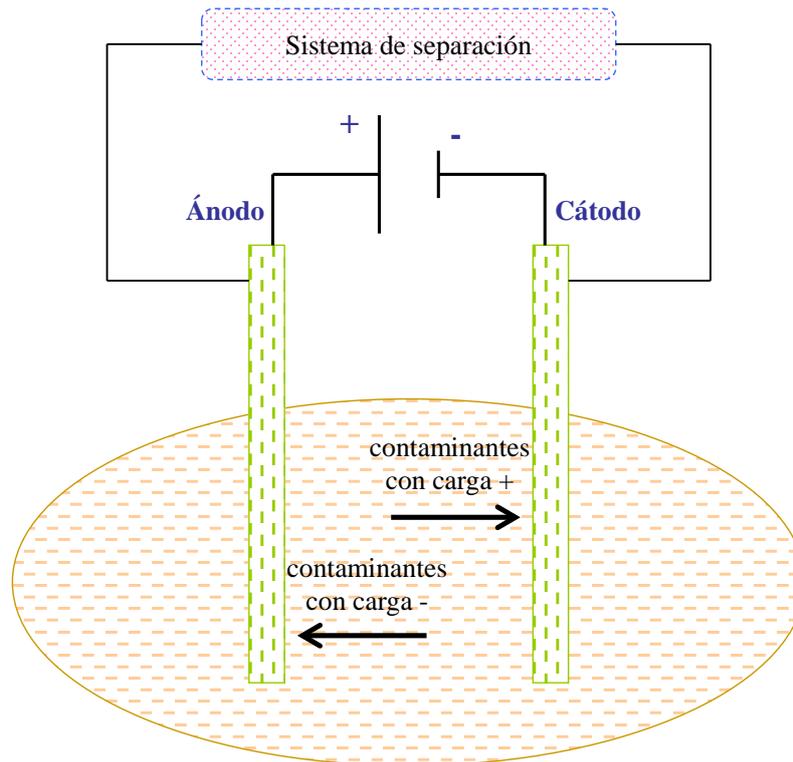


Figura 1.16: Esquema de la técnica electro-cinética.

1.4.2.2. Técnicas térmicas: aquellas que utilizan calor para destruir, separar o inmovilizar los contaminantes de un suelo. Estas tecnologías ofrecen tiempos de limpieza muy rápidos pero son las más caras por los costes propios de energía y equipamiento, además de por ser necesaria mucha mano de obra. Las técnicas térmicas de separación generan vapores que requieren de tratamiento posterior, y las técnicas de destrucción producen residuos sólidos (cenizas) y, a veces, residuos líquidos, que también requieren de tratamiento y eliminación. Aunque a priori esto podría hacer menos atractiva la selección de estas técnicas, lo cierto es que el volumen de residuos generados que se

deben tratar o eliminar es mucho menor que el volumen inicial (Van Deuren y cols., 1997).

La mayor parte de las técnicas que se emplean son *off-site*, es decir, se realizan en un sitio diferente a la zona contaminada. De ellas podemos destacar las siguientes:

- Incineración.

Se basa en la combustión controlada del suelo a altas temperaturas (alrededor de 1000 °C) en condiciones de exceso de oxígeno, logrando la destrucción de los contaminantes y su transformación en dióxido de carbono y agua (Everaert y cols., 1995). Un esquema del proceso se muestra en la Figura 1.17.

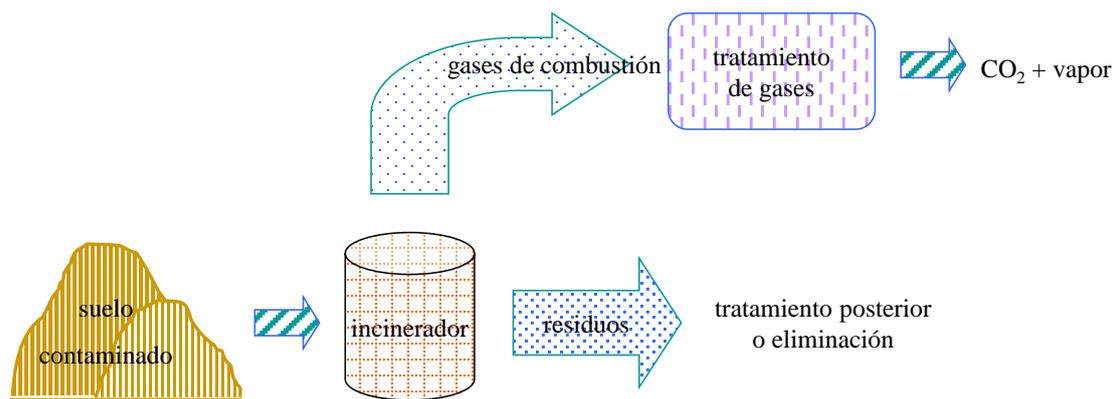


Figura 1.17: Esquema del proceso de incineración.

La técnica se ha empleado eficazmente en suelos contaminados con plaguicidas, compuestos halogenados y no halogenados, PCBs, PHAs, dioxinas, furanos y metales volátiles (Pb, Cd, Hg y As). El proceso de incineración presenta una gran eficiencia, con eliminaciones que superan el 99,99 %. Sin embargo, origina tres tipos diferentes de residuos, que necesitan ser tratados: sólidos, gases de combustión y, cuando el suelo tratado contiene gases ácidos, agua del sistema de lavado.

- Desorción térmica.

Es un proceso térmico no destructivo en el que se calienta el suelo para volatilizar el agua y los contaminantes, logrando su separación del mismo (Figura 1.18).

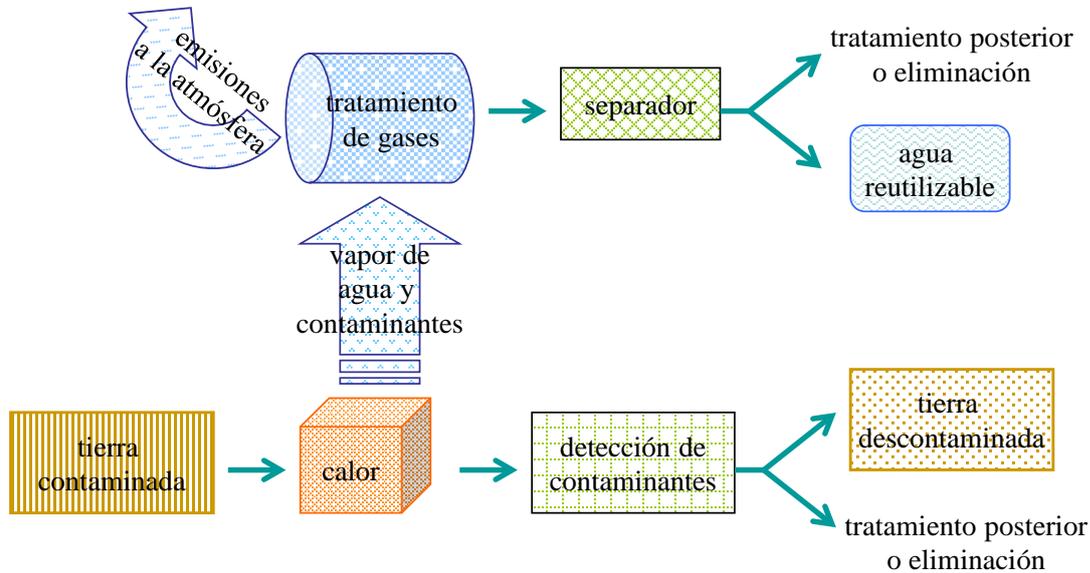


Figura 1.18: Esquema del proceso de desorción térmica.

El calor facilita la desorción y transporte de los contaminantes a través del suelo, que son dirigidos a un sistema de tratamiento de gases por medio de una corriente gaseosa o un sistema de vacío. Dependiendo de la temperatura a la que se opera, se pueden distinguir dos tipos: desorción térmica de alta temperatura (320-560 °C), que se emplea para tratar suelos contaminados con compuestos orgánicos semivolátiles, PHAs, PCBs y plaguicidas, y desorción térmica de baja temperatura (90-320 °C), que se utiliza para el tratamiento de suelos contaminados con compuestos orgánicos volátiles no halogenados y gasolinas.

- Plasma.

Es una técnica de tratamiento en la que el suelo es calentado con un plasma que genera temperaturas muy altas que provocan la ausencia de oxígeno en las inmediaciones del mismo. En estas condiciones los compuestos orgánicos son

parcialmente degradados y los inorgánicos sufren un proceso de vitrificación. Pueden aparecer productos resultantes de la combustión incompleta, como dioxinas y furanos, por lo que se debe realizar un tratamiento extra. El tratamiento se realiza *in situ*, con unidades móviles de plasma, para evitar los riesgos y costes del transporte de materiales tóxicos.

- Vitrificación.

En este proceso el suelo contaminado se transforma en una matriz silícea vítrea químicamente estable, que no produce lixiviados y donde quedan retenidos los compuestos inorgánicos (Figura 1.19).

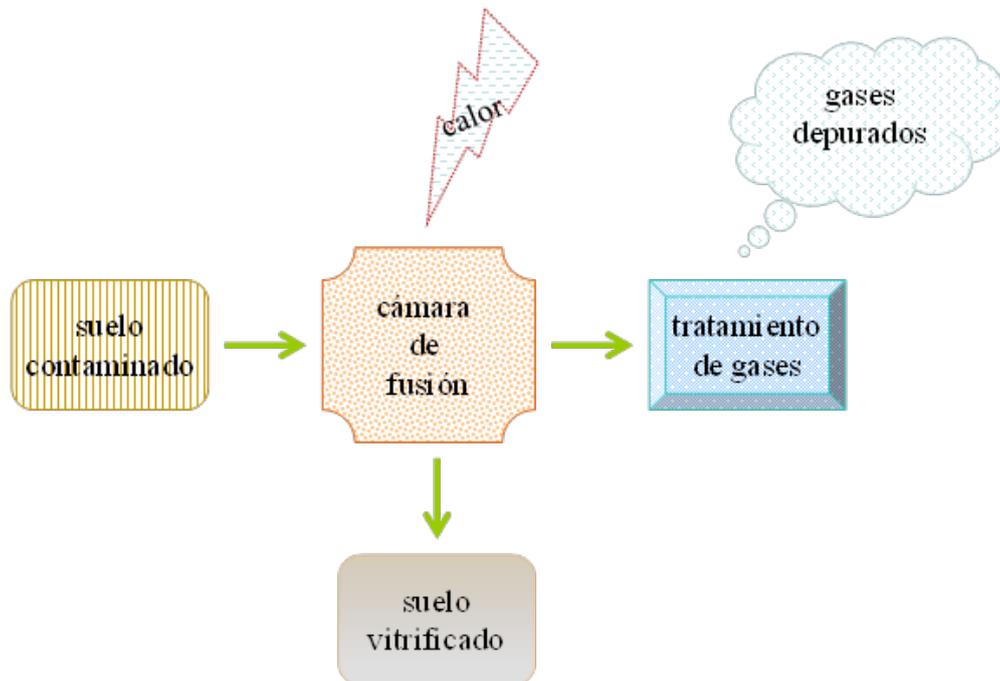


Figura 1.19: Esquema del proceso de vitrificación *ex situ*.

La técnica se puede realizar *in situ* o *ex situ*. En el primer caso, el calor necesario para fundir el suelo es producido por una corriente eléctrica generada por electrodos de grafito que se insertan en el suelo (Castelo-Grande y Barbosa, 2003). Las altas temperaturas (1600-2000 °C), y la destrucción de los compuestos orgánicos, hacen necesaria la instalación de algún sistema de tratamiento de gases antes de que sean

liberados a la atmósfera. En el caso del proceso *ex situ*, el suelo es excavado y trasladado a un sistema de vitrificación que opera de manera similar al proceso *in situ*. La técnica se emplea generalmente para inmovilizar contaminantes inorgánicos, aunque se ha probado su eficacia en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles, semivolátiles, dioxinas y PCBs.

1.4.2.3. Técnicas biológicas: se basan en el principio de biorremediación, que consiste en la utilización de organismos vivos (plantas, hongos, levaduras, bacterias, etc.) para extraer, degradar o transformar los contaminantes a otros compuestos metabólicos poco o nada tóxicos. Dependen directamente de la capacidad de los microorganismos para utilizar estos compuestos tóxicos como fuente de alimento y energía (Eweis y cols., 1998). Constituyen el conjunto de técnicas más económicas, además de ser beneficiosas para el medio ambiente. Generalmente se consigue la mineralización completa de los contaminantes y no suelen necesitar tratamientos posteriores. En contraposición, demandan mayores tiempos de tratamiento, y es necesario comprobar la toxicidad de los productos intermedios producidos en la biodegradación. Entre las más importantes podemos destacar:

- Fitorremediación.

Esta técnica se basa en el uso de algunas especies de plantas que presentan la habilidad de absorber y/o degradar a determinados contaminantes orgánicos (Campos y cols., 2008). Según Cunningham y Berti (1993), las plantas pueden ser como “un sistema de bombeo y filtración dirigidos por el sol, que disponen de capacidad de carga y descarga, y en donde las raíces son los extractores de la fase líquida”. Podemos distinguir entre dos tipos diferentes de fitoremediación: *in planta*, cuando la planta absorbe el contaminante y lo asimila dentro de ella, o *ex planta*, cuando la degradación se produce en la zona de la rizosfera, donde existen más nutrientes y por tanto mayor es la actividad de los microorganismos. Los mecanismos de acción que tienen lugar en un proceso de fitorremediación se muestran en la Figura 1.20 y son los siguientes: fitoextracción o fitoacumulación, por el que los contaminantes son absorbidos por las raíces y

transportados a los tallos y hojas, donde pueden acumularse; fitoestabilización, basado en el hecho de que las raíces segregan productos químicos capaces de limitar la movilidad y biodisponibilidad de los contaminantes en el suelo, llegando a provocar su inmovilización; fitodegradación, que consiste en la metabolización de los contaminantes dentro de la planta, a través de enzimas que catalizan su degradación; fitovolatilización, que se produce a medida que las plantas en crecimiento absorben agua junto con contaminantes orgánicos e inorgánicos, pudiendo llegar éstos hasta las hojas y evaporarse o volatilizarse en la atmósfera vía estomática y rizodegradación (se produce en el suelo adyacente a las raíces, donde las sustancias excretadas por las mismas actúan como nutrientes para los microorganismos, mejorando así su actividad biológica (Hutchinson y cols., 2001).

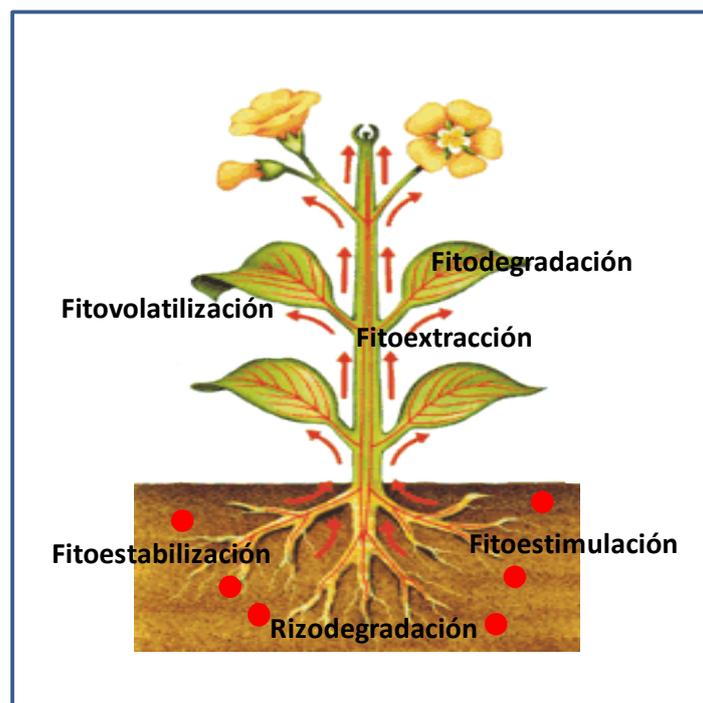


Figura 1.20: Mecanismos implicados en el proceso de fitorremediación.

La fitorremediación se emplea para tratar suelos contaminados con compuestos orgánicos, disolventes clorados, y plaguicidas, entre otros, además de metales como Cd, Co, Cu, Pb, Ni, Se y Zn (Sellers, 1999). La principal desventaja de esta técnica es su carácter estacional y la posibilidad de bioacumulación en otros seres vivos.

- Biopilas y Landfarming.

En estas técnicas se excava el suelo contaminado y se estimula la acción y actividad de los microorganismos mediante la incorporación de aire y nutrientes, y el control de la humedad. En la técnica de biopilas, la tierra contaminada se amontona en pilas de varios metros de altura sobre un sistema de distribución de aire. La aireación se realiza forzando el transporte de aire a través de la pila con un sistema de vacío. En la técnica de landfarming, la aireación se realiza como en cualquier otra práctica agrícola, empleando tractores para remover las pilas (Sparks y Corn, 1993). Es imprescindible que exista una concentración inicial mínima de microorganismos capaces de degradar los contaminantes, y en caso de que el suelo no los contenga, es necesario incorporarlos (Dibble y Bartha, 1979; Arendt y cols., 1993; LaGrega y cols., 1996). Las pilas se suelen cubrir con un material impermeable para impedir la liberación de contaminantes y/o suelo contaminado al ambiente, y para protegerlas de la acción del viento o la lluvia (Castelo-Grande y cols., 2010).

Estas técnicas se han utilizado para descontaminar lodos oleosos procedentes de refinerías (Concawe, 1980), y en general para tratar la contaminación por hidrocarburos de alto peso molecular.

- Compostaje.

Es un sistema biológico controlado donde el suelo contaminado se excava y se mezcla con materiales biodegradables (paja, serrín, desechos animales y vegetales, residuos industriales, etc.), para estimular el crecimiento de los microorganismos y favorecer de esta manera la transformación de los contaminantes en compuestos inocuos (Delgado-Moreno y Peña, 2009) (Figura 1.21).

Para obtener una eficacia óptima de degradación se deben controlar las siguientes variables: humedad, pH, concentración de oxígeno, temperatura y relación C/N. Se pueden distinguir entre dos sistemas de compostaje: sistemas abiertos, con formación de pilas al aire, y sistemas cerrados en reactores que actúan como fermentadores. El sistema

de compostaje que se utiliza más frecuentemente es el apilamiento con volteo, por la simplicidad de la tecnología empleada y por los menores costes de inversión y mantenimiento.

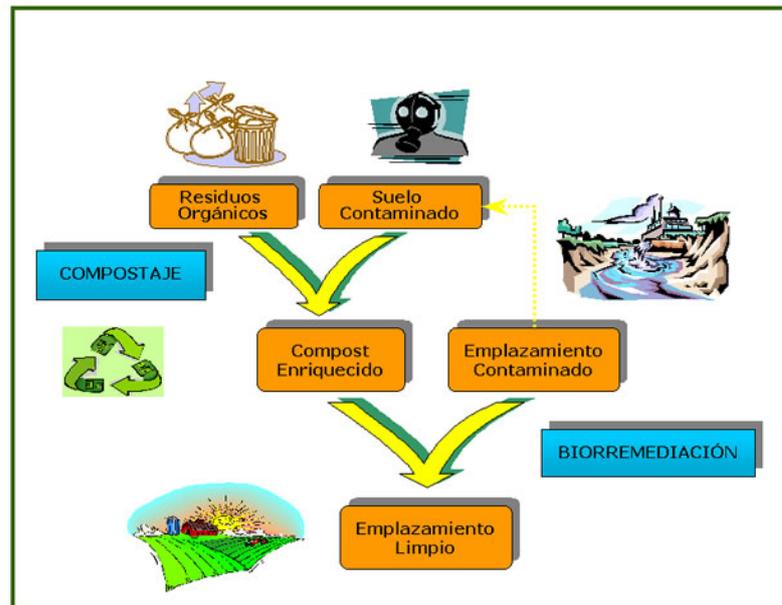


Figura 1.21: Esquema de biorremediación de suelos mediante compostaje.

- Bio-aireación

En esta técnica se introducen oxígeno y nutrientes en la zona saturada del suelo, para favorecer el crecimiento de microorganismos y disminuir la concentración de los compuestos volátiles que están adsorbidos en esa zona. Este tratamiento se lleva a cabo *in situ* por medio de pozos de inyección situados en el lugar contaminado. Esta tecnología suele emplear microorganismos autóctonos (USEPA, 1995) y no es efectiva cuando los contaminantes no son biodegradables (Benner y cols., 2002).

- Bio-ventilación.

Esta técnica se emplea para estimular la biodegradación natural de los contaminantes, minimizando o evitando la liberación de contaminantes volátiles al medio. Se diferencia de la anterior técnica en que sólo se introduce aire y el lugar donde

ocurre es la zona no saturada del suelo (USEPA, 1998; Mihopoulos y cols., 2002). Se suministra el aire a través de los pozos de extracción con un flujo bajo y controlado, destinado únicamente a mantener la actividad de los organismos predadores. Se ha utilizado para remediar suelos contaminados con disolventes no clorados, conservantes de la madera y plaguicidas, entre otros (Van Deuren y cols., 1997).

- Bio-rehabilitación.

Esta técnica se basa en la extracción de aguas subterráneas y su posterior tratamiento en la superficie, en el que se adicionan nutrientes y oxígeno. Tras este acondicionamiento, el agua subterránea se vuelve a introducir en el subsuelo, favoreciendo la actividad de los microorganismos autóctonos y mejorando la biodegradación de los contaminantes orgánicos.

1.4.2.4. Técnicas mixtas. Solarización y Biosolarización.

Aunque en un principio estas técnicas fueron planteadas y empleadas como eficaces métodos alternativos a la desinfección de suelos con fumigantes (Rosskoff y cols., 2005), recientemente se ha comprobado que la solarización y la biosolarización, afectan a la persistencia de los plaguicidas en el suelo y por tanto, podrían aplicarse como técnicas de remediación (Flores y cols., 2008), pudiendo ser clasificadas como una combinación de técnicas térmicas y biológicas. La solarización del suelo es un método hidrotermal de desinfección que se aplica a un suelo, humedecido previamente, cubriéndolo con un plástico transparente (polietileno) y exponiéndolo a la luz solar durante los meses de mayor radiación. Durante este proceso la temperatura del suelo alcanza niveles elevados que son letales para muchos hongos, bacterias, nematodos, insectos y malas hierbas, reduciendo la capacidad parasitaria hasta eliminar la enfermedad. También modifica las características físicas, químicas y biológicas del suelo y estimula el crecimiento y la producción de las plantas cultivadas (Katan y cols., 1976; Katan y DeVay, 1991; Stapleton, 2000; Scopa y cols., 2009; Katan, 2015). La Figura 1.22 ilustra una representación esquemática del proceso.

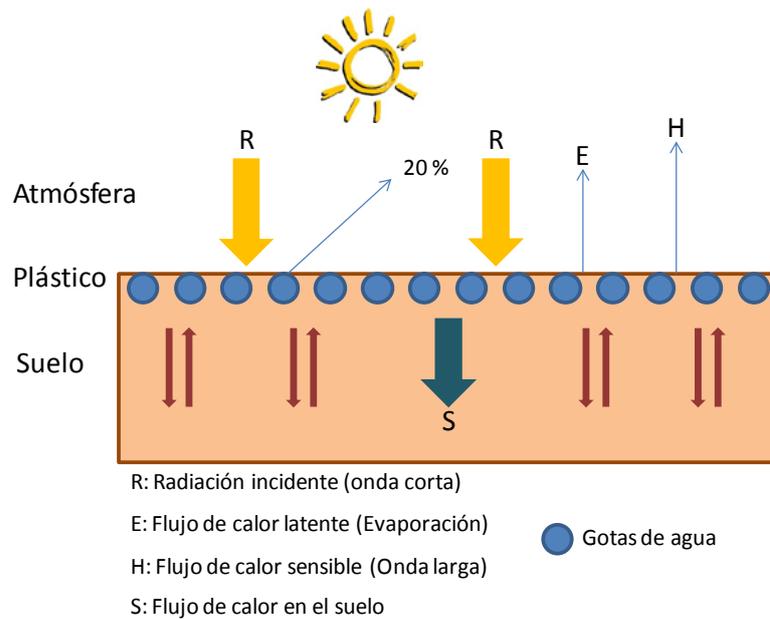


Figura 1.22: Calentamiento del suelo durante la solarización del mismo.

La eficiencia de la técnica de solarización depende de factores involucrados distintos como son la preparación, características y humedad del suelo, tipo y grosor del plástico, régimen de radiación solar o el tiempo de permanencia del plástico en el terreno. Esta técnica tiene numerosos beneficios respecto a la fumigación ya que resulta más barata, más segura, no implica ni toxicidad ni la presencia de residuos de plaguicidas y, además, no requiere maquinaria sofisticada. Es un método simple que no conlleva riesgos y no implica materiales tóxicos. En determinadas zonas, la solarización es capaz de reducir el número de microorganismos fitopatógenos del suelo por debajo del punto en el que se convierten en factores limitantes para el crecimiento de las plantas y controla las malas hierbas. Las limitaciones que ofrece esta técnica es que sólo se puede utilizar en regiones con climas adecuados y donde el suelo pueda permanecer libre de cultivos durante un periodo mínimo de un mes o incluso todo el verano. Puede resultar poco rentable para algunos cultivos y poco efectivo para plagas tolerantes al calor.

El término biofumigación fue propuesto por Kirkegaard y cols. (1993) para hacer referencia a los efectos supresivos asociados a la liberación de isotiocianatos durante la hidrólisis de los glucosinolatos presentes en las *Brassicas*, los cuales tienen actividad biológica comparable a la del metam-sodio, plaguicida de amplio espectro y

caracterizado por generar metil-isotiocianato. Considerando esta definición, se acentúa el interés por el aprovechamiento de dichos gases para el control de plagas y enfermedades del suelo intentando abarcar, de una forma simple, un concepto para el fenómeno que incluye los efectos alelopáticos observados durante siglos en asociación con las *Brassicas* (Matthiessen y Kirkegaard, 2006).

Desde esta primera acepción, el adjetivo “biofumigante” ha entrado a formar parte del léxico empleado para el manejo de plagas ya que el concepto se amplía y se aplica al efecto beneficioso de los compuestos volátiles liberados en el suelo a partir de la descomposición de la materia orgánica y de los residuos agroindustriales (Bello, 1998; Stapleton, 2000; Bello y cols., 2002). Tello y Bello (2002), definieron la biofumigación como “*la acción de sustancias volátiles producidas en la biodegradación de la materia orgánica en el control de los patógenos de las plantas*” aumentando la eficacia de la técnica cuando forma parte de un sistema de producción integrada.

La técnica se ha ensayado usando una amplia variedad de materias orgánicas ya que cualquier resto orgánico puede actuar como biofumigante, dependiendo la eficacia de sus características, dosis y método de aplicación. Se han estudiado los efectos de estiércol de ganado (cabra, oveja, vaca y gallinaza), residuos de cultivos de arroz, residuos de industrias forestales y de papel, residuos de industrias de pescado y marisco, numerosos subproductos agrícolas (incluso desechos de jardines), comida y otras industrias así como residuos procedentes de plantas que presentan compuestos con efectos alelopáticos, donde incluiríamos a las *Brassicas* (Bello y cols., 2000, 2002).

Al añadir la materia orgánica al suelo se producen una serie de cambios microbiológicos y el incremento de la actividad microbiana lleva asociado un incremento de los niveles enzimáticos del suelo, todo ello le confiere a la técnica la misma eficacia que los plaguicidas convencionales en el control de nematodos, hongos, bacterias, insectos y malas hierbas, y se regulan los problemas con virus controlando a los organismos vectores.

Durante la biodescomposición de la materia orgánica se liberan gran cantidad de productos químicos que ayudan al control de los patógenos del suelo. Entre estos compuestos se encuentran amoníaco, nitratos, sulfuro de hidrógeno, ácidos orgánicos, un gran número de otras sustancias volátiles así como enzimas (peroxidasas, quitinas) y fenoles (Gambiel y Stapleton 1993; Rodríguez-Kábana 1998; Barres, 2006). De entre los diferentes productos liberados a partir de la materia orgánica, la cantidad de amoníaco variará con los niveles de nitrógeno del sustrato orgánico, siendo también importante el contenido en carbono al depender de éste la metabolización del nitrógeno, de modo que, en ausencia de fuentes del carbono, el amoníaco y los nitratos pueden acumularse y causar fitotoxicidad. Atendiendo a la legislación relativa a la protección de aguas contra la contaminación producida por los nitratos usados en agricultura (Directiva 91/676/CEE) se marca la cantidad de 170 kg ha^{-1} como aportación máxima.

La biosolarización (Figura 1.23) es la técnica de desinfección de suelos que combina la solarización y la biofumigación. El humedecimiento del suelo favorece la descomposición de la materia orgánica mientras que la cubierta con plástico de la superficie del mismo permite la retención de los gases producidos durante más tiempo a la vez que se incrementa la temperatura.



Figura 1.23: Detalle de aplicación de estiércol y parcela preparada para el tratamiento de biofumigación más solarización.

Combinando enmiendas del suelo con la solarización se incrementa la efectividad contra patógenos y se reduce la cantidad de materia orgánica aplicada por hectárea (Bello y cols., 1998; Gambiel y Stapleton, 1993). Además, otra ventaja es la reducción de las temperaturas necesarias para el control de las poblaciones de patógenos, ventaja especialmente importante en aquellas zonas donde la aplicación de la técnica quedaba restringida debido a condiciones ambientales adversas (Keinath, 1996).

Además del reconocido efecto para controlar patógenos fúngicos o bacterianos, nematodos y malas hierbas, las técnicas de solarización y biosolarización también tienen capacidad para acelerar la degradación de los residuos de plaguicidas en el suelo. Hasta la fecha los resultados obtenidos en su aplicación como técnicas de remediación han sido contradictorios, encontrándose una gran variabilidad en la eficacia de estos procesos en función de la naturaleza y el tiempo de aplicación del plaguicida. Algunos autores (Flores y cols., 2008; Fenoll y cols., 2010a,b; 2011c; 2014c) han demostrado que en suelos descontaminados con biosolarización, la disipación de algunos plaguicidas transcurre rápidamente. Del mismo modo, se han realizado estudios en suelos descontaminados con solarización con diversos resultados, desde algunos plaguicidas que se degradan más rápidamente hasta otros que no lo hacen o que persisten más tiempo en el suelo (Navarro y cols., 2009).

2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

La contaminación producida por las descargas de productos tóxicos puede conducir a situaciones peligrosas, no sólo para el ambiente en particular donde se realiza el vertido, sino además porque, en ocasiones, se derivan riesgos importantes para la salud humana.

En este sentido, las leyes de aguas, de no pocos países, tratan de encontrar respuesta a las necesidades reales, que en la actualidad presenta este recurso. El agua es un elemento fundamental para el desarrollo económico-social y como tal, se impone su más racional utilización, no sólo mediante la ejecución de obras de regulación, sino también, y fundamentalmente, mediante actuaciones tendentes al reciclaje, reutilización y/o recuperación.

El uso del recurso, ha de garantizar toda el agua necesaria, procurando un ahorro de caudales a través de las posibilidades técnicas que ofrece el desarrollo tecnológico. Ahora bien, el aprovechamiento del agua no sólo ha de contemplarse desde la perspectiva cuantitativa, mediante la ordenación jurídica de su distribución. Actualmente,

el elemento que condiciona en mayor medida dicha ordenación jurídica resulta ser la defensa y mantenimiento de su calidad frente a cualquier uso, sea éste industrial o agrario.

En la actualidad, existe una creciente demanda social por la descontaminación del agua, lo que ha impulsado, desde hace un tiempo, el avance en técnicas de depuración. El agua contaminada que procede de las diversas actividades humanas puede, en términos generales, ser tratada en plantas de tratamiento biológico mediante procesos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, etc.). No obstante, en algunos casos, estos procesos no son eficaces para alcanzar el grado de depuración deseado y a la vez exigido por ley, sobre todo en lo que se refiere a los contaminantes más persistentes. Los tratamientos terciarios que más usualmente están presentes en las depuradoras (ósmosis inversa o adsorción con carbón activado), no consiguen eliminar el contaminante sino concentrarlo. Por todo lo cual es necesario implantar nuevas técnicas, más específicas, que permitan alcanzar este objetivo. Los novedosos avances en la purificación de aguas conllevan procesos de oxidación de sustancias orgánicas muy persistentes, disueltas en el agua. Estos procesos de purificación están basados en procesos catalíticos y fotoquímicos que permiten modificar la estructura química de las sustancias contaminantes. Estos son los llamados procesos avanzados de oxidación (AOPs, del inglés "*Advanced Oxidation Processes*"), en los que la radiación solar juega un papel decisivo.

El suelo, por otra parte, es un recurso natural no renovable, al menos en una escala de tiempo humana, que desempeña tres funciones fundamentales:

- 1) Es un medio de crecimiento de las plantas, ya que funciona como soporte físico y como reservorio de agua y nutrientes esenciales para ellas.
- 2) Actúa como regulador del flujo hídrico en el medio ambiente.
- 3) Es un sistema con cierta capacidad de atenuar los efectos nocivos de contaminantes mediante procesos físicos, químicos, y biológicos.

Sin embargo, sabemos que existen multitud de actividades (y podríamos también decir de actitudes), que hacen impensable otorgar al suelo unas características adecuadas para que se respeten al máximo las funciones anteriormente mencionadas. Las actividades, fundamentalmente agrícolas e industriales, han puesto muchas veces, a lo largo del tiempo, en entredicho la necesidad de salvaguardar el suelo.

Es un hecho indiscutible que los suelos, en particular aquellos con un uso eminentemente agrícola, tales como los situados en el sudeste español, deberían ser lo más productivos posible. Sin embargo, no es menos cierto que hoy en día se debe tender a un manejo sostenible del suelo, conjugando siempre su productividad con su conservación. Estos términos deben de ir unidos, ya que si no se consigue un buen equilibrio entre ellos podemos encontrarnos a corto o medio plazo con la degradación paulatina del suelo, lo que conllevará a su falta de fertilidad en un futuro bastante cercano. No interesa por tanto caer en el tópico de *“producir más a toda costa”*, sino que la conclusión es que debemos de tender a *“producir mejor”*. El objetivo ha de ser no sólo minimizar la degradación del suelo sino también adoptar medidas de manejo de cultivos que tiendan al mantenimiento y recuperación de la fertilidad del suelo. En todo este contexto, el uso a veces abusivo, o simplemente el mal uso, de los agroquímicos ha provocado la incorporación al suelo de productos no deseados, y a veces de difícil eliminación.

En este sentido, y teniendo en cuenta que a mayor persistencia en el suelo de un plaguicida mayor es el riesgo de contaminación del medio ambiente y por tanto, existe mayor riesgo para la salud humana, en los últimos años se han utilizado diversas técnicas de remediación para acelerar la degradación natural de residuos de plaguicidas en suelo. Así, recientemente se ha comprobado que la solarización, técnica que fue inicialmente planteada y ha sido utilizada con éxito como método alternativo a la desinfección de suelos con fumigantes, puede afectar a la persistencia de los plaguicidas en el suelo y por lo tanto, podría tener una aplicación como técnica útil y eficaz para la remediación de suelos contaminados por plaguicidas.

Finalmente citar que, de acuerdo con el último informe publicado sobre Investigación e Innovación Ambiental en la Región de Murcia (CESRM, 2008) las líneas de investigación que presentan mayor interés son los recursos hídricos (32 %), las energías renovables (20 %) y la contaminación (15 %). Además, según se recoge en el citado estudio, la mayor parte de las empresas utilizan las tecnologías medioambientales como usuarios finales de las mismas. Las empresas precisan de soluciones en cuestiones ambientales, centrando sus esfuerzos de investigación, innovación y desarrollo en la generación de nuevos productos, o procesos más eficaces que eleven el valor añadido de su actividad. Así, se contemplan las nuevas tecnologías relacionadas con el medio ambiente como un conjunto de bienes empleados en la producción de otros bienes, dentro del proceso productivo. Como es lógico, a la mayor parte de las empresas no les es rentable investigar en tecnologías medioambientales, sino que demandan que un tercero, especialista, les proporcione la tecnología que requieren; la mayor parte de las ocasiones por exigencias de la legislación medioambiental más que por el esfuerzo hacia la generación de valor añadido y competitividad, producto de su esfuerzo propio en eco-innovación.

Por todo lo anteriormente expuesto, creemos que la investigación debe ir dirigida a potenciar aquellas tecnologías innovativas capaces de profundizar en el problema y mejorar los resultados obtenidos hasta ahora que puedan dar respuesta a la problemática planteada. Así pues proponemos, por una parte, la utilización de **Procesos Fotoquímicos de Oxidación Avanzada** para eliminar, en la medida de lo posible, la presencia de determinados plaguicidas en agua y por otra, el uso de la técnica de **Solarización** como posible método de reducción y/o eliminación de los residuos de los citados plaguicidas en el suelo, en un área como la Región de Murcia, zona eminentemente agrícola y con un elevado índice de insolación, más de tres mil horas de sol al año.

De esta manera, y en función del objetivo principal, el planteamiento experimental se ha centrado en la consecución de los siguientes sub-objetivos específicos:

- Establecimiento de una metodología analítica rápida y precisa, al objeto de determinar niveles residuales de los plaguicidas objeto de estudio, en agua y suelo, por debajo de los valores establecidos mediante legislación.
- Optimización, a escala de laboratorio, del proceso de fotocatalisis heterogénea mediante el empleo de materiales semiconductores de banda ancha [óxido de titanio (TiO_2), óxido de zinc (ZnO), metatitanato de zinc (ZnTiO_3) y ortotitanato de zinc (Zn_2TiO_4)] en presencia de un agente oxidante ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), utilizado como aceptor de electrones, a fin de eliminar, o al menos reducir, las concentraciones residuales de los compuestos estudiados en agua.
- Estudio de las cinéticas de reacción en cada caso para conocer las constantes de velocidad del proceso y el tiempo necesario para la degradación de los plaguicidas estudiados.
- Evaluación de la técnica de solarización como herramienta para la eliminación/reducción de residuos de plaguicidas en suelos agrícolas.
- Identificación y monitorización de los principales productos intermedios generados en la degradación de los compuestos estudiados durante los experimentos de fotocatalisis y solarización.

3. MATERIAL Y MÉTODOS

3.1. PLAGUICIDAS ESTUDIADOS

En este apartado se describen la naturaleza, uso y modo de acción de los ocho plaguicidas seleccionados para este estudio, cuyas principales propiedades fisico-químicas se muestran en la Tabla 3.1 (Roberts y Hutson, 1999; Tomlin, 2006; AERU, 2015).

Acetamiprid, imidacloprid y tiametoxam. Pertenecen al grupo de los neonicotinoides, una familia de insecticidas de nueva creación, basada en estructuras similares a la nicotina y mismo modo de acción. Actúan como agonistas sobre el receptor nicotínico de la acetilcolina del sistema nervioso central del insecto, primero estimulando las membranas postsinápticas y después paralizando la conducción nerviosa, provocando parálisis muscular y finalmente la muerte del patógeno. Son utilizados ampliamente para tratamiento de semillas, como tratamiento del suelo y como tratamiento foliar para el control de plagas de diferentes cultivos agrícolas.

Clorantraniliprol y flubendiamida. Son insecticidas pertenecientes a la familia de las diamidas. Actúan principalmente por ingestión, y en menor medida por contacto,

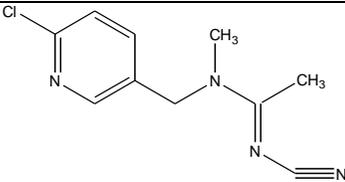
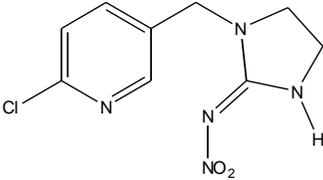
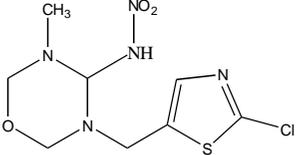
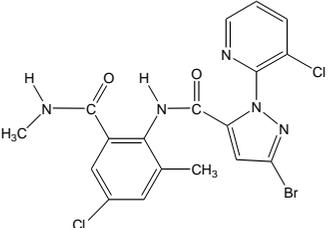
activando los receptores de rianodina de los insectos, que estimulan la liberación y agotamiento de las reservas internas de calcio, lo que provoca que el insecto deje de alimentarse, quede paralizado y muera. Se utilizan para controlar una variedad de plagas de insectos en frutales (de pepita y de hueso), cultivos hortícolas (de fruto y de hoja), vid (vinificación y uva de mesa), patata, maíz y césped.

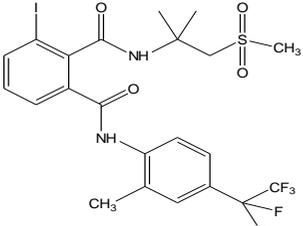
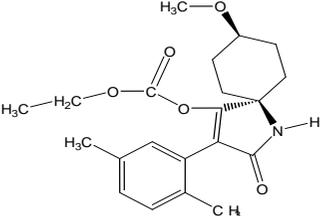
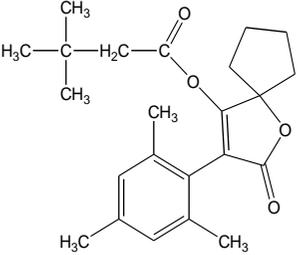
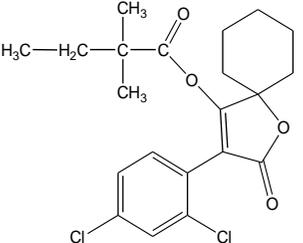
Espirotetramat, espiromesifen y espirodiclofen. Son insecticidas/acaricidas derivados de los ácidos tetrónico y tetrámico que actúan como inhibidores de la acetil-CoA carboxilasa, interfiriendo en la síntesis de lípidos. Espirotetramat es un compuesto sistémico que se mueve a través de la cutícula de la hoja y se transloca en el floema y xilema a lo largo de las plantas tratadas, a diferencia de espiromesifen y espirodiclofen, que actúan por contacto. Se utilizan para el control de ácaros, arañas, piojos, pulgones y mosca blanca en frutos de hueso y pepita, cítricos, uvas, fresas, nueces, hortalizas y otros cultivos de campo.

Para la aplicación de estos compuestos se utilizaron los siguientes productos comerciales, todos ellos suministrados por Fitodolores SL (Murcia, España):

- Epik (acetamiprid 20 % p/p. SP).
- Couraze (imidacloprid 20 % p/v. SL).
- Actara (tiametoxam 25 % p/p. WG).
- Rynaxypyr (clorantraniliprol 35 % p/p. WG).
- Fenos (flubendiamida 24 % p/p. WG).
- Movento (espirotetramat 15 % p/v. OD).
- Oberon (espiromesifen 24 % p/v. SC).
- Envidor (espirodiclofen 24 % p/v. SC).

Tabla 3.1: Propiedades físico-químicas de los compuestos estudiados.

Formulación comercial	Ingrediente activo	Estructura química	Fórmula molecular	Pm	Log K _{ow} a pH 7, 20°C	Presión de vapor a 25°C (mPa)	Log K _{oc}	Índice GUS	Solubilidad en agua a 20°C (mg L ⁻¹)
Epik 20 %	Acetamiprid		C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄	222,7	0,8*	1,7x10 ⁻⁴	2,30	0,94	2950
Couraze 20 %	Imidacloprid		C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	255,7	0,57	4,0x10 ⁻⁷	1,52**	3,76	610
Actara 25 %	Tiametoxam		C ₈ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S	291,7	-0,13	6,6x10 ⁻⁶	1,75	3,82	4100
Rynaxypyr 30 %	Clorantraniliprol		C ₁₈ H ₁₄ BrCl ₂ N ₅ O ₂	483,2	2,86	6,3x10 ⁻⁹	2,56	4,22	0,88

Fenos 24 %	Flubendiamida		$C_{23}H_{22}F_7IN_2O_4S$	682,4	4,14	0,1	3,34	3,98	0,029
Movento 15 %	Espirotetramat		$C_{21}H_{27}NO_5$	373,5	2,51	$5,6 \times 10^{-6}$	2,46	-1,12	29,9
Oberon 24 %	Espiromesifen		$C_{23}H_{30}O_4$	370,5	4,55	$7,0 \times 10^{-3}$	4,49	-0,30	0,13
Envidor 24 %	Espirodiclofen		$C_{21}H_{24}Cl_2O_4$	411,3	5,83	$3,0 \times 10^{-4}$	4,49	-0,42	0,05

* Valor medido a 25°C.

** Valor estimado a partir de log K_{OC} (US EPA, 2015).

3.2. INGREDIENTES ACTIVOS. CATALIZADORES Y REACTIVOS

Los estándares analíticos de los plaguicidas estudiados fueron suministrados por Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemania), todos ellos con una pureza mayor del 99 %. Se prepararon disoluciones madre ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$) de cada uno de los compuestos mediante disolución de 0,025 g del plaguicida en 25 ml de acetonitrilo, y se guardaron en oscuridad a 4 ± 1 °C. A partir de cada una de ellas se prepararon las correspondientes diluciones en acetonitrilo, para obtener una concentración de $10 \mu\text{g mL}^{-1}$. Para la identificación y cuantificación de los plaguicidas, se preparó una recta de calibrado con concentraciones comprendidas entre 0,5-200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ en acetonitrilo.

Se utilizaron cuatro catalizadores en los ensayos de fotodegradación: TiO_2 P25 Degussa (99,5 %) suministrado por Nipón Aerosil Co Ltd (Osaka, Japón), ZnO (99,9 %) suministrado por Alfa Aesar (Karlsruhe, Alemania), ZnTiO_3 (99,5 %) proporcionado por Sigma-Aldrich (St. Louis, US) y Zn_2TiO_4 (99,5 %) por Alfa Aesar (Karlsruhe, Alemania).

El acetonitrilo empleado para el análisis de residuos de plaguicidas fue suministrado por Scharlau (Barcelona, España), el cloruro sódico por Merck (Darmstadt, Alemania) y el peroxodisulfato de sodio (98 %) fue adquirido a Panreac Química (Barcelona, España).

3.3. DETERMINACIONES ANALÍTICAS

3.3.1. Muestreo

En todos los experimentos de fotodegradación se recogieron 50 mL de agua en recipientes de 100 mL de capacidad. De manera inmediata, se procedió a su filtración (nylon 0,45 μm) y a su conservación en congelador a -18 °C, hasta el momento de su extracción.

En los experimentos de solarización se tomó el contenido total de cada maceta, y tras secarlo al aire, se tamizó (2 mm) y homogenizó. Las muestras se mantuvieron en oscuridad y a 5 ± 1 °C hasta el momento del análisis.

3.3.2. Extracción

Para extraer los residuos de plaguicidas presentes en las muestras de aguas se tomaron $10\pm 0,1$ mL de agua en un recipiente de centrifuga de 50 mL y se adicionaron 10 mL de acetonitrilo y $2\pm 0,1$ g de NaCl. Tras homogenizar la mezcla durante 5 min en agitador rotatorio (Heidolph, Schwabach, Alemania), se centrifugó durante 15 min mediante una centrifuga modelo 5810R (Eppendorf, Hamburgo, Alemania) a 4000 rpm y a una temperatura de 4 °C. Una alícuota de la fase orgánica se pasó a través de un filtro de $0,45\ \mu\text{m}$ y se encapsuló en un vial para su posterior análisis cromatográfico (Fenoll y cols., 2011b).

La extracción de residuos de plaguicidas en suelos se realizó utilizando el método descrito por Fenoll y cols. (2009). Se pesaron $10\pm 0,1$ g de suelo en un recipiente de 50 mL y se mezclaron con 10 mL de agua y 10 mL de acetonitrilo y $2\pm 0,1$ g de NaCl. Después de agitar durante 5 min, se centrifugó a 4000 rpm durante 15 min, a una temperatura de 4 °C. Una alícuota de la fase orgánica se filtró ($0,45\ \mu\text{m}$) y se encapsuló en un vial para su posterior análisis cromatográfico.

3.3.3. Análisis cromatográfico

Para la separación, identificación y cuantificación de los analitos objeto de estudio se empleó un cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC) Agilent 1200 equipado con desgasificador, automuestreador para 100 viales y bomba binaria (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). El equipo estaba acoplado a un detector de masas G6410A (Agilent) tipo triple cuadrupolo, operando en modo de ionización negativo para el análisis de flubendiamida, y positivo para el resto de los plaguicidas. Las condiciones cromatográficas empleadas se resumen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Condiciones cromatográficas de análisis.

Volumen de inyección	5 μ L
Columna	Zorbax Eclipse XDB-C8 (150 mm \times 4,6 mm, 5 μ m)
Temperatura columna	25°C
Modo de trabajo	Gradiente
Flujo fase móvil	0,6 ml min ⁻¹
Composición fase móvil	A: CH ₃ CN; B: 0,1 % HCOOH en H ₂ O
Programa de elución	0-5 min: 10 % A; 35 min: 100 % A
Voltaje capilar	4000 V
Presión del nebulizador	40 psi
Flujo de gas de secado	9 L min ⁻¹
Temperatura de gas de secado	350 °C
Rango de masas	50-1000 <i>m/z</i>

Para conocer las transiciones óptimas se realizaron inyecciones directas de los analitos de forma individual, a una concentración de 10 μ g mL⁻¹. Aplicando diferentes voltajes de fragmentación (VF) y energías de colisión (EC) se optimizaron las condiciones MRM (multiple reaction monitoring). Para cada uno de los insecticidas estudiados la identificación de los residuos de plaguicidas se llevó a cabo usando el tiempo de retención y dos transiciones, siendo la transición con mayor sensibilidad usada para cuantificar, mientras la otra transición se usó para el análisis confirmatorio.

3.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS ÓXIDOS SEMICONDUCTORES

La medida de la reflectancia difusa de los catalizadores fue realizada en un espectrofotómetro PerkinElmer Lambda 750S UV/VIS (MA, USA) equipado con la correspondiente esfera. Para el tratamiento de los datos se empleó el software UV WunLab DPV 1.0 (Shelton, USA) y para obtener el espectro de referencia se utilizó BaSO₄. Por otra parte, la estructura cristalina de los distintos materiales empleados fue caracterizada mediante Difracción de Rayos-X (XRD) en un equipo Philips PW 1700

(Amsterdam, The Netherlands). Para ello, las muestras fueron determinadas a 40 kV y 24 mA usando radiación Cu-K α y velocidad de escaneo de 1° (2 θ).

Para conocer la morfología de los sólidos se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) MERLIN™ VP COMPACT (Carl Zeiss Microscopy, Germany) con una resolución de 0,8 nm a 15 kV, equipado con columna patentada GEMINI®, y cañón de emisión de campo de alto brillo tipo Schottky. Además de los detectores de electrones secundarios (SE) y retrodispersados (AsB), la columna incorpora detectores *in-lens* de alta eficacia lo que permite aumentar la resolución a menores voltajes. Lleva acoplado un sistema de microanálisis EDX (Bruker QUANTAX 200, MA, USA) para la adquisición de espectros con identificación de los elementos. Para el análisis de los resultados utiliza la corrección ZAF (número atómico de los elementos, absorción de rayos X y fenómenos de fluorescencia). La adquisición de imágenes para las muestras de TiO₂ P25 Degussa, ZnO y ZnTiO₃ se realizó con un voltaje de aceleración de 5 KV y señal de secundarios *in-lens*. Las condiciones para Zn₂TiO₄ fueron 3 KV y señal de SE. Para realizar el microanálisis se empleó un voltaje de aceleración de 20 KV.

Por último, el área superficial de los óxidos semiconductores fue determinada mediante el método BET, a 77 K, en un equipo Micromeritics Tristar 3000 (Micromeritics Instruments Co., USA).

3.5. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS BIOQUÍMICOS DEL SUELO

La medida del carbono orgánico total (COT) se realizó empleando un analizador de carbono Flash 1112 Series (Thermo Finnigan LLC, USA). El carbono hidrosoluble (CHS) se determinó sobre el extracto acuoso con un analizador de carbono en disolución TOC 5050 (Shimadzu Corp., Japón). Para ello el suelo se mantuvo en agitación mecánica durante 2 horas con agua destilada, en una proporción 1:5, seguido de centrifugación a 5000 rpm durante 15 min y filtración. La cuantificación del nitrógeno total se realizó con un analizador de nitrógeno Flash 1112 Series (Thermo Finnigan LLC, USA).

La respiración basal (emisión de CO₂) se midió en viales de vidrio de 10 mL, que contenían 1 g de suelo humedecido al 60 % de su capacidad de retención hídrica. Los viales se cerraron herméticamente y se introdujeron en una cámara de incubación a 28 °C, en oscuridad. El CO₂ desprendido se midió periódicamente en un cromatógrafo de gases equipado con una columna Trace PLOT TG-BOND Q GC (Trace Ultra Thermo Scientific, Italia).

Para la medida de la actividad ureasa se añadieron 2 mL de tampón fosfato 0,1 M y 0,5 mL de disolución de urea (1,6 g a 25 mL) a 0,5 g de suelo. Tras incubar la muestra durante hora y media a 30 °C en baño de agua, se llevó el volumen a 10 mL con agua destilada. Finalmente, se centrifugó a 3000 rpm durante 10 min y se midió el amonio producido por la descomposición del sustrato de urea adicionado con un electrodo selectivo de amonio (Nannipieri y cols., 1980).

La medida de la actividad β-glucosidasa y de la actividad fosfatasa se realizó con un método basado en la determinación colorimétrica del p-nitrofenol liberado en medio básico cuando se incuba el suelo con un sustrato adecuado, β-glucopiranosido para la enzima β-glucosidasa y p-nitrofenil fosfato para la enzima fosfatasa, en medio tamponado a pH 6, durante una hora a 37 °C (Tabatabai, 1994). Tras la incubación se interrumpió la reacción enzimática con un baño de hielo durante 15 min. A continuación se adicionaron 0,5 mL de CaCl₂ y 2 mL de solución extractante (THAM-NaOH, pH 12), para la β-glucosidasa, y 0,5 mL de CaCl₂ y 2 mL de NaOH 0,5 M, en el caso de la fosfatasa. Después de agitar y filtrar se midió la absorbancia a 400 nm.

La biomasa microbiana se estimó mediante el análisis de los ácidos grasos de los fosfolípidos (PLFAs). Se empleó el método descrito por Frostegård y cols. (1993), que identifica de 30 a 35 ácidos grasos distintos con 14-20 átomos de C. Con este procedimiento, los PLFAs son extraídos del suelo con una mezcla de cloroformo, metanol y tampón citrato, separados en la fase orgánica (cloroformo) y fraccionados en columnas de ácido salicílico para aislar los fosfolípidos (lípidos polares) de los restantes lípidos (lípidos neutros y glicolípidos). A continuación, los PLFAs se sometieron a metanolisis

alcalina (Guckert y cols., 1985) para obtener ésteres metílicos de los ácidos, que se cuantificaron empleando un cromatógrafo de gases Trace Ultra Thermo Scientific (Thermo Fisher Scientific, MA, USA) equipado con una columna capilar Thermo TR-FAME 60 m x 0,25 mm ID x 0,25 μm de tamaño de partícula y con helio como gas portador. Los biomarcadores seleccionados para determinar cada grupo de microorganismos fueron los siguientes: los ácidos grasos i15:0, a15:0, 15:0, i16:0, i17:0, cy17:0, cy19:0, 16:1w7c, 16:1w7t, 18:1w9c, 18:1w9t, 10Me16:0 y 10Me18:0 (Frostegard y cols., 1993; Dungait y cols., 2011) para bacterias, el ácido graso 18:2w6 (Brant y cols., 2006; Rinnan y Bååth, 2009) para biomasa fúngica, los ácidos grasos i15:0, a15:0, i16:0, i17:0, 10Me16:0 y 10Me18:0 para Gram+, cy17:0, cy19:0, 16:1w7c, 16:1w7t, 18:1w9c y 18:1w9t para Gram- (Frostegard y cols., 1993; Dungait y cols., 2011), y los ésteres 10Me16:0 y 10Me18:0 para actinobacterias (Dungait y cols., 2011).

3.6. ENSAYO EXPERIMENTAL DE FOTODEGRADACIÓN EN AGUA

Para la realización de los experimentos fotocatalíticos y fotolíticos a nivel de laboratorio, se empleó un reactor fotoquímico (SBS, Barcelona, España) compuesto por un vaso cilíndrico de 2000 mL (250 mm largo x 100 mm diámetro), equipado con un agitador magnético y lámpara de mercurio de baja presión de 8 W (Figura 3.1). La intensidad de la luz fue de aproximadamente $8,5 \text{ mW cm}^{-2}$ en el rango de longitudes de onda de 300-460 nm, con un máximo de emisión a 366 nm. El estudio se realizó con el modo de recirculación activado.

La solución reactiva que contenía concentraciones de catalizador comprendidas entre 50-500 mg L^{-1} y de peroxodisulfato entre 50-400 mg L^{-1} , empleado como aceptor de electrones (al objeto de evitar la recombinación de los pares e^-/h^+), se hizo circular a un flujo de 600 mL min^{-1} . El sistema de reacción se mantuvo en agitación continua para obtener una suspensión homogénea y se tuvo termostatizado mediante recirculación de agua a una temperatura constante de $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ durante la irradiación (2 horas).

Para estudiar la cinética de degradación se empleó agua de grado analítico tipo II (pH 6,7, potencial de oxidación-reducción 215 mV, resistividad $>5 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ (25°C);

conductividad $<1,0 \mu\text{S cm}^{-1}$, carbono orgánico total $<30 \mu\text{g L}^{-1}$; microorganismos $<10 \text{cfu mL}^{-1}$) contaminada con los plaguicidas ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) y homogenizada por agitación durante 20 min en oscuridad. A continuación se añadieron 200mg L^{-1} de catalizador (para TiO_2 , ZnO , ZnTiO_3 y Zn_2TiO_4) y 250mg L^{-1} de oxidante ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) a la solución reactiva. Las respectivas mezclas se mantuvieron durante 30 min en oscuridad antes de comenzar la irradiación para conseguir la máxima adsorción de los plaguicidas en la superficie del semiconductor. Se tomaron varias muestras (de 0 a 120 min) durante el periodo de iluminación. Bajo las mismas condiciones, se realizó un ensayo testigo, sin utilizar ningún tipo de catalizador ni oxidante pero adicionando la misma cantidad de plaguicida. En todos los casos, los ensayos fueron realizados por triplicado.

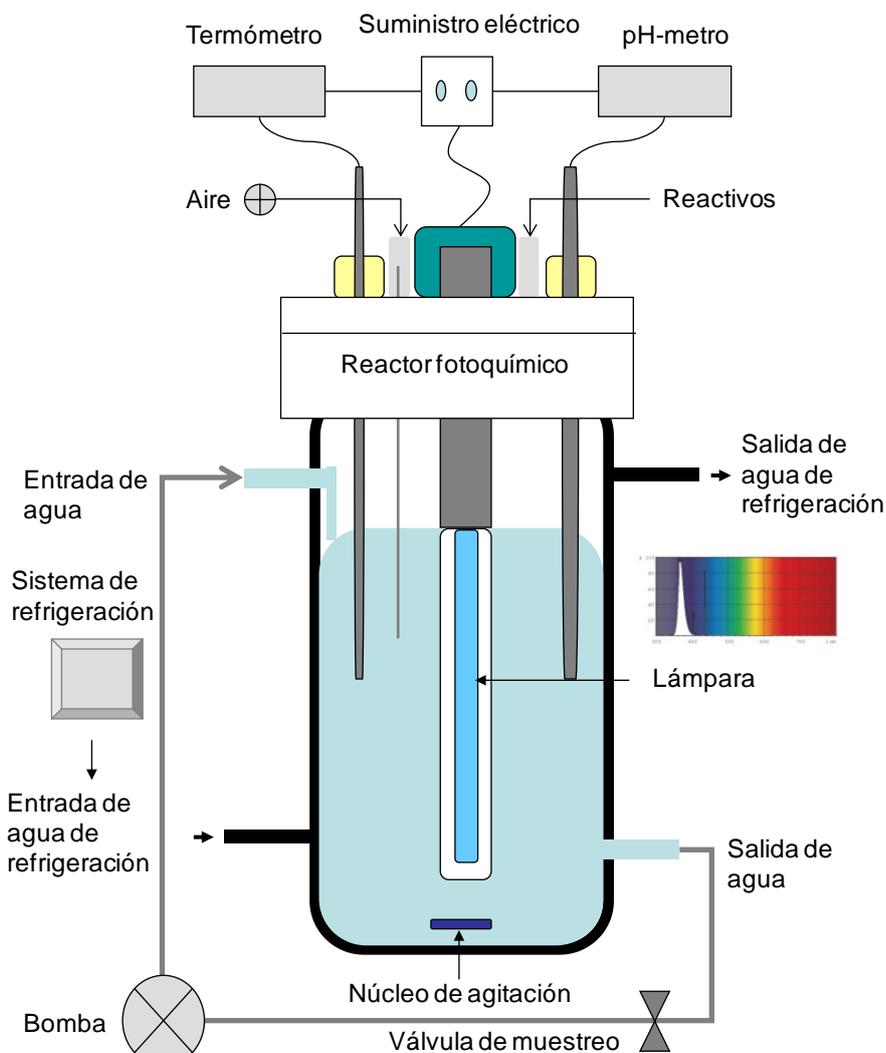


Figura 3.1: Esquema del reactor fotoquímico empleado.

3.6.1. Modelo cinético

Para determinar la relación entre la velocidad de degradación y la concentración de los compuestos orgánicos, se utilizó el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) en la degradación fotocatalítica heterogénea (Hermann, 2005; Malato y cols., 2009):

$$r = dC/dt = k_{LH}K_L C / (1+K_L C)$$

donde r es la velocidad de la reacción, C es la concentración del compuesto, k_{LH} es la constante de velocidad aparente L-H y K_L ($K_{ads/des}$) es la constante de equilibrio de adsorción/desorción del flujo fotónico independiente de Langmuir, que depende de la naturaleza de la luz irradiada y del campo de radiación dentro del fotorreactor.

La mayoría de los investigadores han aproximado esta ecuación a una expresión de primer orden para la condición $K_L C \ll 1$, cuando la concentración inicial es muy pequeña, en el rango de ppb. Así, la velocidad de degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos, incluyendo plaguicidas, puede ser descrita como una ecuación cinética de pseudo-primer orden, la cual se puede expresar con los términos del modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) como sigue:

$$- dC_p/dt = k_{ap} C_p$$

siendo C_p la concentración del plaguicida a un tiempo determinado, C_0 la concentración inicial y k_{ap} (en unidades de tiempo⁻¹) la constante aparente de primer orden. La integración de esta ecuación conduce a:

$$C_p = C_0 e^{-k_{ap}t} \quad \text{ó} \quad \ln C_p = \ln C_0 - k_{ap}t$$

A partir de aquí, se puede calcular el tiempo de vida media ($t_{1/2}$), que viene dado por la expresión:

$$t_{1/2} = \ln 2 / K_{ap}$$

3.7. ENSAYO EXPERIMENTAL DE SOLARIZACIÓN

Para los experimentos de degradación de plaguicidas en suelos mediante solarización, se utilizaron macetas de 16 cm de diámetro y 30 cm de profundidad, rellenas con 4.5 Kg de suelo. Las propiedades físico-químicas del suelo empleado fueron: textura franco-arcillosa (32,9 % de arcilla, 30,2 % de limo y 36,9 % de arena), densidad aparente = $1,33 \text{ g cm}^{-3}$, pH 7,3 (en extracto saturado), contenido en materia orgánica 3,1 % y conductividad eléctrica $7,3 \text{ dS m}^{-1}$. El suelo fue contaminado previamente para obtener una concentración de 1 mg Kg^{-1} de cada uno de los plaguicidas. Para ello se preparó una disolución a partir de las formulaciones comerciales antes especificadas (apartado 3.1), disolviendo las siguientes cantidades en un litro de agua: 3 mL de Epik y Couraze, 2,5 mL de Actara, Envidor, Fenos, y Oberon, 2 mL de Rinaxypyr y 4 mL de Movento. Se añadió la mezcla a 200 Kg de suelo con un pulverizador y se mezcló en una hormigonera durante 15 minutos. Una vez homogeneizado y utilizado el suelo para rellenar cada maceta, se le añadió el volumen de agua necesario para alcanzar la capacidad de campo (en nuestro caso fueron 0,5 L para todos los tratamientos). Las macetas se almacenaron en el interior de un invernadero localizado en Torre Pacheco (Murcia, SE España) durante los meses de julio y octubre de 2013. En el tratamiento de solarización, se utilizó un plástico de polietileno transparente de baja densidad (LDP Sotrafa, 50 μm de espesor) para cubrir el suelo.

Los muestreos se realizaron a 0 (2 h), 15, 30, 60 y 90 días, realizando 5 repeticiones por muestreo para cada tratamiento (suelo control y solarizado). Para ello, se siguió el procedimiento detallado en el apartado 3.3.1 de este capítulo.

3.7.1. Modelo cinético

Para describir la desaparición de un plaguicida en el suelo se han propuesto varios modelos, la mayoría basados en una única variable dependiente, la concentración del plaguicida. Asumiendo que esta disipación del plaguicida en la superficie del suelo sigue una cinética de primer orden, se puede calcular la concentración del residuo de plaguicida a cualquier tiempo (R_t) mediante la siguiente ecuación:

$$R_t = R_0 e^{-kt}$$

donde R_0 es el residuo teórico inicial, k , la constante de velocidad de la reacción y t , el tiempo transcurrido desde la aplicación del plaguicida. El tiempo al cual la concentración inicial de plaguicida se reduce a la mitad, se conoce como tiempo de vida media ($t_{1/2}$) y se puede obtener a partir de la constante de velocidad.

Este modelo, ampliamente utilizado, es normalmente válido cuando los tiempos de reacción son cortos. Sin embargo, cuando la reacción se prolonga en el tiempo, este modelo no suele resultar apropiado para explicar el comportamiento de los xenobióticos ya que, aunque se consigan valores aceptables del coeficiente de correlación (R^2), los resultados conducen a concentraciones negativas y valores mínimos inexistentes.

Cuando la estimación lineal falla, otras ecuaciones, como las previstas en los modelos bifásicos, pueden ser empleadas con mejores resultados, sobre todo cuando existe una degradación inicial rápida y una fase posterior en la que el compuesto desaparece de manera más lenta, posiblemente debido a la adaptación microbiana o a la formación de cadenas de residuos (Henriksen, 2004). En este modelo de dos compartimentos, la degradación del compuesto se produce a diferente velocidad de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$R_t = a e^{-k_1 t} + b e^{-k_2 t}$$

donde la suma de las dos constantes a y b es aproximadamente igual a R_0 , y K_1 y K_2 son las constantes de velocidad de cada fase. En este modelo, DT_{50} es el tiempo necesario para conseguir el 50 % de disipación del nivel inicial.

3.8. DETERMINACIÓN DE pH, CE Y POR EN AGUA

El pH, la conductividad eléctrica (CE) y el potencial de oxidación-reducción (POR) fueron medidos con un multímetro portátil Crisol MM40 (Crisol Instruments S.A., Barcelona, España) equipado con un multisensor 5048 formado por un electrodo de pH,

un sensor de CE, un electrodo de Pt y un sensor de temperatura, todo integrado en un único instrumento.

3.9. DETERMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO DISUELTO (COD) EN AGUA

Para la determinación del COD se empleó un analizador de carbono orgánico total (COT) Multi N/C 3100 de Analytic Jena AG (Jena, Alemania) capaz de realizar la combustión de la muestra hasta 950 °C y equipado con detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR), sistema de dilución automática, automuestreador y sistema de tratamiento de datos Multiwin. Previamente las muestras de agua fueron filtradas a través de filtros de nylon de 0,21 µm.

3.10. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Las cinéticas y los parámetros estadísticos fueron obtenidos usando el paquete estadístico SigmaPlot 15.0 (Systat, Software Inc., San José, CA, USA). Al objeto de evaluar las posibles diferencias significativas entre los distintos tratamientos, los datos fueron sometidos a un análisis de varianza (ANOVA) mediante empleo del software estadístico IBM-SPSS Statistics 19 (Armonk, NY, USA).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS

La determinación de residuos de los plaguicidas objeto de estudio se llevó a cabo utilizando los sistemas de extracción y las condiciones analíticas mencionadas anteriormente en el apartado 3.3 de Material y Métodos. Con objeto de valorar la idoneidad del método seleccionado, se realizó la validación experimental de los ensayos de análisis de residuos de plaguicidas en las matrices agua y suelo.

La validación de plaguicidas en una matriz determinada, se fundamenta en el análisis de muestras fortificadas en una matriz “blanco”, es decir, una muestra en la que la respuesta del analito es menor o igual al 30 % de la respuesta correspondiente al límite de cuantificación. Esta fortificación se realiza a distintos niveles de concentración, de manera que comprenda todo el rango de trabajo, y con varias réplicas (como mínimo 5) por cada nivel. El diseño experimental de la validación de los plaguicidas estudiados en este trabajo consistió en cinco muestras fortificadas al límite de cuantificación, repartidas en dos tandas de trabajo; en la primera tanda se extrajeron e inyectaron 3 réplicas, y en la

segunda 2 réplicas. En ambas sesiones se estableció una recta de calibrado (para cada plaguicida) para evaluar su linealidad. Con los datos obtenidos en los ensayos experimentales se calcularon los siguientes parámetros de validación:

- Linealidad: se refiere a un rango de concentraciones en el que la relación entre la respuesta del equipo y la concentración del analito es una función lineal, del tipo $y=Ax+B$, donde “y” representa la respuesta de los patrones y “x” la concentración. Con un ajuste de regresión por mínimos cuadrados se obtiene la pendiente de la recta (A), la ordenada en el origen (B) y el coeficiente de correlación (R). Consideramos que una recta es lineal si $R \geq 0,99$.
- Exactitud: es el grado de concordancia entre el resultado de una medición y el valor de referencia aceptado. Se determinó este parámetro en las dos matrices ensayadas mediante el cálculo de las recuperaciones de cada plaguicida en los distintos niveles estudiados. Para calcular las recuperaciones, primero se obtienen los datos de concentración de las muestras fortificadas (C_i) aplicando la ecuación de la recta de calibración. Se hace la media de todos los valores, considerando las dos tandas y se aplica la siguiente fórmula:

$$\text{Rec (\%)} = (\sum C_i / \sum Ct_i) \times 100$$

siendo $\sum C_i$ la media de concentraciones obtenida al aplicar el método y $\sum Ct_i$ la media de las concentraciones teóricas de las diferentes adiciones realizadas en cada nivel.

- Precisión: mide el grado de concordancia de los resultados obtenidos al efectuar repeticiones en la determinación de una misma muestra. El estudio de este parámetro se suele realizar en términos de repetibilidad (representa la variabilidad esperada cuando un método es aplicado por un único analista en un equipo durante un corto periodo) o de reproducibilidad (expresa la variabilidad obtenida cuando una muestra es analizada por diferentes analistas, en un mismo o distintos laboratorios y en diferentes periodos de tiempo).

- Selectividad: representa el grado de fiabilidad de un método para determinar un analito dentro de una mezcla compleja, sin ser interferido por otros componentes de la mezcla. Un método es selectivo para un analito, si la respuesta del analito en el blanco matriz, es menor o igual al 30 % a la respuesta del mismo al límite de cuantificación.
- Límite de detección (LD): se define como la concentración de analito que proporciona una señal instrumental significativamente diferente de la señal de una muestra “blanco” o del ruido de fondo. Se considera aceptable una relación señal/ruido comprendida entre 2/1 y 3/1.
- Límite de cuantificación (LQ): representa el nivel de concentración más bajo capaz de proporcionar una medición exacta y precisa, y se define como la cantidad de analito que proporciona una señal igual a la del blanco más diez veces la desviación estándar del blanco. Suele ser entre 3 y 10 veces el LD.

Como se ha comentado en el apartado 3.3.3 de Material y Métodos, la identificación, confirmación y cuantificación de los plaguicidas se realizó por LC-MS/MS. Para establecer el límite de detección y el de cuantificación se inyectaron disoluciones estándares de una muestra blanco de agua y suelo a diferentes concentraciones de los analitos. Los LDs y los LQs se calcularon a partir de la relación señal/ruido 3 y 10, respectivamente. Se prepararon rectas de calibrado matriciales, contaminando muestras “blanco” de agua y suelo con los analitos, entre 0,5-200 $\mu\text{g L}^{-1}$. El coeficiente de correlación lineal fue >0.99 en todos los casos y los límites de cuantificación variaron entre 0,02 y 0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ en el caso de aguas, y entre 0,1 y 1,0 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ en el caso de suelos (Figura 4.1).

A continuación, se realizó un estudio de recuperación a dos concentraciones diferentes (25 y 100 ppb) en ambas matrices, obteniéndose unos valores comprendidos entre el 69 y el 112 %. En la Figura 4.2 están representadas las recuperaciones de los compuestos estudiados en agua y suelo.

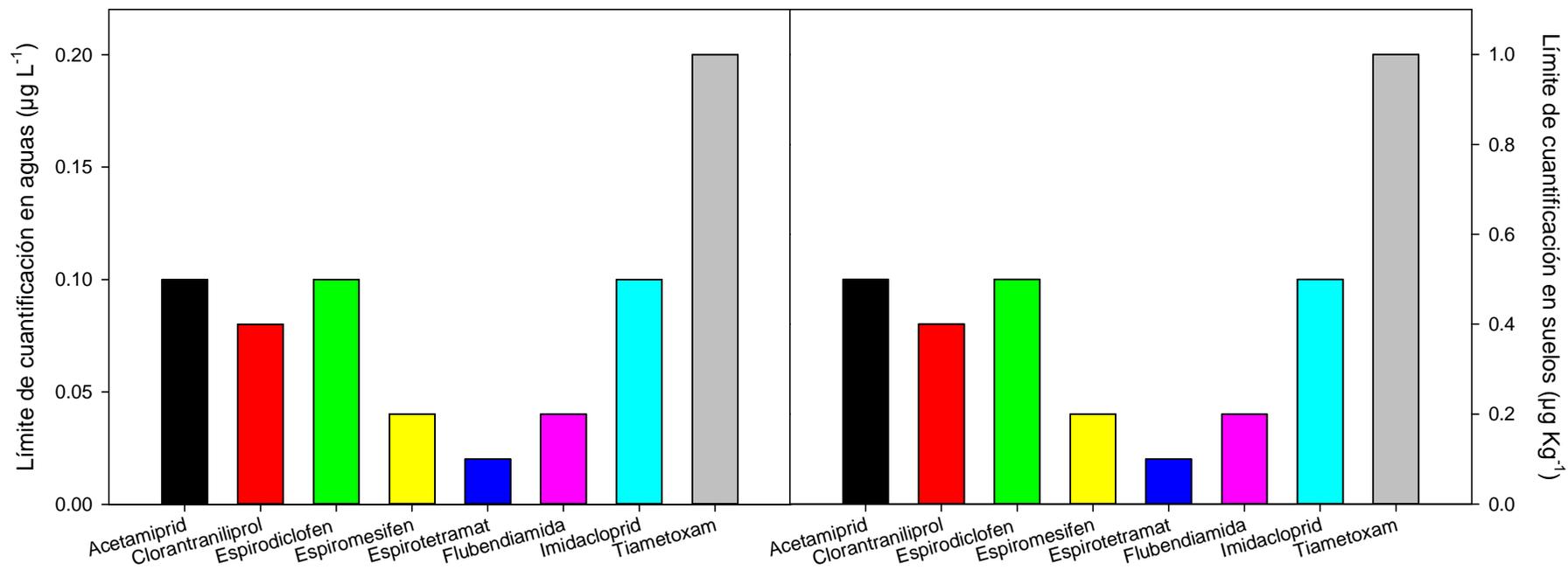


Figura 4.1: Límites de cuantificación en agua (µg L⁻¹) y suelo (µg Kg⁻¹).

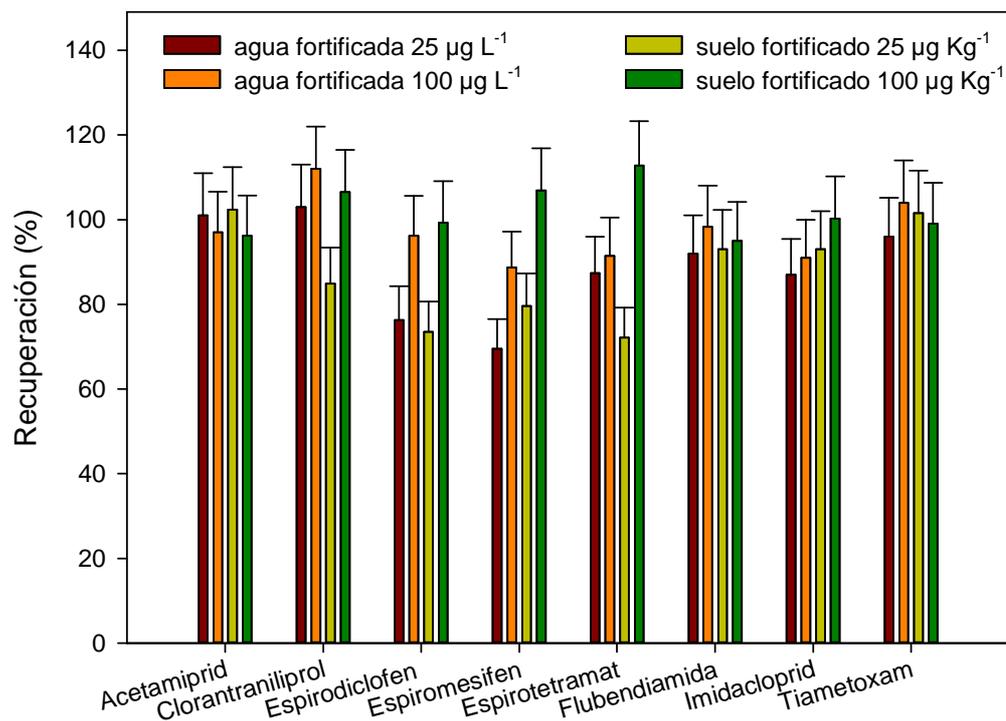


Figura 4.2: Recuperaciones obtenidas en agua y suelo.

La identificación y confirmación de los plaguicidas se llevó a cabo mediante la comparación de las transiciones MRM y los tiempos de retención de los plaguicidas entre las muestras y los patrones. Para la identificación se compararon los tiempos de retención de los analitos en la muestra con los de un patrón, analizados ambos en las mismas condiciones experimentales y con una tolerancia de $\pm 0,2$ minutos. Para la confirmación se seleccionaron dos transiciones (cuantificadora y cualificadora) del espectro de masas del plaguicida en el patrón (Figura 4.3). Se obtuvieron las intensidades relativas (en % del pico base) o las abundancias de cada una de las transiciones seleccionadas del espectro de masas del plaguicida en el patrón y se aplicó una tolerancia de $\pm 30\%$ para calcular el intervalo en el que deberían encontrarse las intensidades relativas de los plaguicidas en la muestra. Las tolerancias aplicadas a los tiempos de retención y a las abundancias de las transiciones fueron establecidas según el documento SANCO/12571/2013.

La Tabla 4.1 muestra los tiempos de retención y las transiciones optimizadas para los plaguicidas estudiados, con un tiempo de permanencia de 70 ms.

Tabla 4.1: Condiciones analíticas para los plaguicidas estudiados.

Analito	tr (min)	MRM ₁ ; MRM ₂ (m/z) ^a	VF ₁ ; VF ₂ (V) ^b	EC ₁ ; EC ₂ (V) ^c	Modo ionización
Acetamiprid	16,15	223→126; 223→90	120; 140	30; 30	positivo
Clorantraniliprol	23,09	484→453; 484→286	100; 100	10; 10	positivo
Espirodiclofen	34,40	411→313; 411→295	110; 110	5; 10	positivo
Espiromesifen	34,30	273→255; 273→187	100; 100	10; 10	positivo
Espirotetramat	24,21	374→302; 374→330	120; 120	10; 10	positivo
Flubendiamida	25,48	681→254; 681→274	120; 120	20; 20	negativo
Imidacloprid	15,25	256→209; 256→175	120; 120	10; 10	positivo
Tiametoxam	13,26	292→211; 292→181	90; 90	5; 20	positivo

^a MRM: Transición; ^b VF: Voltaje de Fragmentación; ^c EC: Energía de Colisión

4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

Un fotocatalizador es un catalizador que tras absorber luz es capaz de producir cambios profundos en la estructura química de los reactivos. El estado excitado del catalizador interactúa repetidamente con los reactivos formando intermedios de reacción y regenerándose tras cada ciclo de interacciones (Braslavsky y cols., 2005). Muchos de estos fotocatalizadores son óxidos metálicos semiconductores, con energías de banda lo suficientemente elevadas como para poder ser excitadas con fotones de $\lambda < 380$ nm, de

forma que cuando el catalizador absorbe estos fotones, se produce la promoción de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, originándose un hueco en la banda de valencia y generándose un par electrón-hueco. Los pares electrón-hueco son los responsables de las reacciones redox que se producen en la superficie del catalizador y de la generación de especies transitorias muy reactivas en contacto con el agua, capaces de degradar a la mayor parte de compuestos orgánicos hasta alcanzar la mineralización completa.

De manera general, podemos decir que un área superficial elevada, una distribución de tamaño de partícula grande, la forma esférica de las partículas y la ausencia de porosidad interna, son características ventajosas para un semiconductor, ya que favorecen la absorción de fotones y por tanto la eficiencia en el proceso fotocatalítico. En la Tabla 4.2 se muestran los valores experimentales obtenidos en la caracterización de los fotocatalizadores estudiados.

Tabla 4.2. Propiedades físico-químicas y energías de banda prohibida de los fotocatalizadores estudiados.

	Fotocatalizadores			
	TiO ₂ P25 Degussa	ZnO	ZnTiO ₃	Zn ₂ TiO ₄
Composición				
TiO ₂ (%)	100		51,68	37,32
ZnO (%)		100	48,32	62,68
Tamaño de partícula (nm)	32±5	194±16	56±7	4125±650
Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	55±6	7±1	45±8	0,6±0,2
Energía de banda prohibida (eV)	3,0	3,1	2,8	3,3

Tal y como se comentó en el apartado 3.4, las propiedades ópticas de los fotocatalizadores se determinaron mediante espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible (UV-DR). Los espectros de reflectancia difusa de los diferentes catalizadores se muestran en la Figura 4.4.

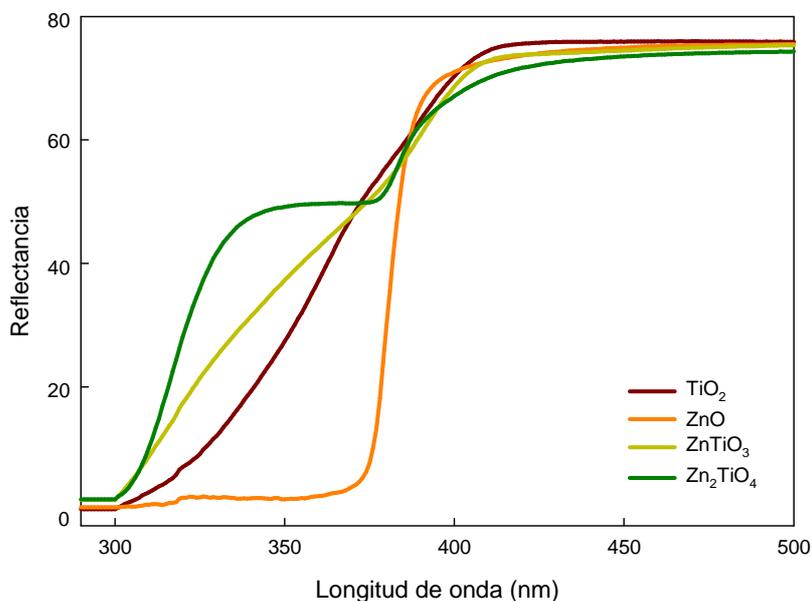


Figura 4.4: Espectros de reflectancia difusa de los catalizadores empleados.

La medida directa de las energías de banda prohibida fue realizada mediante la representación gráfica de $[F(R)hv]^{1/2}$ frente a $[hv-E_g]$, donde $F(R) = (1-R)^2/(2R)$, h es la constante de Planck, E_g es la energía de banda prohibida, v es la frecuencia de la luz y R es la reflectancia difusa basada en la teoría de la reflectancia difusa de Kubelka–Monk. La estimación indirecta de las bandas prohibidas fue calculada a partir de la intersección de las tangentes a los gráficos y se obtuvieron los valores de 3,0; 3,1; 3,3 y 2,8 eV para las muestras de TiO₂ P25 Degussa, ZnO, Zn₂TiO₄ y ZnTiO₃, respectivamente, lo que concuerda con valores experimentales obtenidos por otros investigadores (Valenzuela y cols., 2002, Sakthivel y cols., 2003; Jain y cols., 2010; Ali y cols., 2013; Pozan y Kambur, 2014).

La estructura cristalina de los fotocatalizadores fue caracterizada empleando un difractómetro de rayos X Philips PW 1700. El fundamento de esta técnica es la dispersión que sufre un haz de rayos X al incidir sobre los planos atómicos de una muestra cristalina, que son desviados de su dirección original de propagación con igual (dispersión elástica) o menor (dispersión inelástica) energía, por colisión con un electrón. Las muestras cristalinas se preparan moliéndolas hasta obtener un polvo fino homogéneo, para favorecer que los pequeños cristales estén orientados en todas las direcciones posibles; de manera que cuando un haz de rayos X atraviese el material, se pueda esperar que un

número significativo de partículas estén orientadas de tal manera que cumpla la condición de Bragg para la reflexión de todos los espaciados interplanares posibles.

La caracterización de las especies cristalinas a partir de sus difractogramas se lleva a cabo por medio de la identificación de los espaciados angulares de las diferentes reflexiones que son típicas de cada mineral en su diagrama de difracción de Rayos X, así como por las intensidades relativas de cada una de dichas reflexiones. Como puede apreciarse en la Figura 4.5, mientras el ZnO (Fig. 4.5 B) aparece perfectamente caracterizado como cincita de acuerdo a sus reflexiones más significativas ($2,48_x$, $2,81_6$, $2,60_4$ y $1,62_3$), el TiO₂ (Fig 4.5 A) aparece como una mezcla de óxidos de Ti polimorfos: Anatasa ($3,52_x$, $1,89_{3.5}$, $2,37_2$ y $1,69_2$) y rutilo ($3,25_x$, $1,69_6$, $2,49_5$ y $2,19_3$), con un importante predominio de la primera (JCPDS, fichas 36-1451 (1990), 21-1272 (1980) y 21-1276 (1980), respectivamente).

Los compuestos mixtos de Zn y Ti responden de manera muy similar a la difracción de rayos X, de manera que las reflexiones más significativas en ambos resultan comunes [$2,57_x$, $2,99-3,0_7$, $1,49_7$ $1,6_3$ 4 , JCPDS, ficha 18-1487, 1974 (D) y 25-1164, 1984 (C)] y solo algunas reflexiones de escasa intensidad ($2,82_{0.5}$ y $2,45_2$) que aparecen en la Fig 4.5 D unidas a la mayor intensidad de las reflexiones a $1,63$ y $1,49$, podrían hacer pensar en el ortotitanato (Zn₂TiO₄) del sistema tetragonal frente al α -Zn₂TiO₄, polimorfo del ortotitanato del sistema cúbico. En el caso del compuesto recogido en la Fig. 4.5 C, las reflexiones que aparecen podrían hacer pensar también en el α -titanato del sistema cúbico, lo cual estaría totalmente en desacuerdo con el compuesto ZnTiO₃ suministrado por el fabricante. Sin embargo, una búsqueda bibliográfica nos ha permitido encontrar una correspondencia total entre los difractogramas de Rayos X de la Fig. 4.5 C y ZnTiO₃ con estructura tipo perowskita del sistema cúbico (Ray y cols., 2015).

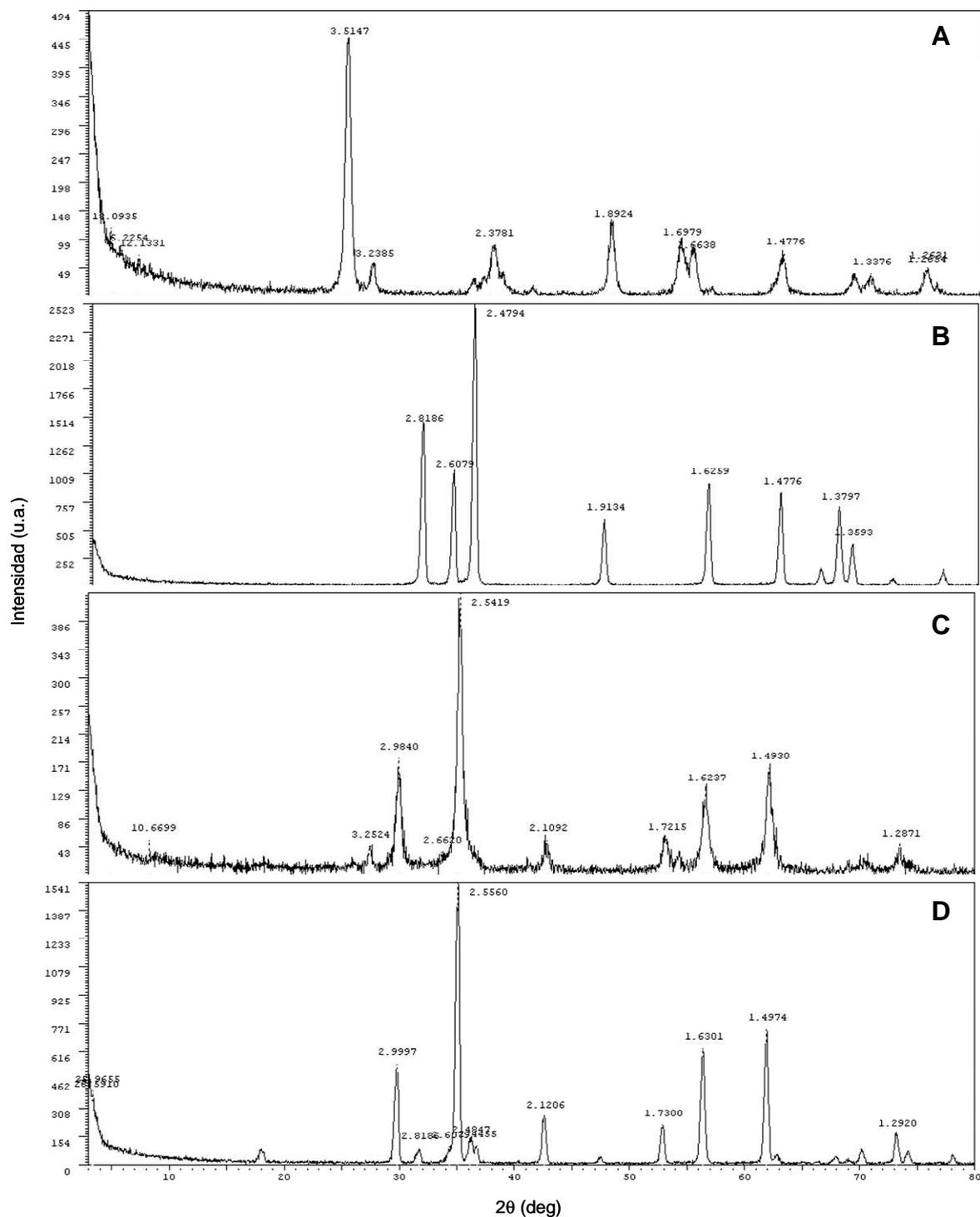


Figura 4.5: Difractogramas de Rayos X de TiO₂ P25 Degussa (A), ZnO (B), ZnTiO₃ (C) y Zn₂TiO₄ (D).

Por otra parte, se examinó la morfología de los sólidos por microscopía electrónica de barrido (SEM). Con esta técnica, las muestras se iluminan con un haz de electrones generado por un filamento de wolframio o un cañón de emisión de campo. Este último proporciona electrones de alta y baja energía más focalizados, mejorando la resolución espacial y minimizando las cargas sobre la muestra a observar y los daños en muestras sensibles. El haz de electrones barre la superficie de la muestra proporcionando diferentes tipos de información a nivel de micras y nanómetros. De las interacciones electrón-muestra se obtienen varias señales, entre las que se encuentran la emisión de electrones secundarios y retrodispersados, utilizados para la formación de la imagen topográfica y composicional.

Además, al incidir el haz de electrones sobre la muestra se generan fotones de rayos X. Los rayos X producidos tienen una energía que corresponde a una transición electrónica específica para cada elemento. Dichos valores de energía, dan lugar a las líneas características del elemento o radiación característica. Dependiendo del nivel energético del orbital atómico en el que interaccionen los electrones, tendremos las líneas K, L, M. Por tanto, la espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX) proporciona información analítica sobre la composición de la muestra.

En la Figura 4.6 se muestran las imágenes obtenidas para TiO_2 (A), ZnO (B), ZnTiO_3 (C) y Zn_2TiO_4 (D). Se pudieron observar claramente la estructura hexagonal de las partículas de ZnO pese a que en su mayoría tenían un diámetro inferior a 200 nm. También se detectaron partículas de mayor tamaño de Zn_2TiO_4 y la formación de aglomerados en nanopartículas de TiO_2 y ZnTiO_3 .

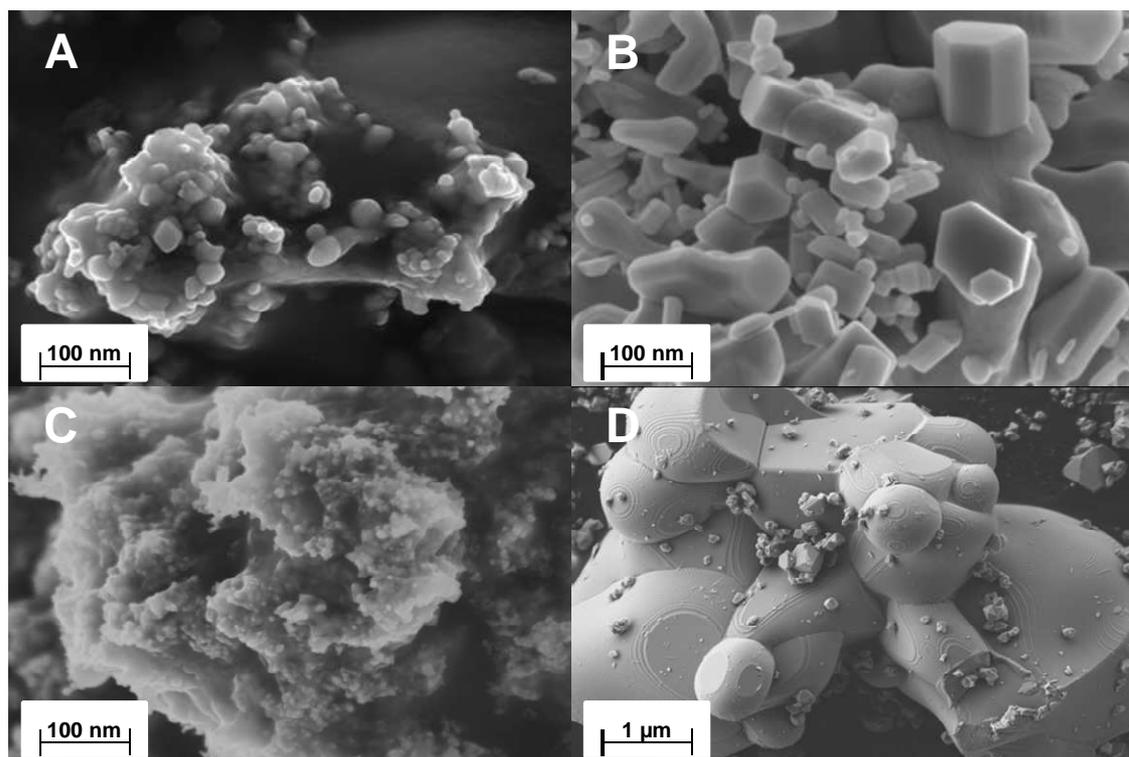


Figura 4.6: Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de TiO_2 P25 Degussa (A), ZnO (B), ZnTiO_3 (C) y Zn_2TiO_4 (D).

Para obtener información de la composición analítica de los semiconductores se realizó un microanálisis elemental por dispersión de Rayos X. En la Figura 4.7 se muestran los espectros EDX obtenidos para los cuatro catalizadores. La confirmación de la presencia de los elementos se llevó a cabo por la identificación de sus líneas características (valores Ti-KA, Zn-KA y O-K señalados en la Figura) y mediante la cuantificación de las áreas se obtuvo el porcentaje de los elementos mayoritarios. Aunque este tipo de análisis no proporciona un dato cuantitativo exacto, sí que ofrece una estimación de la composición de la muestra, siendo la relación atómica elemental obtenida para cada uno de los catalizadores coincidente con la estequiometría de los mismos.

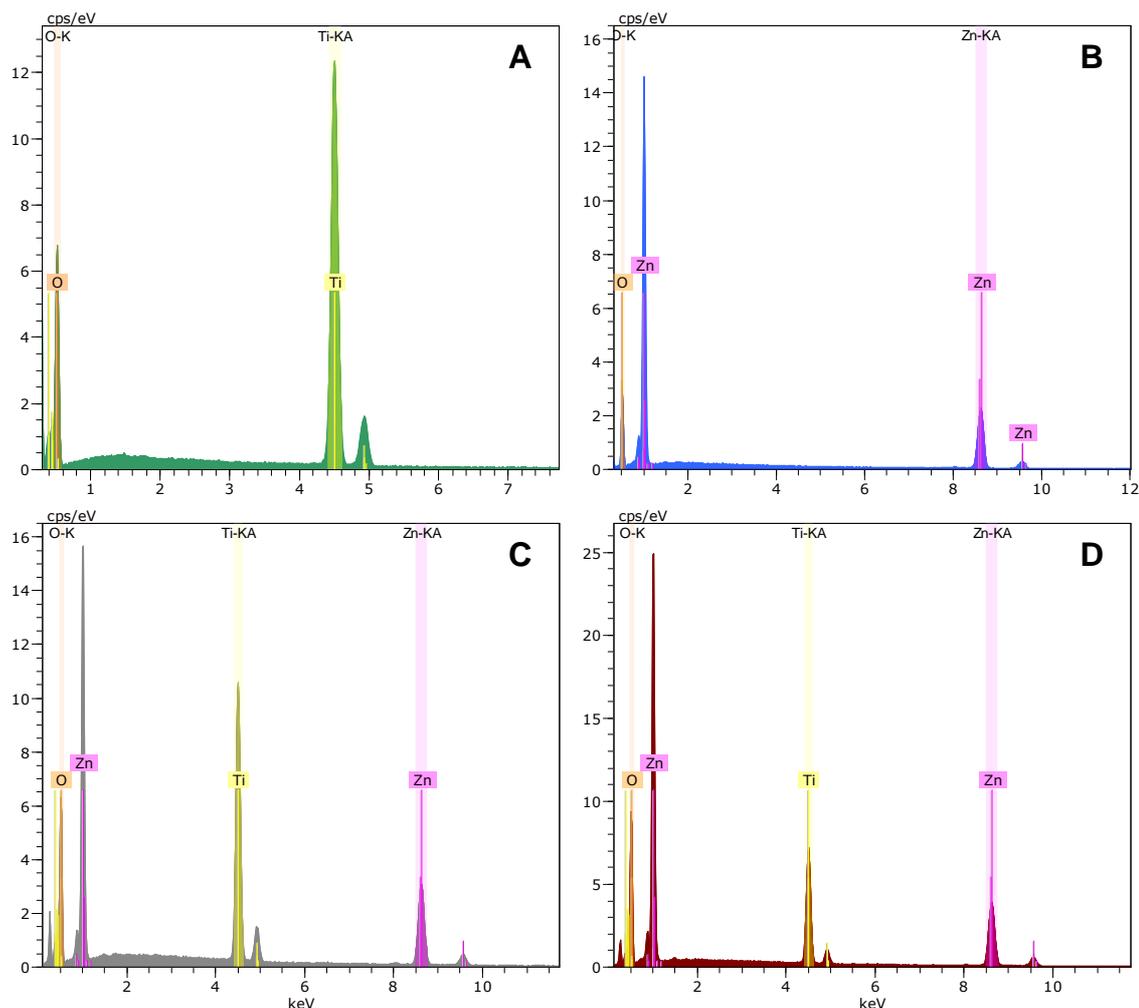


Figura 4.7: Espectros de dispersión de Rayos X de TiO₂ P25 Degussa (A), ZnO (B), ZnTiO₃ (C) y Zn₂TiO₄ (D).

El área superficial (S_{BET}) de los semiconductores (Tabla 4.2) se calculó según el método BET (Brunauer- Emmett- Teller) por isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K (temperatura del nitrógeno líquido) en un equipo de isothermas de adsorción TriStar 3000 Micromeritics (Micromeritics Instruments Co., USA). Esta técnica se basa en la interacción que tiene lugar entre un gas (adsorbato) y el sólido que se quiere caracterizar (adsorbente). Éste se deposita sobre el sólido como una monocapa, cuyo grosor se va incrementando con los sucesivos aumentos de presión de equilibrio hacia la presión de saturación del fluido. La información obtenida a partir del volumen adsorbido permite determinar el área, la distribución porosa, el tamaño y volumen de poros en la muestra.

4.3. REMEDIACIÓN DE AGUAS MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Con el objetivo de reducir los residuos de los insecticidas objeto de este estudio en aguas, se llevaron a cabo experimentos a nivel de laboratorio empleando diferentes sistemas de reacción basados en las combinaciones entre cuatro catalizadores (TiO_2 , ZnO , ZnTiO_3 y Zn_2TiO_4), con y sin un agente oxidante ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) y en ausencia de semiconductores y oxidante (fotólisis).

4.3.1. Optimización del proceso

Previamente, se realizaron ensayos para obtener las condiciones óptimas de tres de los principales parámetros implicados en el proceso de degradación: la concentración del catalizador, la concentración del agente oxidante y el valor de pH.

El catalizador es el responsable del aumento en la velocidad de la reacción y la cantidad a utilizar depende de su naturaleza, del tipo y tamaño del fotorreactor y del tipo de contaminante que se quiera degradar (Evgenidou y cols., 2007). Para optimizar la concentración de los catalizadores se realizaron ensayos a diferentes concentraciones en un rango de 50 a 500 mg L^{-1} (manteniendo la concentración de oxidante a 250 mg L^{-1} y a pH 7). Como puede observarse en la Figura 4.8, en general, la concentración de los catalizadores a la que se logra la máxima velocidad de degradación es de 300 mg L^{-1} para flubendiamida y de 200 mg L^{-1} para el resto de los plaguicidas.

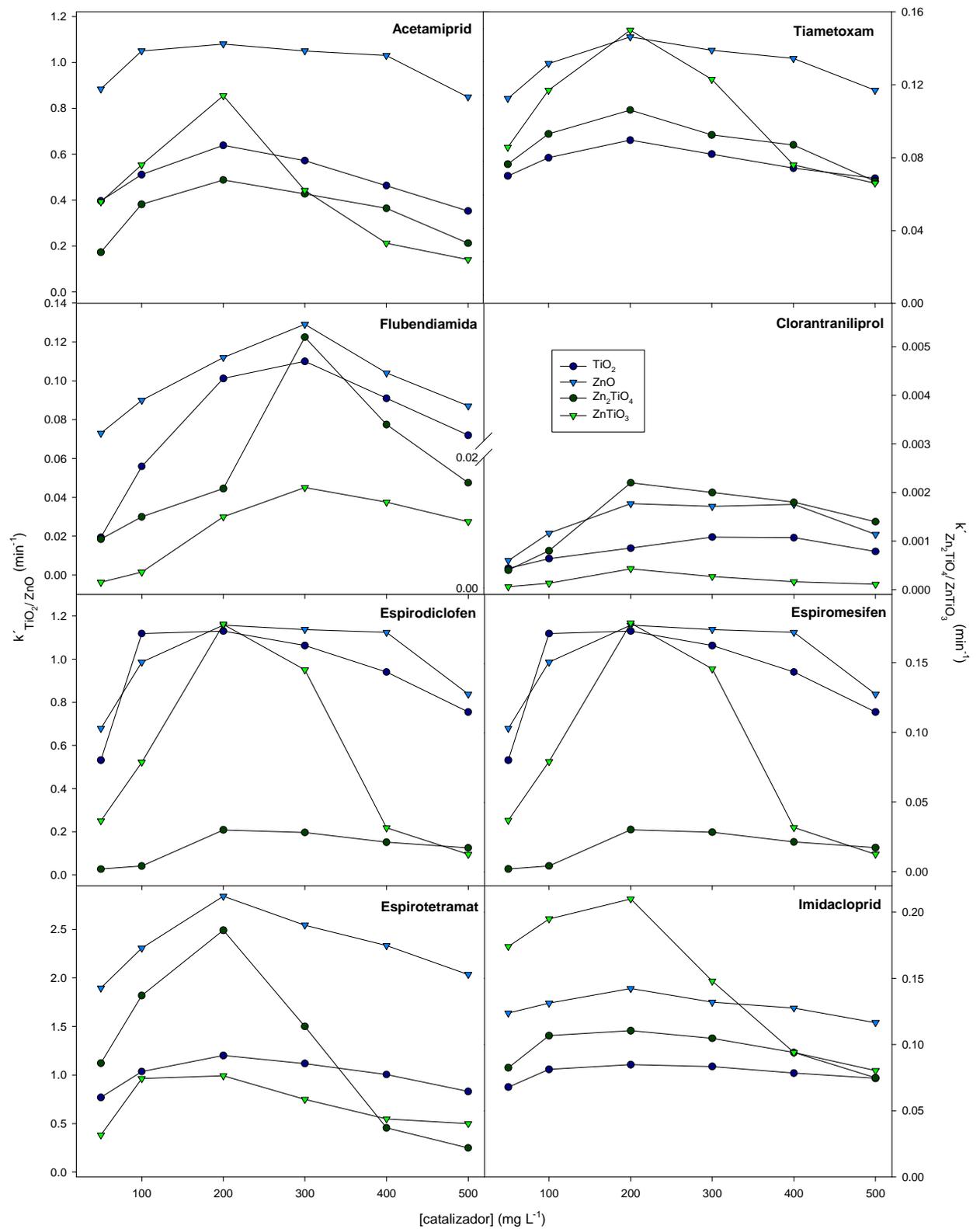
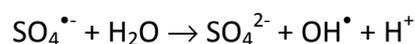
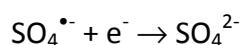
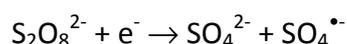


Figura 4.8: Optimización de la concentración del catalizador ($[Na_2S_2O_8]=250$ mg L⁻¹; pH 7. [plaguicidas]=100 µg L⁻¹ en todos los casos).

ZnO y TiO₂ tienen anchos de banda y afinidad electrónica similares, y por lo tanto la diferencia de ambos materiales semiconductores en su efectividad fotocatalítica es motivo de investigación en el momento actual. Las diferencias observadas entre los dos fotocatalizadores están directamente relacionadas con su estructura, el diámetro de la partícula y sus propiedades eléctricas. El ZnO tiene menor área superficial (7 m² g⁻¹) y mayor tamaño de partícula (194 μm) que el TiO₂ (55 m² g⁻¹, 32 nm). Sin embargo, presenta la ventaja de tener una mayor conductividad electrónica que el TiO₂ (Baxter y Aydil, 2006), lo que conlleva una movilidad de electrones de al menos dos órdenes de magnitud superior que en el caso de TiO₂ y consecuentemente, una menor velocidad de recombinación (Kitsiou y cols., 2009).

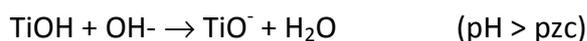
La adición de un oxidante, como S₂O₈²⁻, Fe⁺³, peróxido de hidrógeno, BrO₃⁻ o Ag⁺ a una suspensión acuosa que contiene un semiconductor, normalmente incrementa la velocidad de fotodegradación de los contaminantes orgánicos, ya que estas sustancias (aceptoras de electrones) captan los electrones fotogenerados más fácilmente que el oxígeno disuelto, produciendo una reducción en la recombinación electrón-hueco (Malato y cols., 2009). Al utilizar peroxodisulfato de sodio, además de atrapar los electrones fotogenerados y reducir las posibilidades de recombinación electrón-hueco, se generan radicales SO₄^{•-}, especie muy oxidante, y más radicales hidroxilo, tal y como se muestra en las siguientes ecuaciones:



Para obtener la concentración óptima del peroxodisulfato de sodio se estudió la cinética de degradación de los compuestos a distintas concentraciones (50-400 mg L⁻¹). En general, el aumento en la concentración de Na₂S₂O₈ provocó un incremento en la

velocidad de la reacción para los plaguicidas estudiados hasta alcanzar un valor constante (Figura 4.9). Teniendo en cuenta los resultados obtenidos y llegando a una situación de compromiso, el valor seleccionado para el oxidante fue 400 mg L^{-1} en el caso de flubendiamida y 250 mg L^{-1} para el resto de los compuestos, para todos los catalizadores.

El pH es otro parámetro importante en el desarrollo del proceso fotocatalítico ya que puede afectar a la carga superficial del catalizador y al estado de ionización del contaminante, e influir en su adsorción. El punto de carga cero (pzc) del TiO_2 y ZnO se encuentra en 6,2 y 9, respectivamente (Kosmulki, 2011). Por tanto, la superficie del catalizador tiene carga positiva por debajo de estos pHs, y carga negativa por encima de estos valores.



La atracción o repulsión electrostática entre la superficie del catalizador y la molécula orgánica, dependerá de la forma iónica en la que se encuentre el compuesto orgánico (catiónica o aniónica) aumentando o inhibiendo, respectivamente, la velocidad de fotodegradación, de tal forma que a $\text{pH} < \text{pK}_a$ el plaguicida estará en estado neutro y a $\text{pH} > \text{pK}_a$ la especie orgánica existe como anión en disolución acuosa. Por otro lado, a pH bajo, la formación de huecos positivos, constituye la etapa de oxidación más importante, mientras que los radicales hidroxilo, son las especies predominantes para pH alcalino o neutro (Bhatkhande y cols., 2002; Ahmed y cols, 2011). Por tanto, es de esperar una alta generación de radicales hidroxilo por la presencia de más OH^- en la superficie del catalizador.

Para optimizar este parámetro se realizaron sucesivos ensayos a diferentes valores de pH, entre 5 y 9, manteniendo fijas las concentraciones óptimas de los catalizadores y del oxidante, para cada plaguicida. Como puede observarse en la Figura 4.10, el intervalo de pH al que se produce una mayor degradación está comprendido entre 6 y 8 en la mayoría de los casos, no apreciándose diferencias significativas en la velocidad de la reacción. El valor optimizado para el pH fue 7, lo que supone una gran ventaja ya que no

es necesario ajustar el pH del agua antes de la reacción.

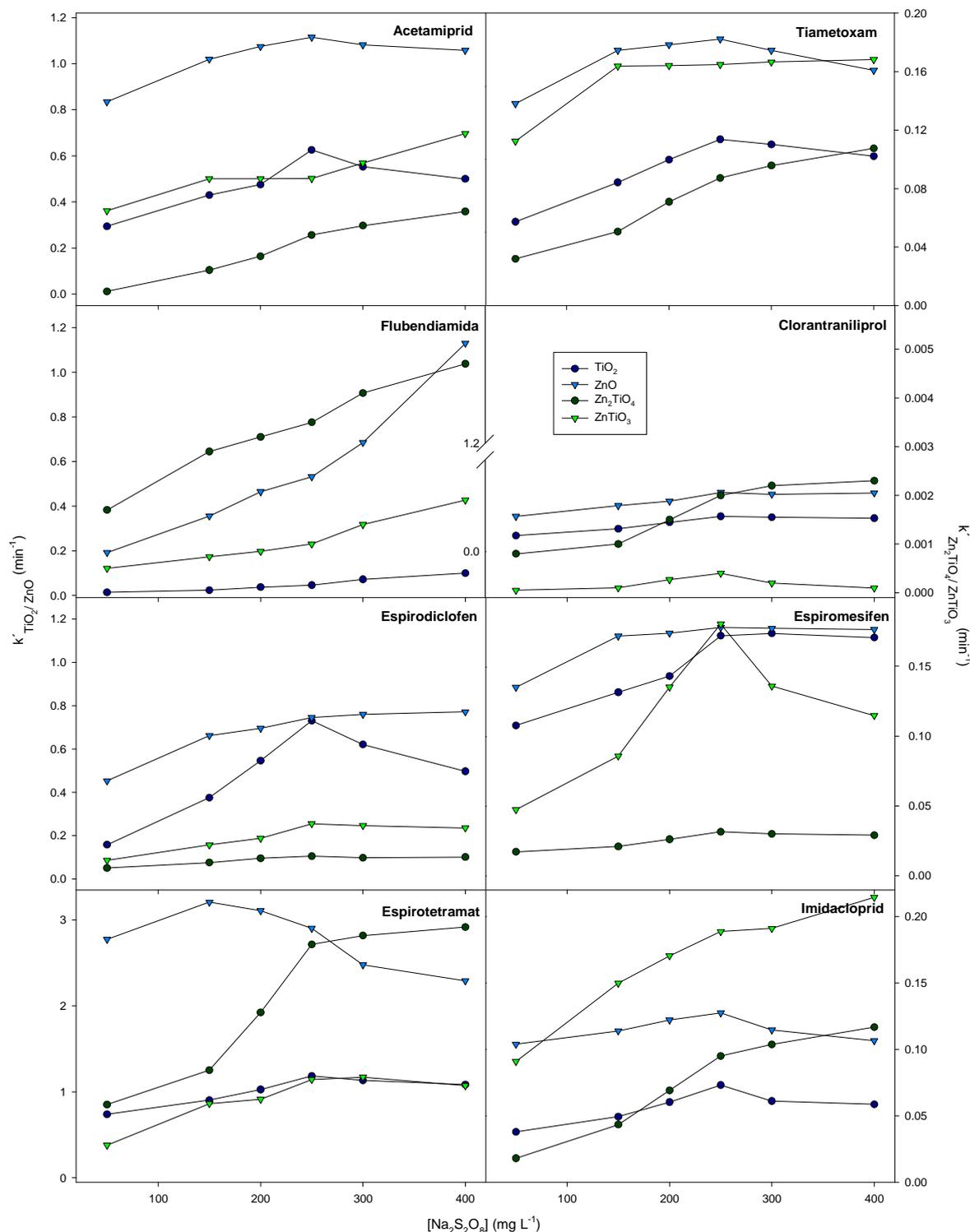


Figura 4.9: Optimización de la concentración del oxidante ([catalizador]=300 mg L⁻¹ para flubendiamida y 200 mg L⁻¹ para el resto de compuestos; pH 7; [plaguicidas]=100 µg L⁻¹).

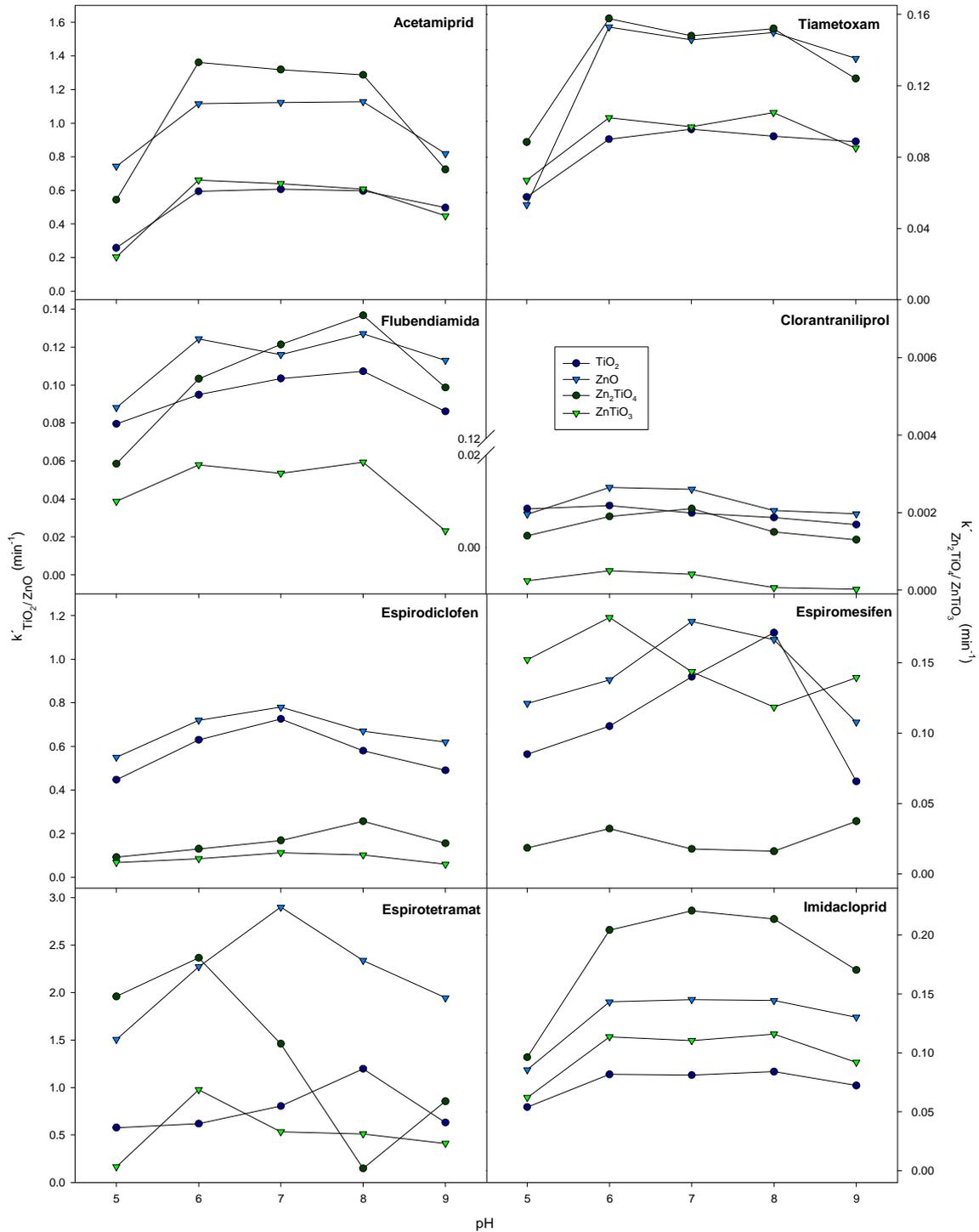


Figura 4.10: Optimización del valor de pH ($[catalizador]=300\text{ mg L}^{-1}$ para flubendiamida y 200 mg L^{-1} para el resto de compuestos; $[Na_2S_2O_8]=400\text{ mg L}^{-1}$ para flubendiamida y 250 mg L^{-1} para el resto de compuestos. $[plaguicidas]=100\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ en todos los casos).

Ya que los sistemas fotocatalíticos se activan a través de la luz, no precisan de calentamiento, y por tanto se pueden llevar a cabo a temperatura ambiente. Zeltner y cols. (1993) y Malato y cols., (2009) indicaron que un incremento de la temperatura conlleva un aumento de la velocidad de las reacciones en el sistema fotocatalítico con excepción de la fotogeneración de pares electrón/hueco. Además, al incrementar la temperatura disminuye la solubilidad del oxígeno en disolución, lo que afecta negativamente a la concentración de los huecos fotogenerados. En nuestro caso, el tratamiento se realizó a temperatura constante de 23 ± 2 °C.

4.3.2. Cinética de desaparición de los plaguicidas

Una vez establecidas las concentraciones óptimas, se comenzaron los experimentos de degradación en laboratorio, utilizando ocho sistemas diferentes de reacción (TiO_2 , ZnO , ZnTiO_3 , Zn_2TiO_4 , $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{ZnTiO}_3/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y $\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) y luz artificial. El diseño experimental del estudio fotocatalítico se realizó según se indica en el apartado 3.6 de Material y Métodos.

La evolución de los plaguicidas durante el fotoperiodo estudiado (0-120 min) se muestra en la Figura 4.11. Se mantuvo la concentración de oxidante a 250 mg L^{-1} y la concentración de los cuatro catalizadores a 200 mg L^{-1} en todos los experimentos menos en el caso de la flubendiamida, donde las concentraciones utilizadas fueron 400 mg L^{-1} de oxidante y 300 mg L^{-1} de catalizador. No se realizó ajuste de pH.

En ausencia de catalizador la fotodegradación de los plaguicidas transcurrió muy lentamente y sólo se redujo entre un 10 y 30 % la concentración inicial tras 120 min de fotoexposición. En el caso de flubendiamida, no se observó ninguna disminución de la concentración inicial durante el fotoperiodo. En presencia de catalizador se observa una disminución progresiva de los compuestos, obteniéndose valores residuales muy diferentes en función del plaguicida y del catalizador empleado. En el caso de acetamiprid y espiroclorfen, el catalizador más efectivo fue el TiO_2 , obteniéndose un valor residual al finalizar el experimento de $2,0$ y $8,3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Para clorantraniliprol, espiromesifen, espirotetramat, imidacloprid y tiametoxam el catalizador con el que se

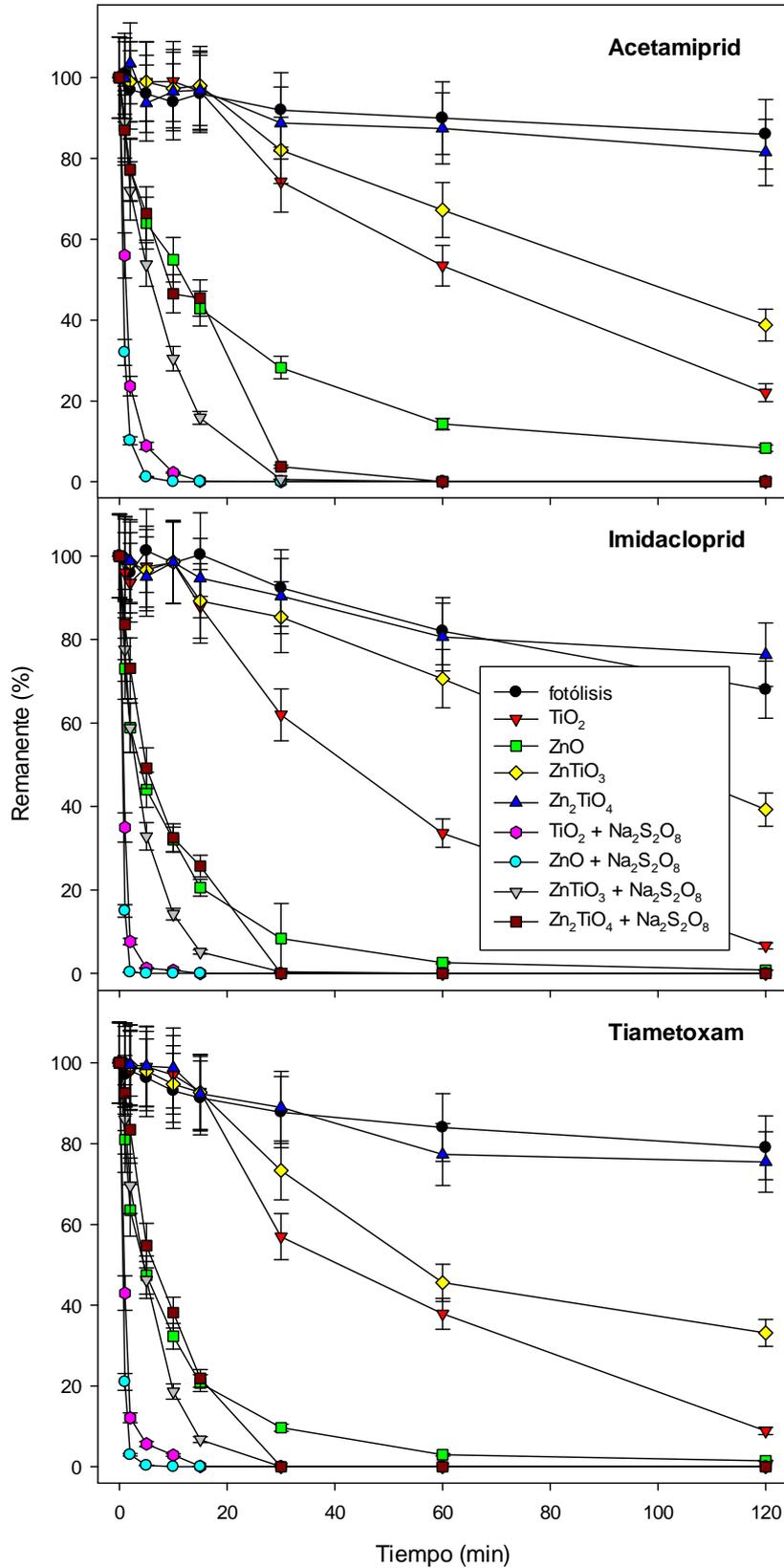
logró la máxima degradación fue el ZnO, con valores residuales de 21,7; 3,7; 0,2; 0,8 y 1,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. En el caso de flubendiamida, no se observó reducción en su concentración inicial con ninguno de los catalizadores, manteniéndose inalterable en todos los experimentos.

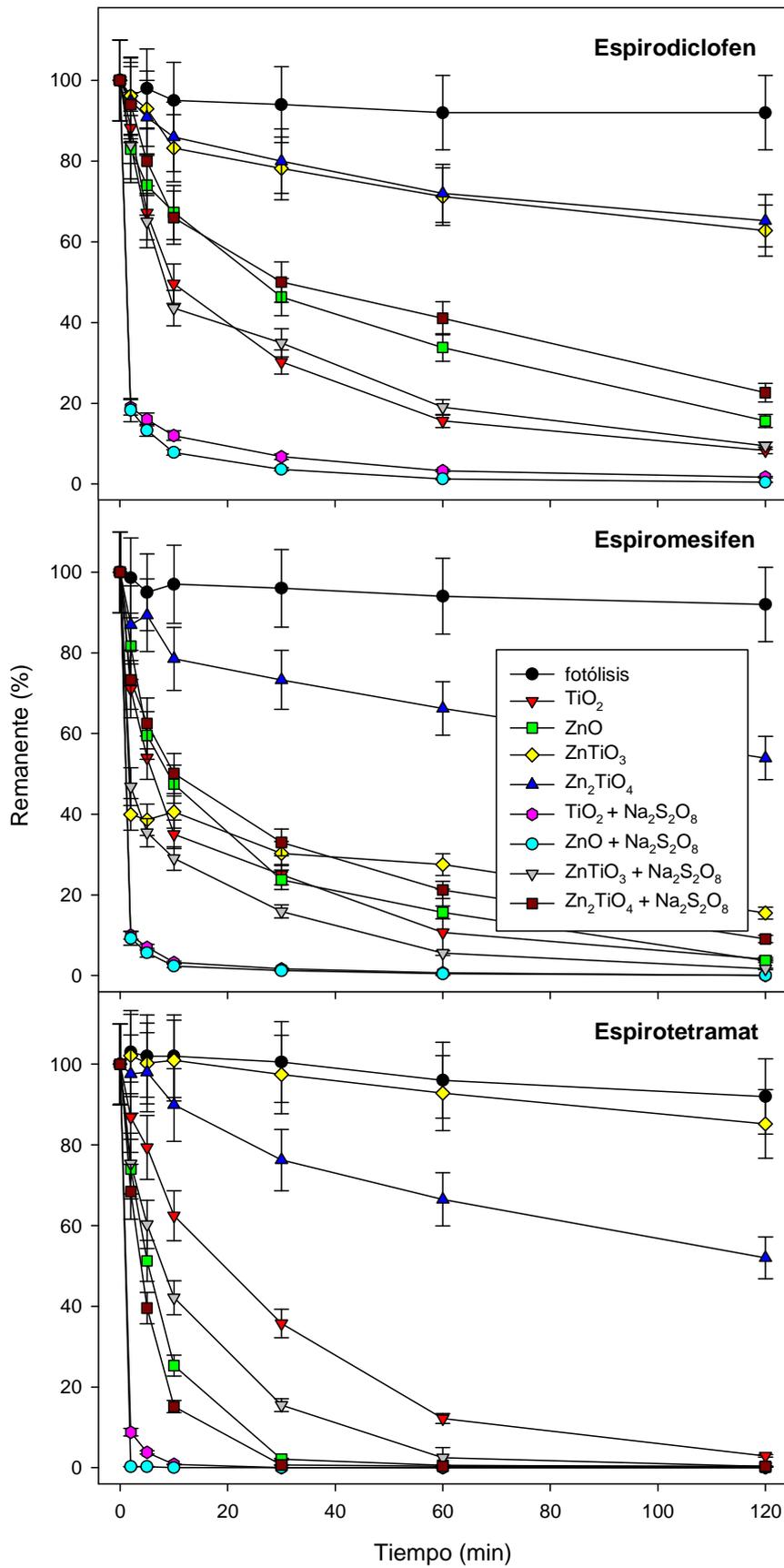
El empleo de un agente oxidante incrementa significativamente la velocidad de degradación de los plaguicidas estudiados, como demuestran los datos obtenidos durante el fotoperiodo de estudio, lográndose la eliminación completa para algunos de ellos. Este es el caso de los insecticidas neonicotinoides (acetamiprid, imidacloprid y tiametoxam) ya que se consigue la degradación completa con todos los sistemas de reacción empleados, si bien se observó que la velocidad de degradación de estos compuestos era superior en presencia del sistema ZnO/Na₂S₂O₈ (los contaminantes fueron eliminados tras 5 minutos de irradiación) que utilizando los sistemas TiO₂/Na₂S₂O₈, ZnTiO₃/Na₂S₂O₈ y Zn₂TiO₄/Na₂S₂O₈, donde los insecticidas desaparecieron tras 15, 30 y 30 minutos de irradiación, respectivamente.

En el caso de los insecticidas espirocíclicos (espirodiclofen, espiromesifen y espirotetramat), el sistema ZnO/Na₂S₂O₈ resultó ser el más efectivo, eliminando espiromesifen y espirotetramat tras 5 y 60 minutos de irradiación y reduciendo la cantidad inicial de espirodiclofen hasta un valor residual de 0,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ al finalizar el fotoperiodo. Con TiO₂/Na₂S₂O₈ se logró la desaparición de espirotetramat y espiromesifen a partir de 10 y 60 minutos de fotoexposición, respectivamente, y se redujo la cantidad de espirodiclofen a 1,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ al finalizar el experimento. Con los sistemas ZnTiO₃/Na₂S₂O₈ y Zn₂TiO₄/Na₂S₂O₈ se observó una disminución considerable de los compuestos, obteniéndose valores residuales comprendidos entre el 0,3 y 20 % de la cantidad inicial.

En el caso de flubendiamida y clorantraniliprol (insecticidas diamídicos), las concentraciones detectadas al término de los experimentos con los sistemas ZnO/Na₂S₂O₈ y TiO₂/Na₂S₂O₈ estuvieron por debajo del 1,2 y 5 % de la cantidad inicial, respectivamente. En los experimentos con ZnTiO₃/Na₂S₂O₈ y Zn₂TiO₄/Na₂S₂O₈ estas concentraciones se encontraron entre el 55 y 76 % de la cantidad inicial, excepto para

clorantraniliprol utilizando $Zn_2TiO_4/Na_2S_2O_8$, donde se observó una concentración inferior al 8 % de la cantidad inicial.





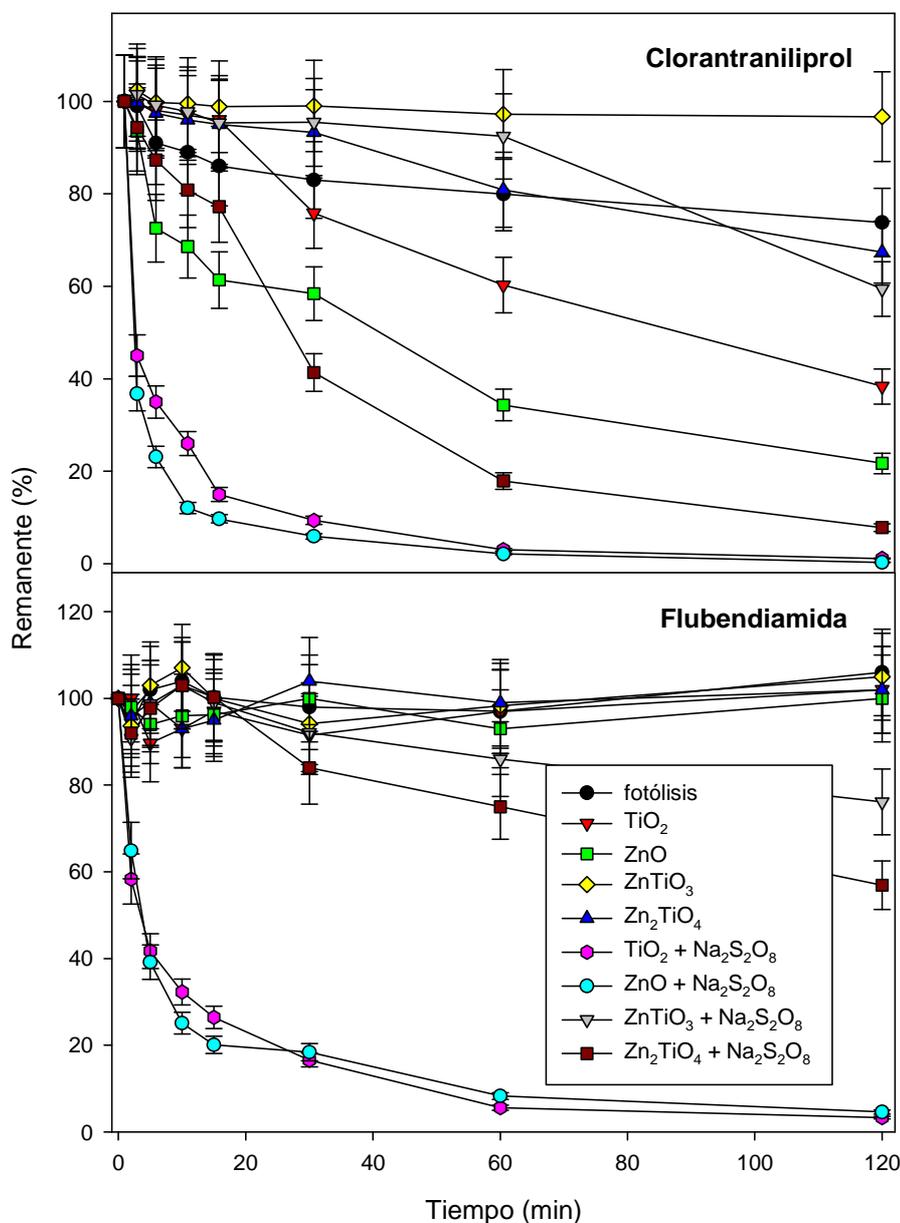
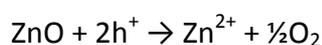


Figura 4.11: Degradación de los plaguicidas estudiados mediante fotólisis y fotocatalisis en presencia y ausencia de oxidante durante el fotoperíodo. Las barras de error representan la desviación estándar.

Los datos experimentales obtenidos en este estudio se ajustan a una función cinética de pseudo primer orden, con valores de R^2 comprendidos entre 0,453 y 1,000, en los experimentos realizados con los catalizadores en solitario, y entre 0,802 y 1,000, en los experimentos realizados adicionando el oxidante. En las Tablas 4.3, 4.4 y 4.5 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos (constante de velocidad aparente de la

reacción, tiempo de vida medio y R^2) para los insecticidas neonicotinoides, espirocíclicos y diamídicos, respectivamente. Los tiempos de vida medio ($t_{1/2}$) oscilaron entre 8-83 min para el sistema TiO_2 , 5-44 min para el sistema ZnO , 38-1733 min para el sistema ZnTiO_3 , 118-385 para el sistema Zn_2TiO_4 , < 1-7 min para el sistema $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, < 1-5 min para el sistema $\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 3-315 min para el sistema $\text{ZnTiO}_3/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y 4-148 min para el sistema $\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

En resumen, los resultados obtenidos demostraron que el sistema $\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ es el más efectivo a la hora de eliminar los contaminantes estudiados, alcanzándose la mineralización completa de acetamiprid, imidacloprid, tiametoxam, espiromesifen y espirotetramat tras 5, 2, 5, 60 y 5 min, respectivamente, y reduciendo la cantidad de clorantraniliprol, espiroclufen y flubendiamida a valores inferiores al 0,3; 0,5 y 5 %, respectivamente, de la concentración inicial tras 120 min de irradiación con luz artificial. Esto puede deberse a que el ZnO presenta un umbral de absorción (413 nm) mayor que el de los otros semiconductores y probablemente absorbe más fotones en el rango de luz empleada (300-460 nm). Además, presenta una mayor movilidad electrónica y como consecuencia, una probabilidad más baja de recombinación de huecos, lo que dejaría libres más puntos activos en su superficie y por tanto mejoraría su rendimiento. Sin embargo, el proceso con ZnO tiene algunas desventajas ya que se debe ajustar el pH para precipitar el Zn^{2+} generado en la fotodisolución inducida por su propia oxidación. Por tanto, la toxicidad de los sistemas iluminados con ZnO puede verse incrementada por la aparición de Zn^{2+} en disolución, como consecuencia del ataque a los enlaces ZnO por los huecos fotogenerados, de acuerdo a la siguiente ecuación:



La Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Agencia Norteamericana de Protección del Medio Ambiente (EPA) han propuesto una concentración máxima admisible de Zn^{2+} en aguas para consumo humano de 3 y 5 mg L^{-1} , respectivamente. En este experimento se observó un ligero aumento en la concentración de Zn^{2+} durante el

tiempo de iluminación, obteniéndose un valor máximo de $4,2 \text{ mg L}^{-1}$ (comprendido entre ambos límites máximos recomendados para aguas de consumo humano).

De ser necesario, se puede disminuir la concentración de Zn^{2+} disuelto ajustando el pH del agua a un valor aproximado de 9,5 tras el proceso fotocatalítico, ya que a este pH, el zinc forma un hidróxido insoluble en el agua (Fenoll y cols., 2012). De esta manera, lo que pudiera haberse disuelto queda en forma de hidróxido, pudiéndose eliminar así mediante sedimentación con posterior filtración. Tras realizar este tratamiento de precipitación, se obtuvo una concentración de Zn^{2+} por debajo de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$. En la Figura 4.12 se muestra la concentración de Zn^{2+} en disolución sin y con tratamiento de precipitación.

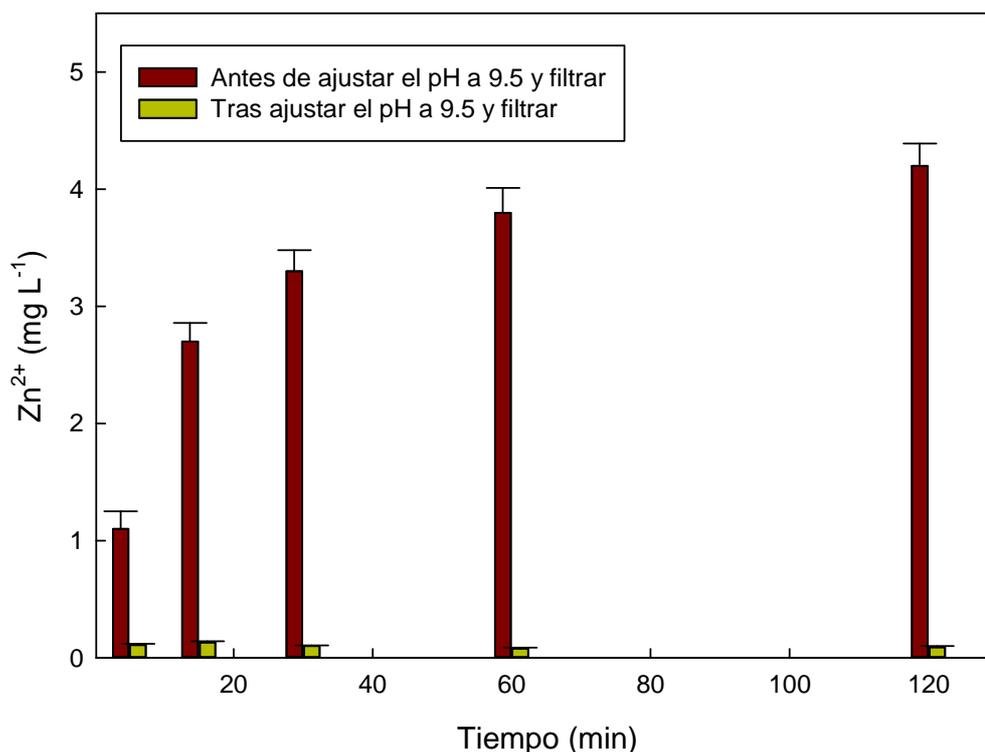


Figura 4.12: Concentración de Zn^{2+} en agua antes y después de ajustar el pH.

Tabla 4.3: Parámetros cinéticos para acetamiprid, imidacloprid y tiametoxam con todos los sistemas de reacción fotocatalíticos.

Sistema	Acetamiprid				Imidacloprid				Tiametoxam			
	R ²	C ₀	k	t _½	R ²	C ₀	k	t _½	R ²	C ₀	k	t _½
TiO ₂	0,971	104,3	0,0112	62	0,964	103,6	0,0171	41	0,965	105,3	0,0169	41
ZnO	0,957	89,9	0,0451	15	0,957	87,4	0,1166	6	0,974	91,5	0,1139	6
ZnTiO ₃	0,980	102,7	0,0075	92	0,997	101,3	0,0070	99	0,974	102,5	0,0108	64
Zn ₂ TiO ₄	0,809	98,8	0,0018	385	0,925	98,6	0,0025	277	0,890	99,1	0,0028	248
TiO ₂ + Na ₂ S ₂ O ₈	0,994	100,4	0,6363	1	0,998	100,3	1,1127	< 1	0,994	100,5	0,9122	< 1
ZnO + Na ₂ S ₂ O ₈	0,999	99,9	1,1398	< 1	0,999	100,0	1,9328	< 1	0,999	100,1	1,5852	< 1
ZnTiO ₃ + Na ₂ S ₂ O ₈	0,997	98,6	0,1235	6	0,997	97,6	0,2207	3	0,998	100,2	0,1657	4
Zn ₂ TiO ₄ + Na ₂ S ₂ O ₈	0,978	94,8	0,0677	10	0,988	94,9	0,1105	6	0,996	101,2	0,1062	7

K (min⁻¹); t_½ (min)

Tabla 4.4: Parámetros cinéticos para espirodiclofen, espiromesifen y espirotetramat con todos los sistemas de reacción fotocatalíticos.

Sistema	Espirodiclofen				Espiromesifen				Espirotetramat			
	R ²	C ₀	k	t _½	R ²	C ₀	k	t _½	R ²	C ₀	k	t _½
TiO ₂	0,948	92,9	0,0443	16	0,916	91,0	0,0845	8	0,993	95,5	0,0355	20
ZnO	0,943	87,6	0,0180	39	0,947	91,5	0,0561	12	1,000	99,3	0,1361	5
ZnTiO ₃	0,866	93,7	0,0039	178	0,453	60,4	0,0185	38	0,980	101,5	0,0014	495
Zn ₂ TiO ₄	0,880	93,4	0,0035	198	0,865	89,9	0,0048	144	0,965	97,7	0,0059	118
TiO ₂ + Na ₂ S ₂ O ₈	0,945	99,5	0,7346	< 1	0,993	99,9	1,1233	< 1	0,998	99,9	1,2012	< 1
ZnO + Na ₂ S ₂ O ₈	0,972	99,6	0,7757	< 1	0,996	100,0	1,1706	< 1	1,000	100,0	2,9085	< 1
ZnTiO ₃ + Na ₂ S ₂ O ₈	0,896	88,1	0,0384	18	0,877	90,5	0,1804	4	0,987	94,3	0,0799	8
Zn ₂ TiO ₄ + Na ₂ S ₂ O ₈	0,914	90,4	0,0150	46	0,897	83,3	0,0326	21	1,000	99,9	0,1872	4

K (min⁻¹); t_½ (min)

Tabla 4.5: Parámetros cinéticos para clorantraniliprol y flubendiamida con todos los sistemas de reacción fotocatalíticos.

Sistema	Clorantraniliprol				Flubendiamida			
	R ²	C ₀	k	t _½	R ²	C ₀	k	t _½
TiO ₂	0,982	102,5	0,0084	83	–	–	–	–
ZnO	0,904	88,6	0,0156	44	–	–	–	–
ZnTiO ₃	0,666	100,2	0,0004	1733	–	–	–	–
Zn ₂ TiO ₄	0,989	100,0	0,0033	210	–	–	–	–
TiO ₂ + Na ₂ S ₂ O ₈	0,903	89,2	0,1764	4	0,902	87,1	0,1047	7
ZnO + Na ₂ S ₂ O ₈	0,950	96,9	0,3693	2	0,920	93,4	0,1384	5
ZnTiO ₃ + Na ₂ S ₂ O ₈	0,869	102,4	0,0036	193	0,802	99,3	0,0022	315
Zn ₂ TiO ₄ + Na ₂ S ₂ O ₈	0,985	101,5	0,0260	27	0,908	100,7	0,0047	148

K (min⁻¹); t_½ (min)

4.3.3. Identificación de intermedios de reacción

La identificación de productos intermediarios generados en los procesos fotocatalíticos es un hecho de suma importancia ya que permite predecir el impacto ambiental de los compuestos originales, así como realizar una evaluación de la eficiencia del tratamiento fotocatalítico empleado.

En el transcurso de los experimentos se aislaron e identificaron varios productos de transformación mediante HPLC-TOF/MS y HPLC-MS/MS. Ambas técnicas se utilizaron para identificar los diferentes productos de transformación, pero fue la segunda la empleada para seguir su evolución durante el fotoperiodo. Este estudio se llevó a cabo utilizando una concentración elevada de los compuestos (5 mg L^{-1}) para que los fotoproductos pudieran ser identificados fácilmente. Se tomaron muestras de 0 a 120 min durante el periodo de iluminación y se inyectaron en un sistema HPLC-MS/MS. La Tabla 4.6 recoge las condiciones analíticas de los principales metabolitos encontrados.

La evolución de los productos de transformación de acetamiprid, imidacloprid y tiametoxam encontrados en aguas, en las diferentes condiciones de reacción, se muestra en la Figura 4.13. Las transiciones utilizadas para identificar estos compuestos se obtuvieron de estudios ya publicados (Kim y cols., 2012; Zabar y cols., 2012; Yamamuro y cols., 2014).

Se encontraron dos productos de transformación de acetamiprid, acetamiprid desmetil (AC-1) con el fragmento ESI^+ mayor m/z 209 $[\text{M}+\text{H}]^+$ y fragmentos MS^2 m/z 126 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3]^+$ y m/z 90 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_3-\text{Cl}]^+$, y acetamiprid acetato (AC-2) con el fragmento ESI^+ mayor m/z 199 $[\text{M}+\text{H}]^+$ y fragmentos MS^2 m/z 156 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$ y m/z 126 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}]^+$. No se detectaron otros productos intermedios descritos por Yamamuro y cols. (2014) en orina y suero humano.

Para imidacloprid, se detectaron cuatro productos de transformación durante el tiempo de iluminación: ácido 6-chloronicotínico (IM-1), hidroxil imidacloprid (IM-2), imidacloprid urea (IM-3) e imidacloprid olefina (IM-4).

Tabla 4.6: Condiciones analíticas de los principales productos de transformación de los insecticidas estudiados.

Insecticida	Producto de transformación	t _r (min)	MRM ₁ ; MRM ₂ (m/z) ^a	VF ₁ ; VF ₂ (V) ^b	EC ₁ ; EC ₂ (V) ^c	Ionización
Acetamiprid	AC-1	15,26	209→126; 209→90	120; 100	10; 30	positivo
	AC-2	14,32	199→126; 199→156	120; 120	30; 30	positivo
Imidacloprid	IM-1	14,60	158→122; 158→78	120; 120	20; 20	positivo
	IM-2	13,86	272→226; 272→191	120; 120	10; 10	positivo
	IM-3	13,73	212→128; 212→78	120; 120	20; 40	positivo
	IM-4	13,25	254→205; 254→171	120; 120	10; 10	positivo
Tiametoxam	TI-1	15,14	250→169; 250→132	90; 90	5; 10	positivo
	TI-2	15,39	248→132; 248→99	140; 140	20; 10	positivo
Espirodiclofen	Espirodiclofen-enol	25,57	313→213; 313→231	140; 140	20; 20	positivo
Espiromesifen	Espiromesifen-enol	25,10	273→255; 273→187	100; 100	10; 10	positivo
Espirotetramat	Espirotetramat-enol	19,34	302→216; 302→270	110; 110	30; 20	positivo
Clorantraniliprol	CL-1	21,10	500→469; 500→286	100; 100	10; 5	positivo
	CL-2	22,60	516→453; 516→286	100; 100	10; 20	positivo
	CL-3	22,30	470→453; 470→286	100; 100	5; 5	positivo
	CL-4	24,40	471→286; 471→284	100; 100	5; 10	positivo
	CL-5	19,60	514→483; 514→286	100; 100	10; 10	positivo
	CL-6	18,20	304→286; 304→260	100; 100	10; 10	positivo
	CL-7	30,30	279→244; 279→209	100; 110	30; 40	positivo
Flubendiamida	Des-iodo flubendiamida	24,45	555→254; 555→274	120; 120	20; 10	negativo

^a MRM: Transición; ^b VF: Voltaje de Fragmentación; ^c EC: Energía de Colisión

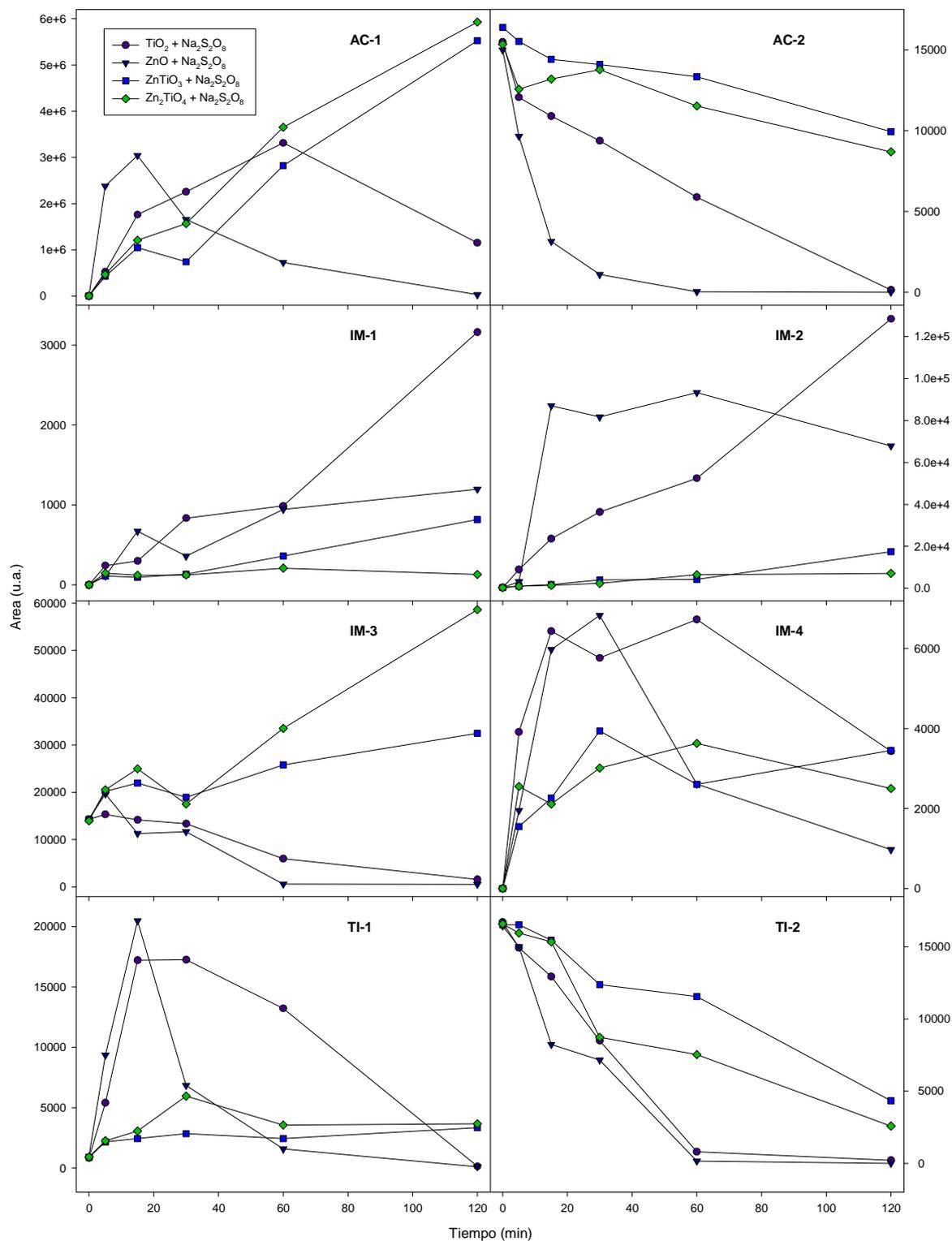


Figura 4.13: Evolución de los productos de transformación de acetamiprid, imidacloprid y tiametoxam durante el periodo de iluminación.

IM-1, con el fragmento ESI⁺ mayor m/z 158 [M+H]⁺ y fragmentos MS² m/z 122 [M+H-Cl]⁺ y m/z 132 [M+H-COOH-Cl]⁺, IM-2, con el fragmento ESI⁺ mayor m/z 272 [M+H]⁺ y fragmentos MS² m/z 226 [M+H-NO₂]⁺ y m/z 191 [M+H-NO₂-Cl]⁺, IM-3, con el fragmento ESI⁺ mayor m/z 212 [M+H]⁺ y fragmentos MS² m/z 128 [M+H-C₃H₄N₂O]⁺ y m/z 78 [M+H-C₄H₇N₂OCl]⁺ e IM-4, con el fragmento ESI⁺ mayor m/z 254 [M+H]⁺ y fragmentos MS² m/z 205 [M+H-H-NO₂]⁺ y m/z 171 [M+H-NO₂-Cl]⁺. No se encontraron otros productos intermedios, como imidacloprid ceto urea o imidacloprid desnitro olefina, en este experimento.

Finalmente, se detectaron dos fotoproductos de tiametoxam, clotianidina (TI-1) y tiametoxam urea (TI-2). TI-1, con el fragmento ESI⁺ mayor m/z 250 [M+H]⁺, y los fragmentos MS² m/z 169 [M+H-NO₂-Cl]⁺ y m/z 132 [M+H-C₂H₆N₄O₂]⁺, y TI-2, formado por la sustitución del grupo nitro más polar por un grupo carboxilo, con el fragmento ESI⁺ mayor m/z 248 [M+H]⁺, y los fragmentos MS² m/z 132 y m/z 99 que se podrían corresponder a [M+H-C₄H₈O₂N₂]⁺ y [M+H-C₄H₄NOCIS]⁺, respectivamente. No se detectaron los productos de transformación encontrados por Zabar y cols. (2012) con fragmentos ESI⁺ mayor m/z 206 y 208.

Tras 120 min de iluminación, se detectaron tres productos de transformación (IM-1, IM-2 e IM-4) en los experimentos llevados a cabo con ZnO/Na₂S₂O₈, mientras que con el sistema TiO₂/Na₂S₂O₈ también fueron detectados los productos AC-1 e IM-1. En los experimentos realizados con los sistemas ZnTiO₃/Na₂S₂O₈ y Zn₂TiO₄/Na₂S₂O₈ se detectaron todos los productos de transformación al final del periodo de iluminación.

En el caso de los insecticidas espirocíclicos, se detectó un derivado enólico para cada uno de los compuestos. Las transiciones utilizadas para la identificación de espiromesifen-enol y espirotetramat-enol fueron optimizadas a partir de un patrón de referencia. Para espirodiclofen-enol, se emplearon las transiciones descritas en la nota reguladora para espirodiclofen REG2006-06 (Pest Management Regulatory Agency, Canadá, 2006). La Figura 4.14 muestra la evolución de espirodiclofen-enol, espiromesifen-enol y espirotetramat-enol durante el experimento.

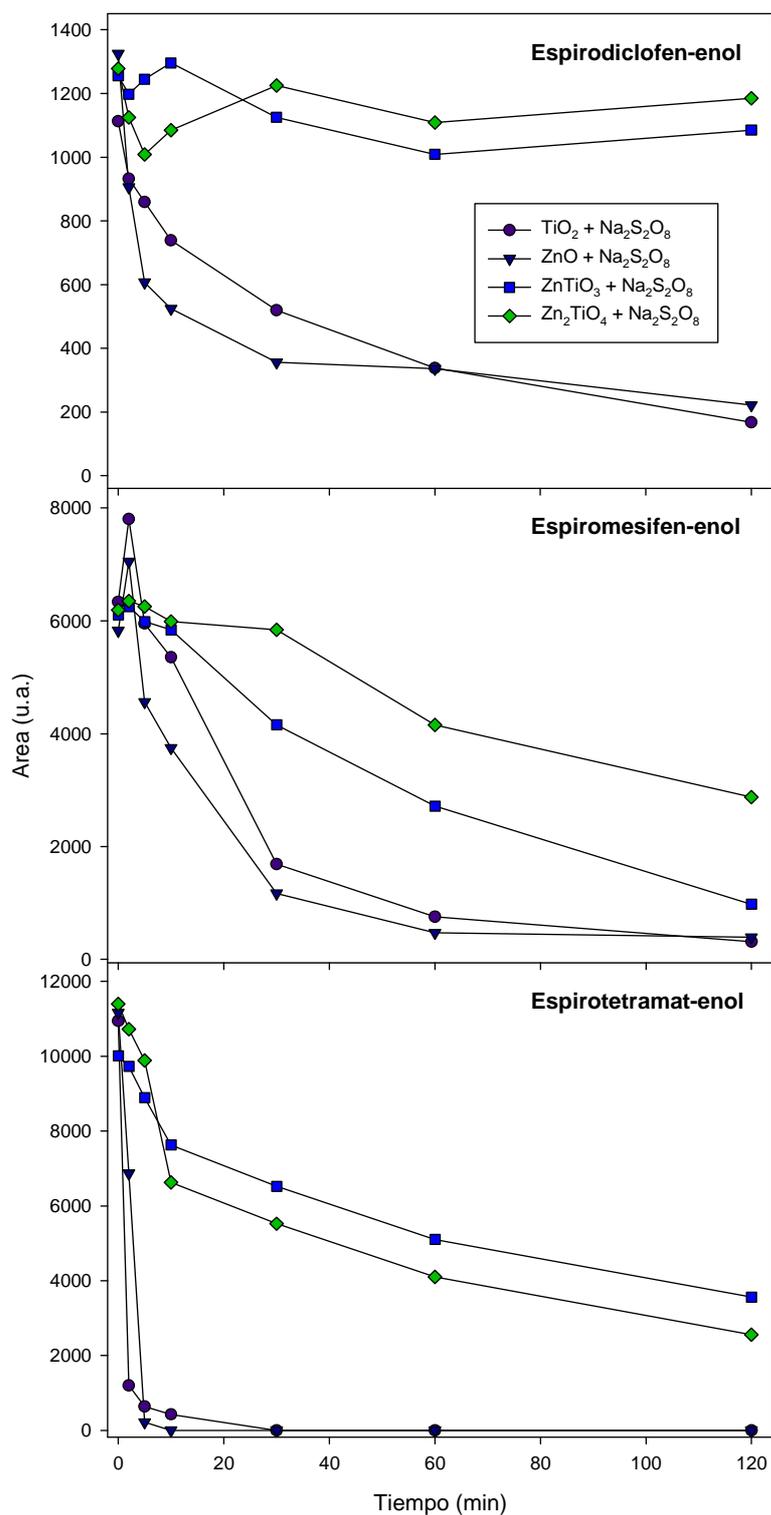


Figura 4.14: Evolución de los productos de transformación de espiroclufen, espiromesifen y espirotetramat.

Como puede apreciarse en la Figura 4.14, en todos los casos se detecta una cantidad inicial de producto de transformación, que podría deberse a una impureza en la formulación comercial utilizada. Podemos observar que el sistema $\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ es más efectivo que el sistema $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ para la oxidación de los fotoproductos, que se degradan de manera similar (con ambos sistemas) tras 120 min de iluminación. En todos los casos, se detectaron residuos de los productos de transformación al finalizar el experimento, excepto de espirotetramat-enol con los sistemas $\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, que consiguieron eliminarlo completamente tras 10 y 30 min de iluminación, respectivamente.

En los ensayos de flubendiamida se detectó un único producto de transformación, des-iodo flubendiamida, cuya evolución durante el fotoperiodo se muestra en la Figura 4.15. Las transiciones utilizadas para su identificación se obtuvieron del informe de evaluación de flubendiamida redactado por la FAO (informe 242, 2010). No se detectaron residuos de otros productos intermedios, como iodo-talamida, durante el experimento.

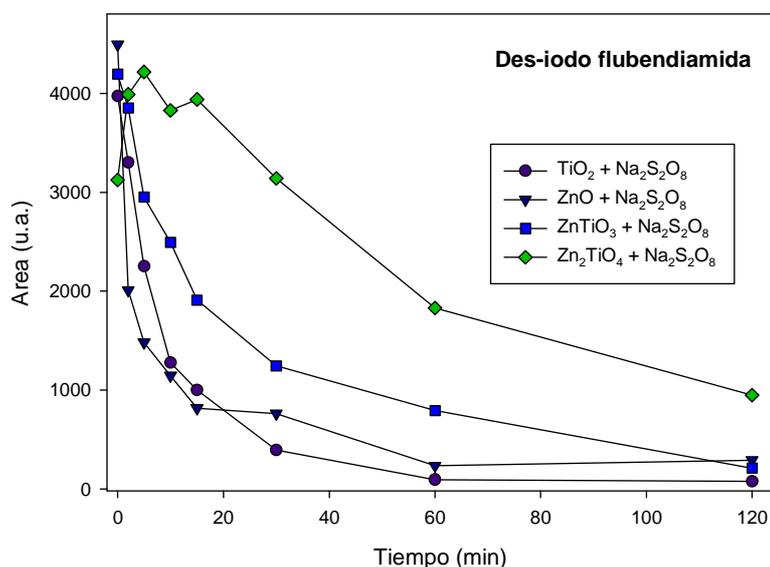


Figura 4.15: Evolución de des-iodo flubendiamida durante el fotoperiodo.

Como podemos observar, este compuesto aparece al inicio del experimento en todos los casos, probablemente como impureza contenida en la formulación comercial usada. En general, en los experimentos con $\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ esta cantidad

inicial disminuye exponencialmente a medida que aumenta el tiempo de irradiación, hasta casi eliminarla tras 120 min de exposición, mientras que en los experimentos llevados a cabo con $\text{ZnTiO}_3/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y $\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ la degradación transcurre más lentamente.

En los ensayos de clorantraniliprol se aislaron y detectaron siete productos de transformación, a los que se les ha asignado un código para simplificar la redacción, ya que no disponemos de su nombre trivial. Estos productos son los siguientes:

- 3-bromo-N-[4-cloro-2-(hidroximetil)-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-1H-pirazol-5-carboxamida (CL-1).
- 3-bromo-N-[4-cloro-2-(hidroximetil)-6-[[hidroximetil]amino]carbonil]fenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-1H-pirazol-5-carboxamida (CL-2).
- N-[2-(aminocarbonil)-4-cloro-6-metilfenil]-3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-1H-pirazol-5-carboxamida (CL-3).
- ácido 2-[[[3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-1H-pirazol-5-yl]-carbonil]amino]-5-cloro-3-metilbenzoico (CL-4).
- ácido 2-[[[3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-1H-pirazol-5-yl]-carbonil]amino]-5-cloro-3-[(metilamino)carbonil]benzoico (CL-5).
- ácido 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-1H-pirazol-5-carboxílico (CL-6).
- 2,6-dicloro-4-metil-1H-pirido[2,1-b]quinazolin-11-ona (CL-7).

En la Figura 4.16 se muestra su evolución cinética durante el experimento. La degradación de clorantraniliprol, en agua expuesta a la luz, condujo a la formación de estos productos, y según las condiciones de reacción se detectaron los siguientes: para los sistemas $\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ se identificaron los 7 fotoproductos, observándose cómo iba aumentando la cantidad de CL-1, CL-2, CL-3, CL-5 y CL-6 hasta un determinado tiempo, a partir del cual empezaron a degradarse, mientras CL-4 y CL-7, aparecieron al inicio del experimento y se degradaron rápidamente. Con los sistemas $\text{ZnTiO}_3/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y $\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ se detectaron dos fotoproductos, CL-4 y CL-7, ambos desde el inicio del experimento pero con una velocidad de degradación mucho menor que la

obtenida con los sistemas anteriores. Aunque la presencia de una cantidad residual de los productos de transformación CL-4 y CL-7 al inicio de todos los experimentos sugiere que es una impureza contenida en la formulación comercial, fue observado un ligero aumento de su concentración tras 15 min de irradiación en algún caso.

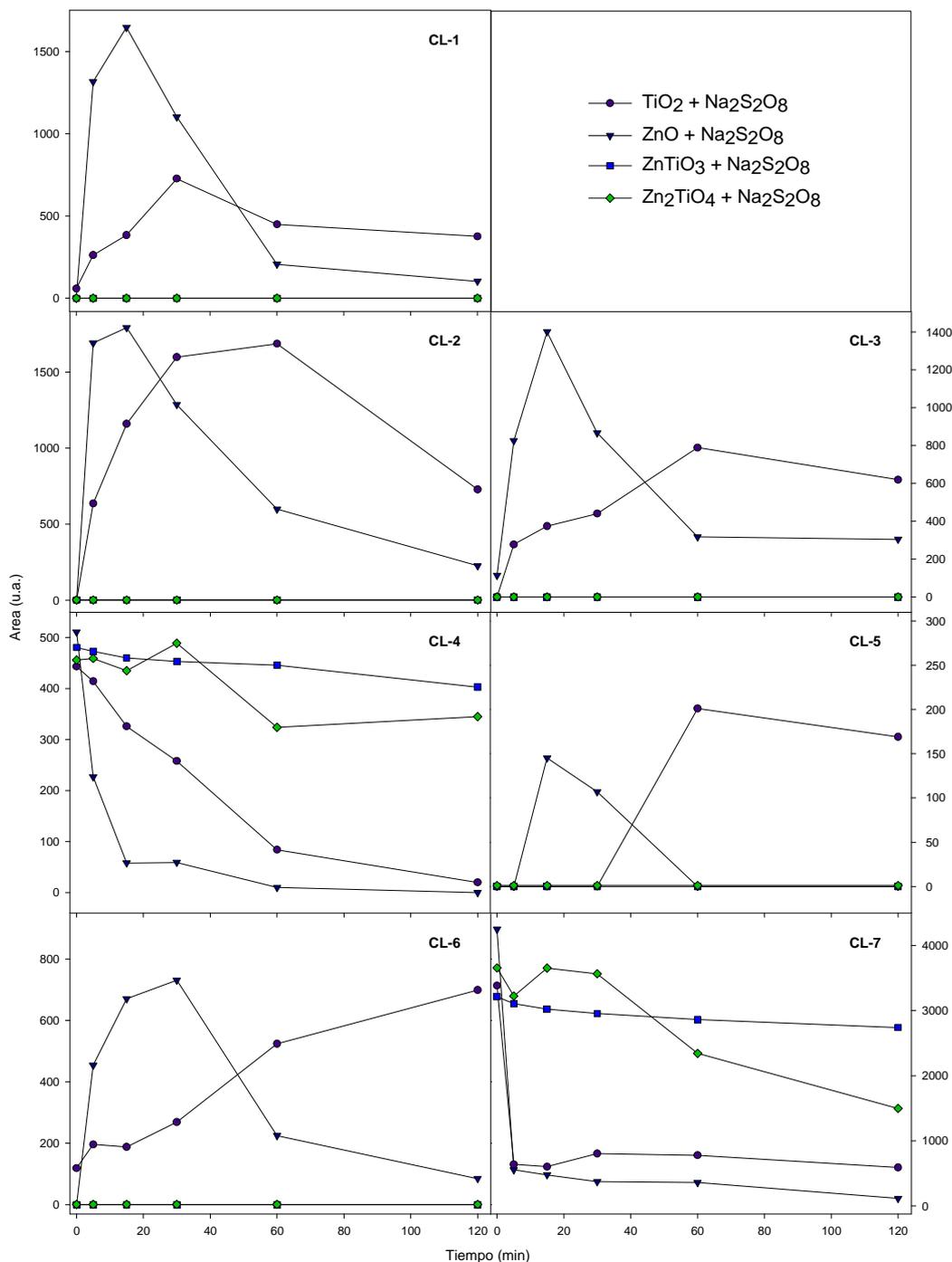


Figura 4.16: Evolución de los productos de transformación de clorantraniliprol durante el tratamiento.

El estudio e identificación de estos productos de transformación se llevó a cabo con HPLC-TOF/MS, basándonos en la concordancia entre las masas características de cada uno de ellos y las obtenidas experimentalmente. Este equipo proporciona datos de la composición elemental y la fórmula empírica de las moléculas protonadas (con un umbral de exactitud de 5 ppm), así como del número de anillos y dobles enlaces presentes en la molécula (DBE). Una vez aislados los siete productos intermedios, se utilizó el HPLC-MS/MS para seleccionar dos transiciones para cada uno de ellos.

El cromatograma de clorantraniliprol mostró dos fragmentos de m/z 286 y 453. El primero se corresponde al ión pirazol-piridina carbonilo y el segundo se debe a la pérdida de una molécula de metilamina. Se obtuvo una masa exacta de 483,9754 (la teórica 483,9758), DBE 13 y un error de 0,72 ppm.

Se detectó un pico con $[M+H]^+$ 500 (masa exacta experimental 499,9702) a 21,1 min. La masa exacta teórica de esta especie (499,9707) dio una única composición elemental de $C_{18}H_{15}BrCl_2N_5O_3^+$ (DBE 13 y error 0,97 ppm). La diferencia de 16 uma con respecto a la molécula original se corresponde a la sustitución de un grupo OH y, aunque podría ser atribuida a la hidroxilación del carbono N-metil (CL-8*) o del carbono metilfenil (CL-1), hemos asignado esta fórmula al compuesto CL-1 por los fragmentos MS^2 obtenidos, los iones con m/z 469 $[M+H-NH_2-CH_3]^+$ y 286 $[M+H-C_9H_{11}ClN_2O_2]^+$. El compuesto CL-8* no se detectó por HPLC-TOF/MS.

La especie protonada de m/z 516 (masa exacta experimental 515,9646) que aparece a 22,6 min podría deberse a una doble sustitución de grupos hidroxilo. Los datos obtenidos, masa teórica 515,9656, DBE 13 y error 2,03 ppm, avalan la composición elemental calculada ($C_{18}H_{15}BrCl_2N_5O_4^+$) y la asignación de esta fórmula al fotoproducto dihidroxi sustituido (CL-2).

En la especie protonada de m/z 470 (masa exacta experimental 469,9593), la diferencia de 14 uma respecto del compuesto original indica una N-desmetilación del mismo. Los parámetros obtenidos, masa teórica 469,9607, DBE 13 y error < 3,0 ppm, permitieron que se asignara la composición elemental calculada ($C_{17}H_{13}BrCl_2N_5O_2^+$) al

metabolito CL-3. Esta suposición concuerda con los fragmentos MS² obtenidos (m/z 453 y 286). Se identificó la especie protonada de m/z 471 (masa exacta experimental 470,9465), eluida a 24,4 min, como un derivado del ácido antranílico generado por la ruptura de un grupo amino (desaminación) de CL-3. La confirmación vino dada por la medida de la masa exacta teórica (470,9442), DBE (13), y la fórmula obtenida ($C_{17}H_{12}BrCl_2N_4O_3^+$) con una desviación < 5.0 ppm respecto de la masa teórica.

La especie protonada de m/z 514 (masa exacta experimental 513,9525) se identificó como el producto de transformación CL-5, un derivado carboxílico producido por la oxidación del metabolito CL-1. Se obtuvo una masa exacta teórica de m/z 513,9505, que se ajusta a la fórmula $C_{18}H_{13}BrCl_2N_5O_4^+$ (DBE 14 y error -4,08 ppm), la cual fue confirmada por la aparición de dos fragmentos MS² característicos (m/z 453 y 286). El metabolito CL-6, generado por la hidrólisis del puente amino que une la benzamida y el anillo pirazol de CL-5, se corresponde con la especie de m/z 304 (masa exacta experimental 303,9301), que mostró una masa teórica de 303,9304 uma, DBE 8 y una composición molecular de $C_9H_6BrClN_3O_2^+$, con una desviación de 1,20 respecto de la masa teórica. Esta suposición concuerda con el fragmento característico de m/z 286 $[M+H-H_2O]^+$.

Por último, se detectó un ión molecular protonado de m/z 279 (masa exacta experimental 279,0089) a 30,3 min. El mecanismo sugerido para la formación de este producto (CL-7) pasa por un reagrupamiento seguido de ciclación, transferencia de metil amina y fragmentación. La estructura propuesta concuerda con los datos obtenidos, masa exacta teórica de m/z 279,0086, que se ajusta a la fórmula $C_{13}H_9Cl_2N_2O$ (DBE 11 y error -1,05 ppm), siendo confirmada por la aparición de dos fragmentos MS² característicos (m/z 244 $[M+H-Cl]^+$ y 209 $[M+H-Cl_2]^+$). Este producto de transformación ha sido también identificado por otros autores (Sharma y cols., 2014).

Basándonos en estos resultados, se propuso un posible mecanismo de degradación fotocatalítica de clorantraniliprol. La Figura 4.17 muestra los diferentes pasos sugeridos para explicar la fototransformación de este compuesto.

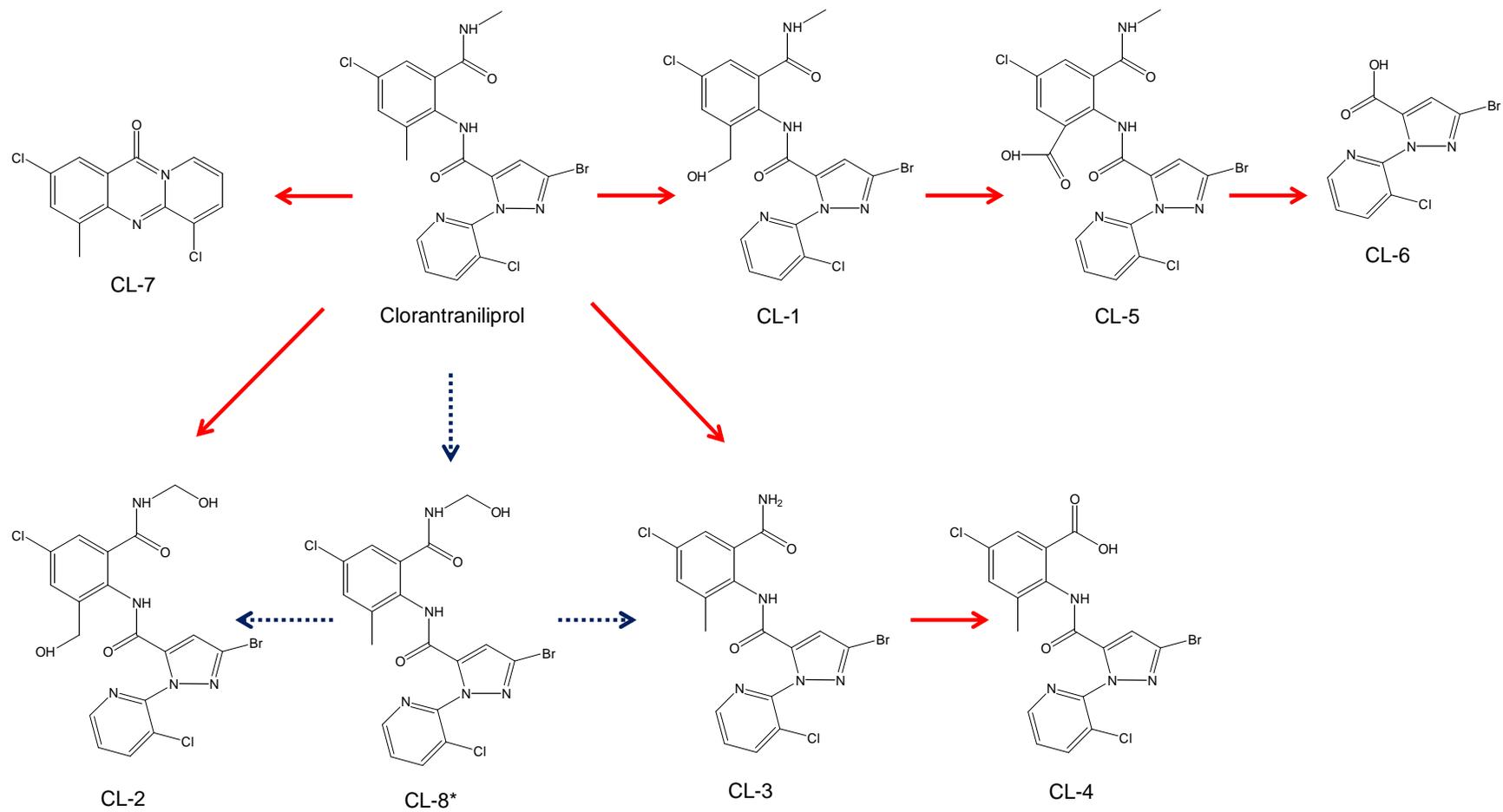


Figura 4.17: Mecanismo propuesto para la degradación fotocatalítica de clorraniliprol.

En resumen, La fotodegradación de clorantraniliprol en aguas se puede producir mediante una hidroxilación a CL-1 y CL-3, seguido de oxidación de CL-1 a su correspondiente ácido carboxílico (CL-5) y posterior hidrólisis del puente amino para formar el producto CL-6, o ruptura del grupo amino de CL-3 para formar el producto CL-4; o dihidroxilación para generar el producto CL-2. El producto de transformación CL-7 aparece tras el reagrupamiento y posterior ciclación del compuesto original.

La evolución del carbono orgánico disuelto (COD) durante el fotoperiodo se muestra en la Figura 4.18. Los porcentajes de COD presentes tras 120 minutos de irradiación en los sistemas ZnO/Na₂S₂O₈ (47,72 % acetamiprid, 48,01 % imidacloprid, 26,99 % tiametoxam, 21,57 % espiroclorfen, 18,25 % espiromesifen, 9,92 % espirotetramat, 2,63 % clorantraniliprol y 28,1 % flubendiamida) y TiO₂/Na₂S₂O₈ (62,37 % acetamiprid, 51,28 % imidacloprid, 41,17 % tiametoxam, 22,69 % espiroclorfen, 19,33 % espiromesifen, 10,29 % espirotetramat, 4,64 % clorantraniliprol y 32,5 % flubendiamida) podrían deberse a la formación de algunos productos intermedios no degradables durante el tiempo de irradiación, o a otros compuestos orgánicos presentes en los productos comerciales, como son los coadyuvantes.

Finalmente, se midieron los valores de pH, conductividad eléctrica (CE) y potencial de oxidación-reducción (POR) durante el fotoperiodo. De manera general se observó un ligero descenso del valor de pH (sobre 0,2-0,3 unidades) y un aumento de la CE y el POR, lo que indica un incremento constante de la fuerza oxidante en la disolución. La conductividad eléctrica aumenta, fundamentalmente por la mineralización de los insecticidas y la conversión de 1 mol de persulfato en 2 moles de sulfato.

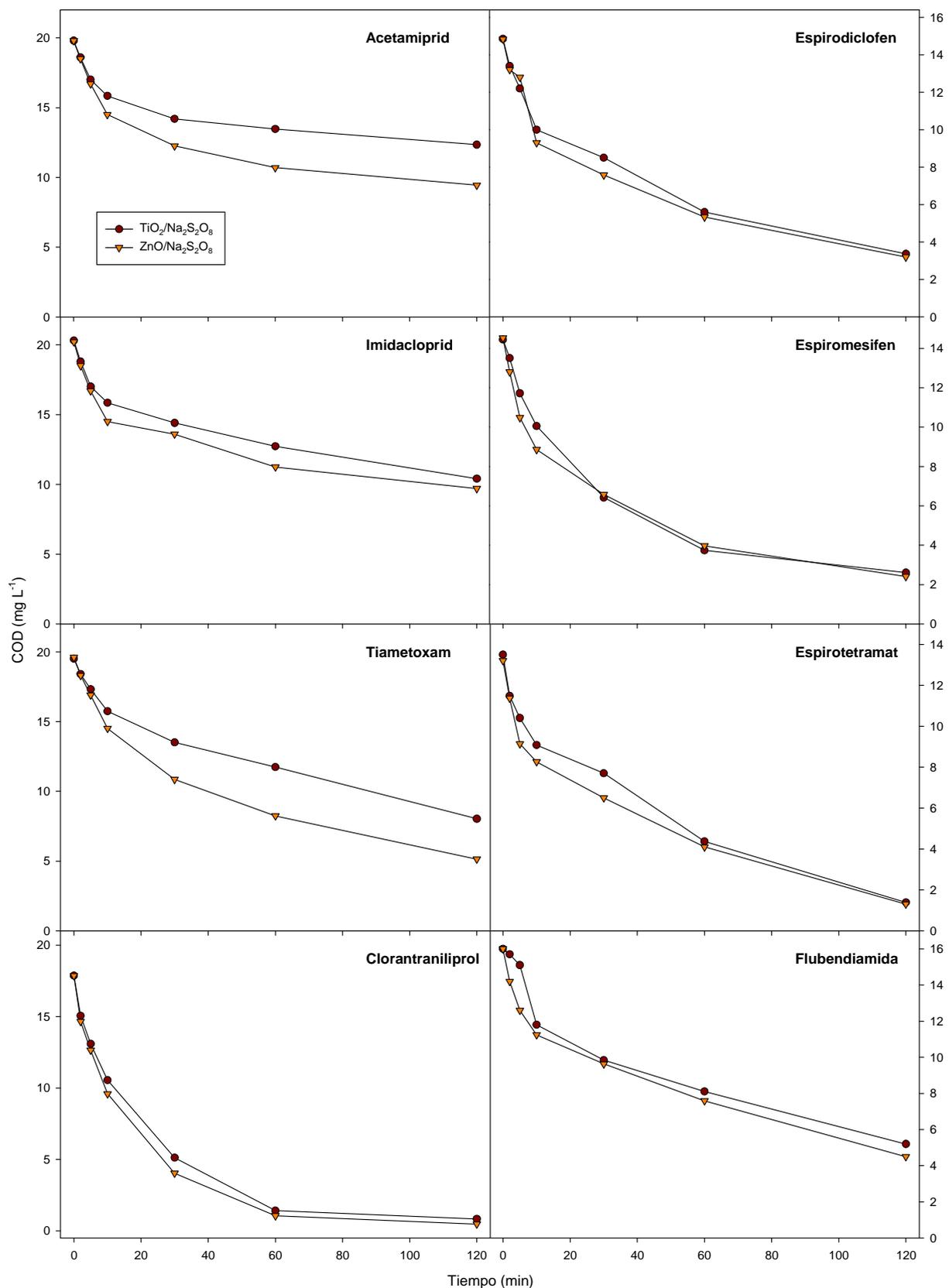


Figura 4.18: Evolución del carbono orgánico disuelto (mg L⁻¹) durante el fotoperíodo.

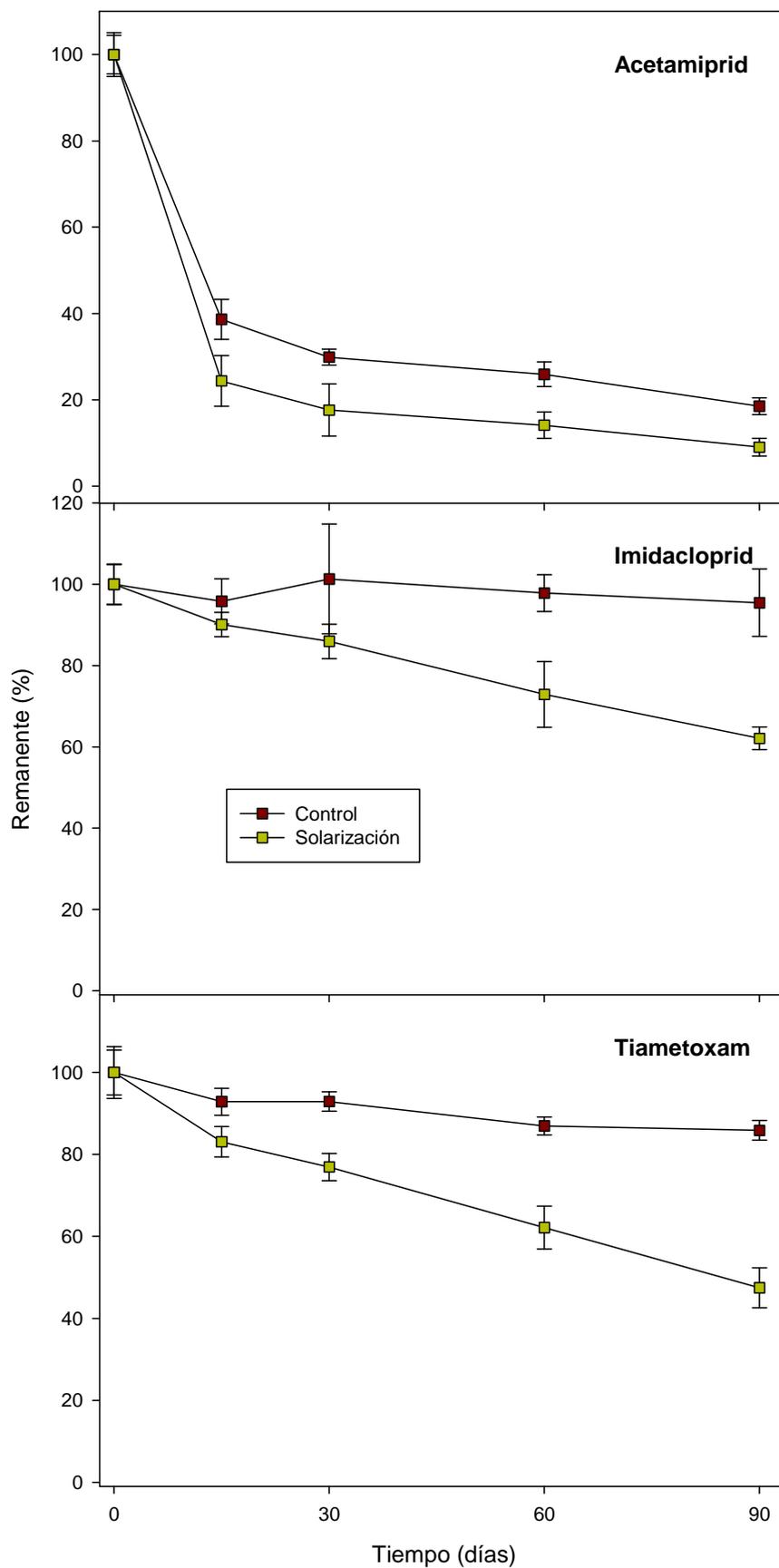
4.4. DESCONTAMINACIÓN DE SUELOS POR SOLARIZACIÓN

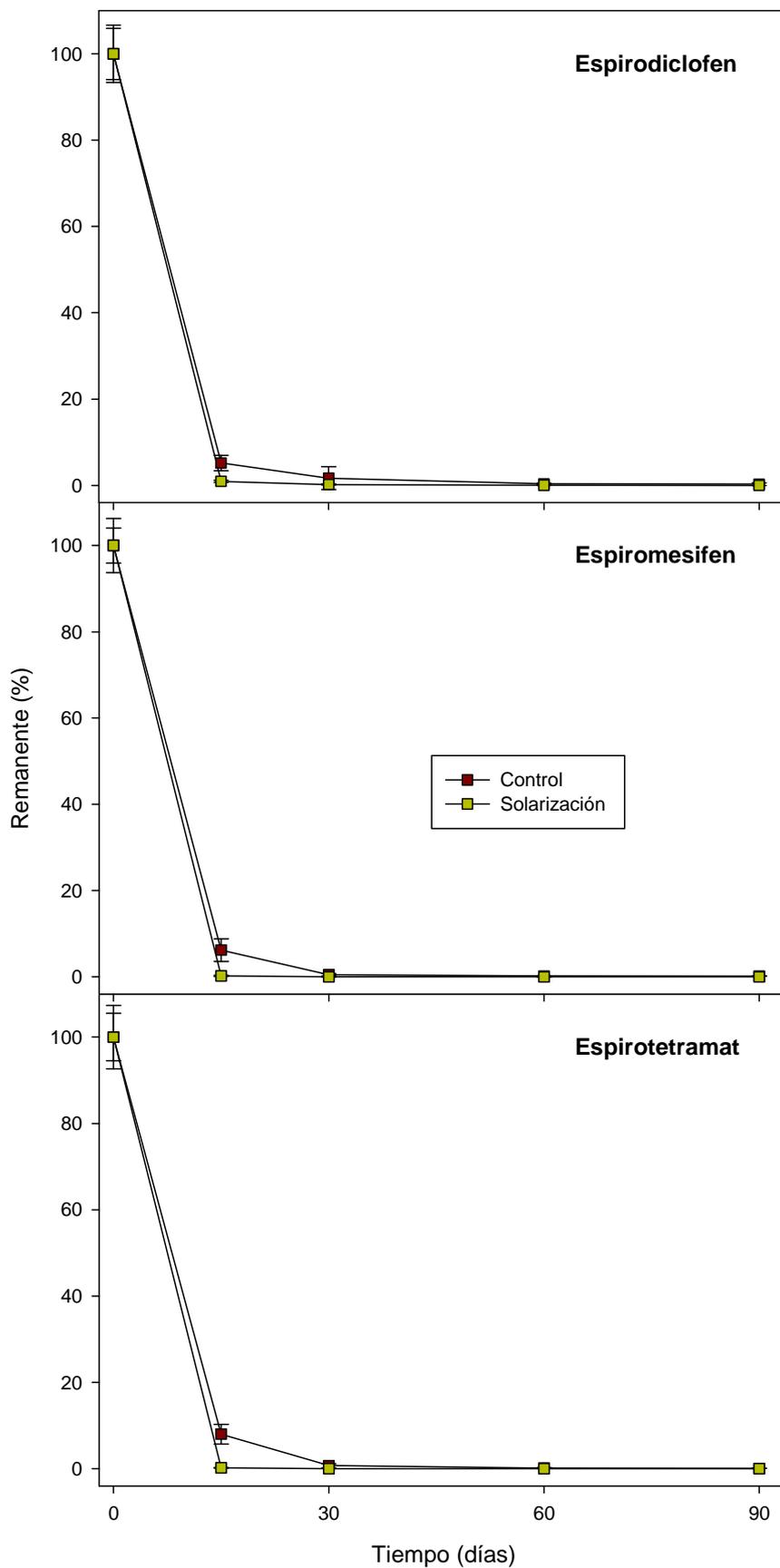
Para conocer el efecto de la técnica de solarización sobre la posible disipación de los insecticidas estudiados, se realizó un experimento sobre el suelo contenido en recipientes. Para ello, se contaminó el suelo, a una concentración de 1 mg Kg^{-1} , con una mezcla que contenía todos los compuestos (preparada a partir de los productos comerciales). Tras humedecerlo, se cubrió con un plástico transparente (LDPE) y se expuso a la luz solar dentro del invernadero, siguiendo el protocolo especificado en el apartado 3.7 de esta Memoria. Al mismo tiempo, se realizaron análisis periódicos de los parámetros bioquímicos del suelo con objeto de evaluar el efecto de esta técnica en la calidad del suelo tratado.

4.4.1. Cinética de disipación de plaguicidas

La evolución de los plaguicidas estudiados durante los tratamientos, sin (control) y con plástico (solarización), se muestra en la Figura 4.19. En el caso de los insecticidas neonicotinoides, la degradación de acetamiprid transcurrió más rápidamente que para imidacloprid y tiametoxam, obteniéndose al final del experimento un valor residual de $0,09 \text{ mg Kg}^{-1}$, frente a los valores obtenidos para imidacloprid y tiametoxam, $0,47$ y $0,62 \text{ mg Kg}^{-1}$, respectivamente. Se encontraron diferencias significativas ($P < 0,05$) respecto al tratamiento control, donde se detectaron valores residuales de $0,18$; $0,95$ y $0,85 \text{ mg Kg}^{-1}$, respectivamente.

En el caso de los insecticidas espirocíclicos, se observó una degradación acusada durante los primeros 15 días de tratamiento, hecho que quedó reflejado en las constantes de velocidad obtenidas para estos compuestos, mucho más altas que las del resto de los plaguicidas estudiados. Aunque a priori no se observaron grandes diferencias respecto al ensayo control, el tratamiento de solarización logró eliminar completamente los residuos de estos compuestos tras 15 días para espirotetramat y 60 días para espirodiclofen y espiromesifen.





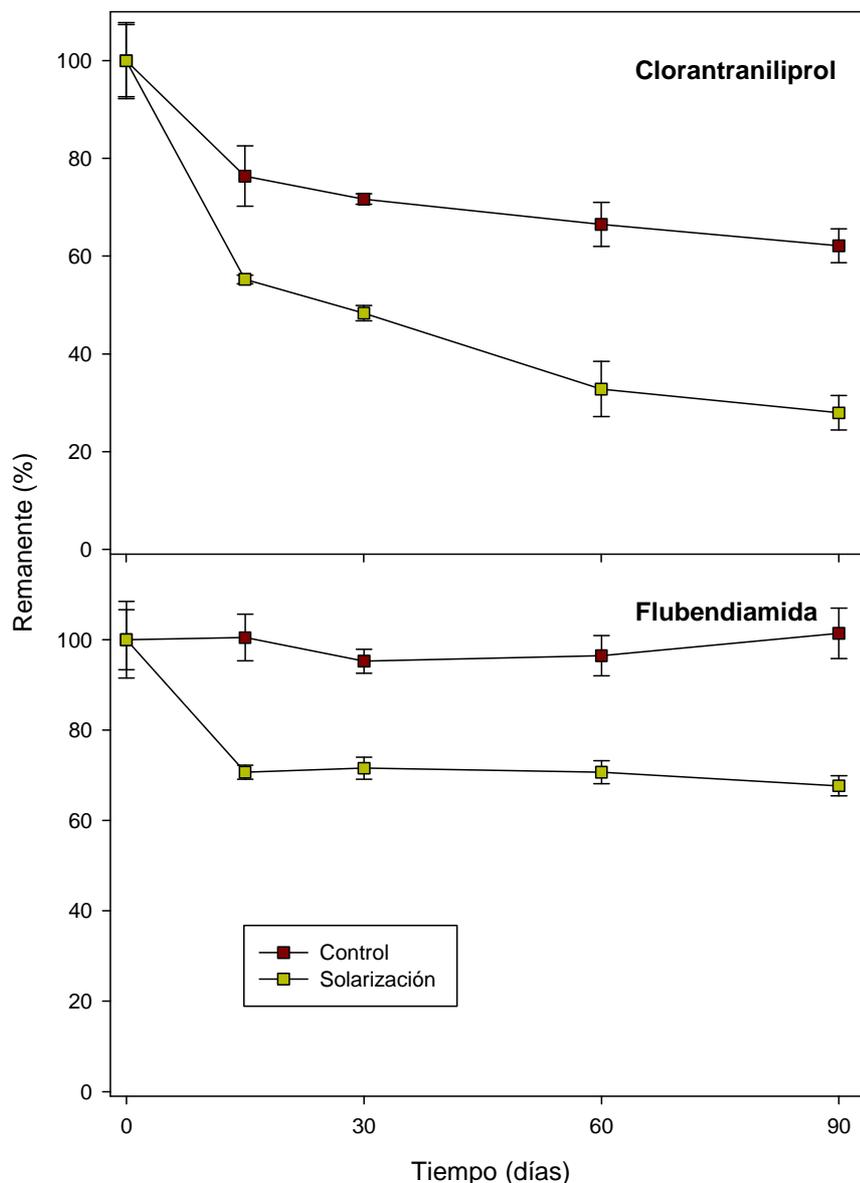


Figura 4.19: Disipación de los plaguicidas estudiados durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización). Las barras de error representan la desviación estándar.

En el caso de los insecticidas diamídicos (clorantraniliprol y flubendiamida), se observaron diferencias significativas ($P < 0,05$) entre ambos tratamientos, lográndose una reducción de su concentración inicial hasta valores residuales de $0,27$ y $0,67 \text{ mg Kg}^{-1}$, respectivamente, al aplicar la técnica de solarización. Con el tratamiento control se redujo la concentración inicial de clorantraniliprol hasta un valor residual de $0,62 \text{ mg Kg}^{-1}$, pero

no se observó ninguna variación en la concentración de flubendiamida, que se mantuvo prácticamente constante durante el tratamiento sin desinfección.

Los datos experimentales obtenidos en este estudio se ajustan a una función cinética de pseudo primer orden, con coeficientes de determinación (R^2) comprendidos entre 0,504, y 1,000, en los tratamientos sin desinfección, y entre 0,695 y 1,000, en los tratamientos con desinfección. Los tiempos de vida medio ($t_{1/2}$) oscilaron entre 4-1733 días para los tratamientos sin desinfección, y entre 2-192 días para los tratamientos con desinfección. En el caso del tratamiento sin desinfección no se ha tenido en cuenta la flubendiamida, ya que apenas hay disipación y los parámetros cinéticos obtenidos no aportan ninguna información de interés.

Aunque el modelo cinético de primer orden podría describir el comportamiento de los insecticidas estudiados, especialmente en el caso de espiroclufen, espiromesifen y espirotetramat, se ha realizado también el ajuste bifásico de los datos experimentales, ya que parece ajustarse mejor al comportamiento de los compuestos (FOCUS, 2006). Se obtuvieron valores de R^2 comprendidos entre 0,504, y 1,000, en los tratamientos sin desinfección, y entre 0,998 y 1,000, en los tratamientos con desinfección. Los DT_{50} oscilaron entre 3-1715 días para los tratamientos sin desinfección, y entre < 1-612 días para los tratamientos con desinfección. Los parámetros cinéticos obtenidos con ambos modelos se muestran en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7: Parámetros cinéticos de los insecticidas estudiados para los procesos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización).

Parámetros*										
In $C_t = \ln C_0 - Kt$ (cinética monofásica)					$R_t = a e^{-k_1 t} + b e^{-k_2 t}$ (cinética bifásica)					
	R^2	C_0	K	$t_{1/2}$	R^2	a	k_1	b	k_2	DT ₅₀
Acetamiprid										
Control	0,910	92,4	0,0353	20	0,999	62,2	0,1730	37,8	0,0074	8
Solarización	0,968	98,8	0,0771	9	0,999	71,7	47,178	28,3	0,0127	< 1
Imidacloprid										
Control	0,504	99,5	0,0004	1733	0,504	39,9	0,0004	59,7	0,0004	1715
Solarización	0,997	99,3	0,0052	133	0,998	1,8	2,0579	98,3	0,0050	135
Tiametoxam										
Control	0,934	97,6	0,0016	433	0,983	4,9	1,98 e ⁺²	95,0	0,0012	534
Solarización	0,994	97,7	0,0080	87	0,998	5,9	3,4593	94,2	0,0073	87
Espirodiclofen										
Control	0,999	99,9	0,1955	4	1,000	85,6	4,54 e ⁺⁷	15,4	0,0729	< 1
Solarización	1,000	100,0	0,3116	2	1,000	95,7	3,6741	4,3	0,1027	< 1

* K (días⁻¹); $t_{1/2}$ y DT₅₀ (días)

	Parámetros*									
	In $C_t = \ln C_0 - Kt$ (cinética primer orden)				$R_t = a e^{-k_1 t} + b e^{-k_2 t}$ (cinética bifásica)					
	R^2	C_0	K	$t_{1/2}$	R^2	a	k_1	b	k_2	DT ₅₀
<u>Espiromesifen</u>										
Control	1,000	99,9	0,1852	4	1,000	23,4	$1,51 e^{+3}$	76,6	0,1675	3
Solarización	1,000	100,0	0,4076	2	1,000	96,8	4,4011	3,1	0,1770	< 1
<u>Espirotramat</u>										
Control	1,000	100,0	0,1683	4	1,000	8,8	3,4545	91,2	0,1622	4
Solarización	1,000	100,0	0,4161	2	1,000	-0,02	$4,42 e^{+0}$	$3,12 e^{+2}$	0,4918	4
<u>Clorantraniliprol</u>										
Control	0,875	99,6	0,0051	136	1,000	23,5	0,1503	76,5	0,0023	185
Solarización	0,936	90,1	0,0180	9	0,999	36,4	0,3015	63,6	0,0098	25
<u>Flubendiamida</u>										
Control	-	98,7	$1,04 e^{-20}$	$6,64 e^{+19}$	-	37,6	$3,37 e^{-20}$	61,1	$2,49 e^{-21}$	$1,0 e^{+20}$
Solarización	0,695	86,9	0,0036	193	0,998	27,8	$1,31 e^{+4}$	72,2	0,0006	612

* K (días⁻¹); $t_{1/2}$ y DT₅₀ (días)

Los resultados obtenidos muestran una mayor degradación en los suelos sometidos al tratamiento de solarización frente a los suelos a los que no se les realizó ningún tratamiento. Este aumento en la disipación de los insecticidas pudo deberse al incremento de la temperatura del suelo solarizado frente al control. Los suelos que se sometieron al tratamiento de desinfección, estuvieron sometidos a un mayor número de horas a temperaturas elevadas, por encima de 27 °C (Figura 4.20). Este aumento de la temperatura se atribuyó al uso de la cobertura de plástico. El efecto de la temperatura en la degradación de los plaguicidas por la solarización está directamente relacionado con el aumento de la actividad microbiana, además de acelerar procesos que favorecen la degradación, como son la desorción y la acción de sustancias catalíticas (Navarro y cols., 1992, Navarro y cols., 2007).

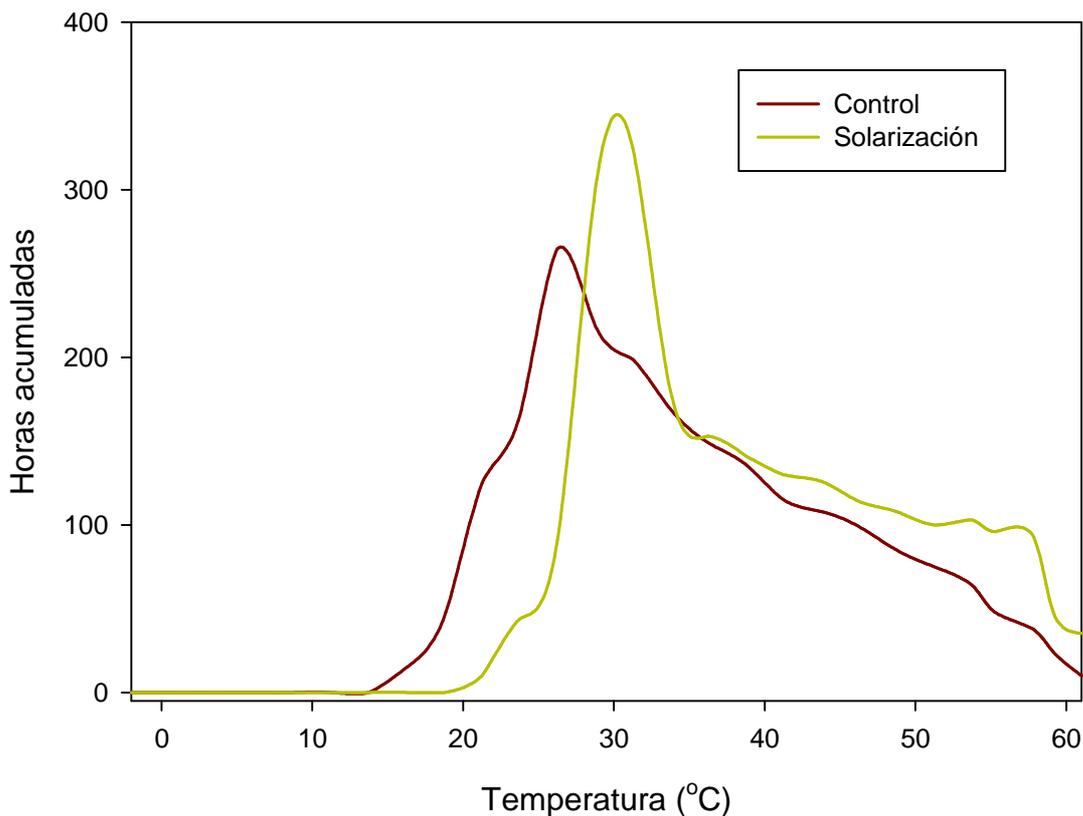


Figura 4.20: Horas acumuladas para las diferentes temperaturas alcanzadas en el suelo en cada tratamiento.

4.4.2. Identificación de los intermedios de reacción

En el transcurso del experimento se aislaron e identificaron varios productos de transformación. Su evolución durante el experimento de solarización se realizó mediante HPLC-MS/MS. Las transiciones utilizadas para su identificación se detallan en la Tabla 4.6.

La evolución de los productos de transformación de acetamiprid, imidacloprid y tiametoxam encontrados en los suelos sometidos a los tratamientos con y sin desinfección, se muestran en las Figuras 4.21, 4.22 y 4.23, respectivamente.

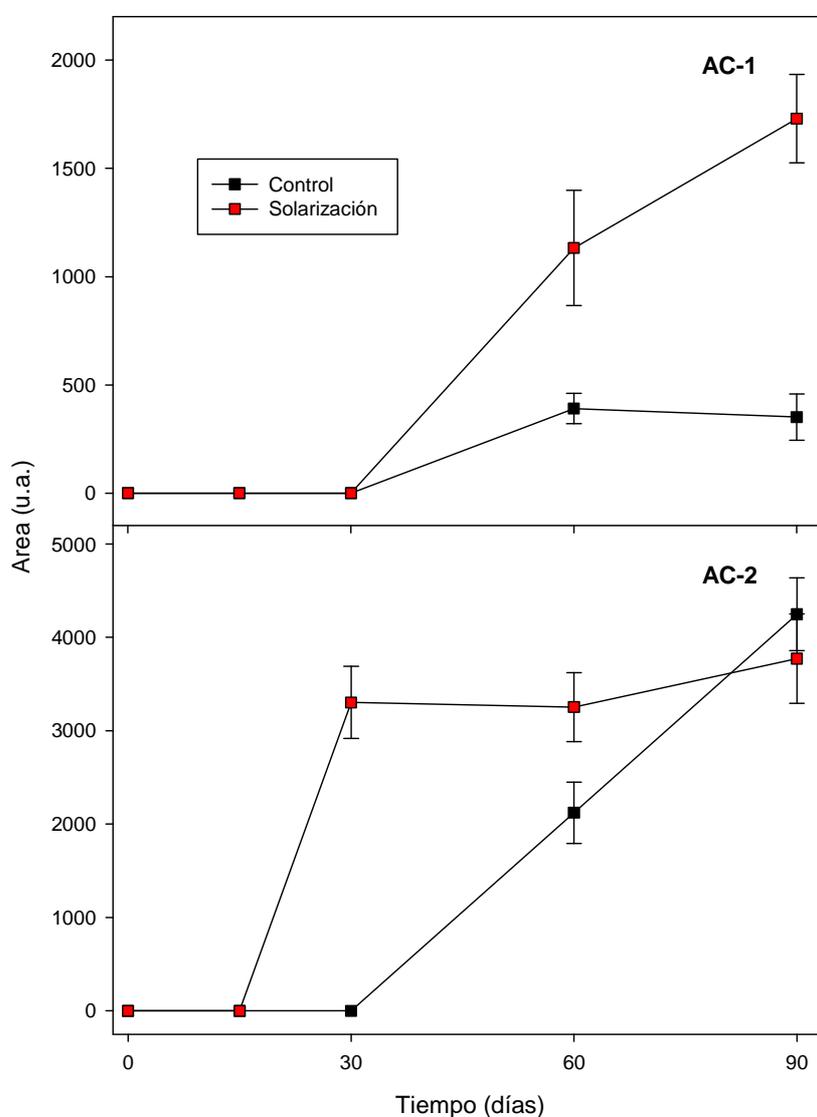


Figura 4.21: Evolución de los productos de transformación de acetamiprid durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización).

Se identificaron dos metabolitos de acetamiprid, acetamiprid desmetil (AC-1) y acetamiprid acetato (AC-2), uno de imidacloprid, imidacloprid urea (IM-3), y dos de tiametoxam, clotianidina (TI-1) y tiametoxam urea (TI-2).

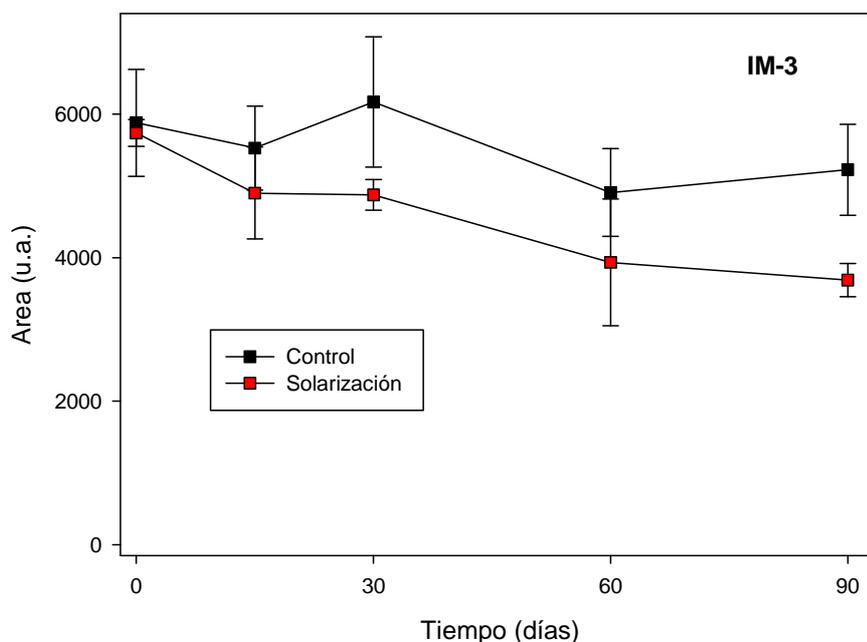


Figura 4.22: Evolución de los productos de transformación de imidacloprid durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización).

Todos los productos de transformación se detectaron tras 90 días de experimento, observándose un comportamiento similar en ambos tratamientos. En general, la cantidad de AC-1, AC-2 y TI-2 aumentó con el tiempo de exposición, mientras que TI-1 se mantuvo más o menos constante, e IMI-3 disminuyó durante el tratamiento. Excepto, AC-1 y AC-2, el resto de productos de transformación se detectaron inicialmente.

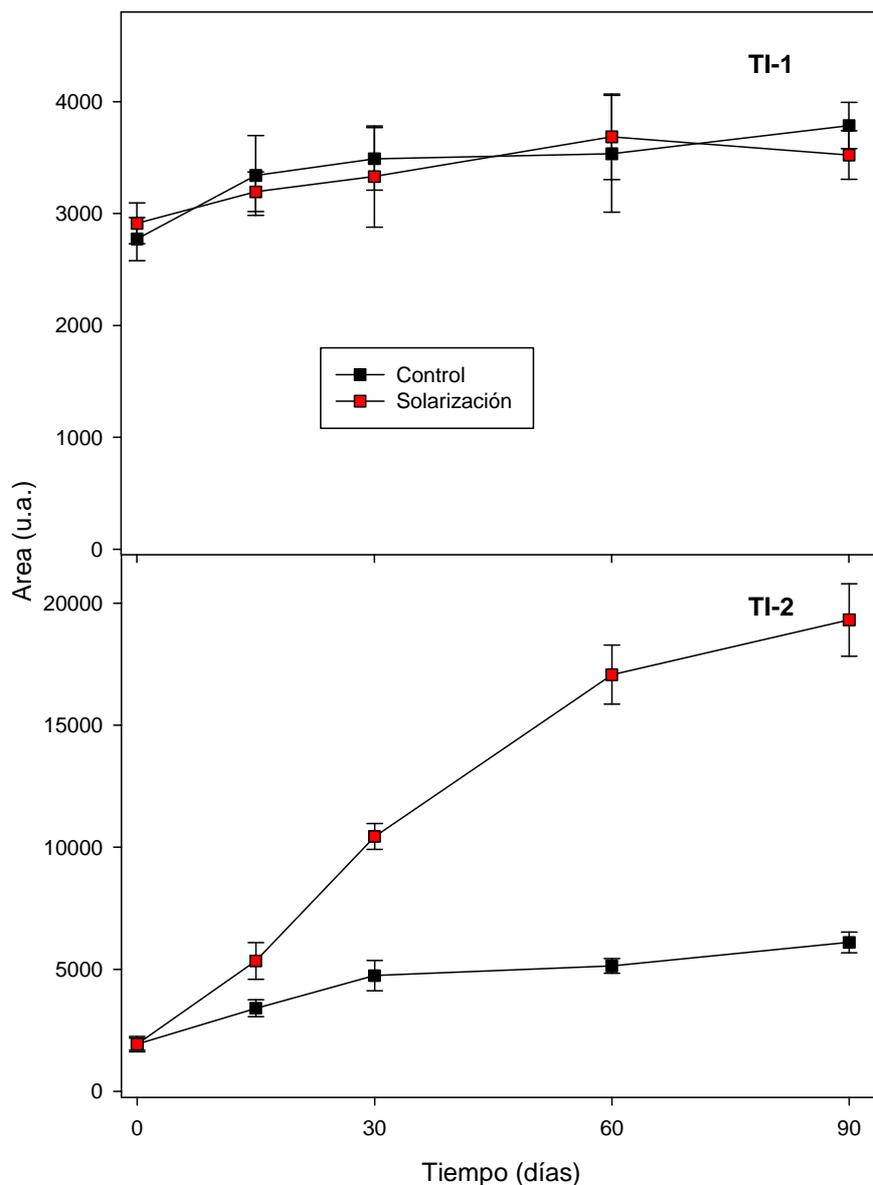


Figura 4.23: Evolución de los productos de transformación de tiametoxam durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización).

En el caso de espirodiclofen, espiromesifen y espirotetramat se detectó su correspondiente derivado enólico para cada uno de ellos. La evolución de estos derivados enólicos durante el experimento se muestra en la Figura 4.24.

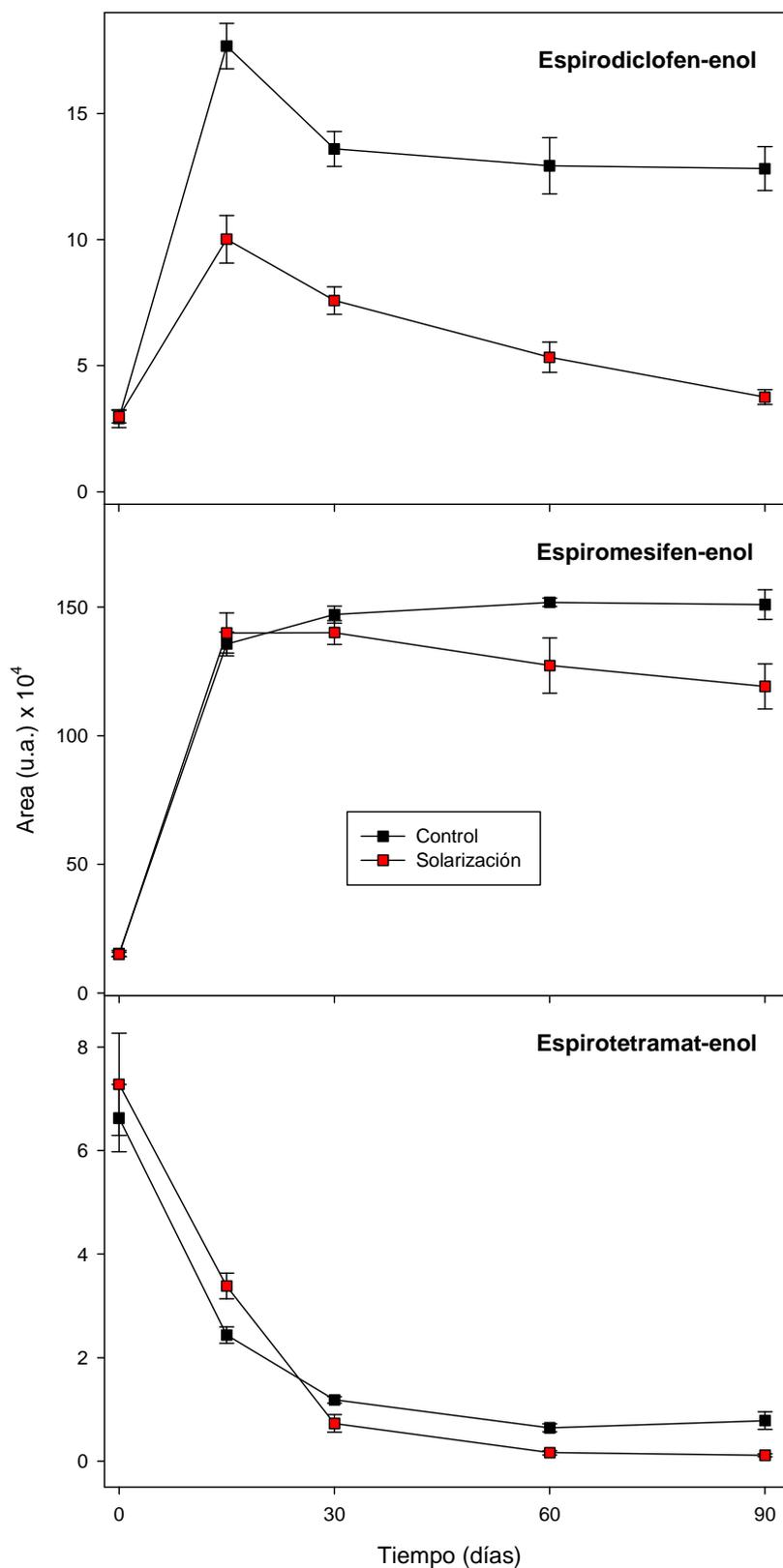


Figura 4.24: Evolución de espirodiclofen-enol, espiromesifen-enol y espirotetramat-enol durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización).

Todos los productos se encontraron inicialmente, observándose un comportamiento diferente durante los primeros 15 días de tratamiento. La cantidad de espiroclorfen-enol y de espiromesifen-enol aumentó durante este tiempo, a partir del cual, comenzó a disminuir, siendo esta reducción más acusada en el tratamiento con solarización. Espirotetramat-enol comenzó a desaparecer desde el inicio del experimento, observándose una reducción mayor en el tratamiento con desinfección.

Se aislaron dos productos de transformación de flubendiamida, des-iodo-flubendiamida y iodo-taliamida. Su evolución durante el fotoperiodo se muestra en la Figura 4.25. Los dos productos de transformación se detectaron inicialmente, observándose un comportamiento diferente dependiendo del tratamiento empleado para cada uno de ellos. En los suelos sin desinfección se observó una cantidad residual constante de los dos productos durante todo el experimento, mientras que en los suelos con desinfección, la cantidad de des-iodo flubendiamida disminuyó durante los primeros 15 días, a partir de los cuales se mantuvo constante, mientras que la cantidad de iodo-taliamida, aumentó desde un valor inicial muy bajo hasta el final del experimento.

Finalmente, para clorantraniliprol se detectó un único producto de transformación, el 2,6-dicloro-4-metil-11H-pirido[2,1-b]quinazolin-11-ona (CL-7). Tal como se menciona en el apartado 4.3.3 de esta Memoria este compuesto puede proceder del reagrupamiento que puede sufrir clorantraniliprol, seguido de ciclación, transferencia de metil amina y fragmentación. En la Figura 4.26 se muestra su evolución en los suelos sometidos los tratamientos con y sin desinfección.

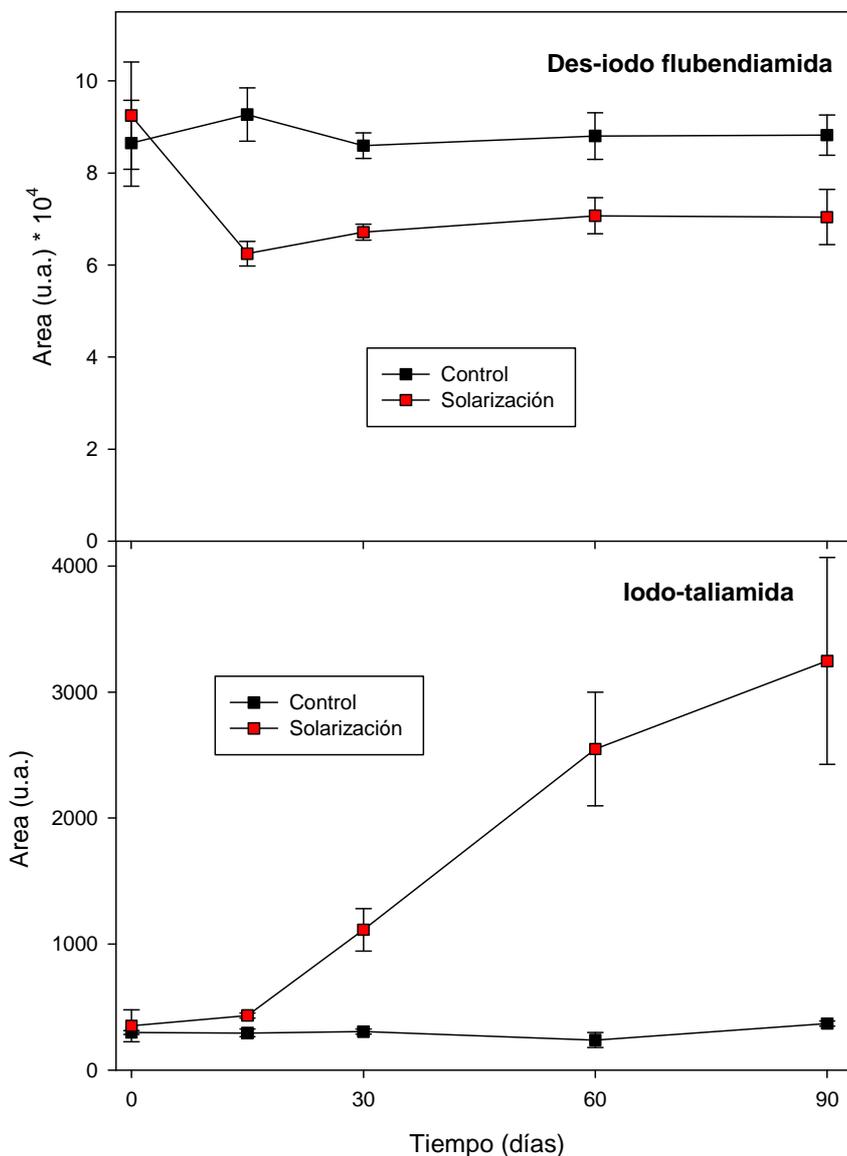


Figura 4.25: Evolución de los productos de transformación de flubendiamida durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización).

Se detectó inicialmente una cantidad que fue aumentando durante el experimento, observándose un comportamiento similar en los suelos con y sin desinfección.

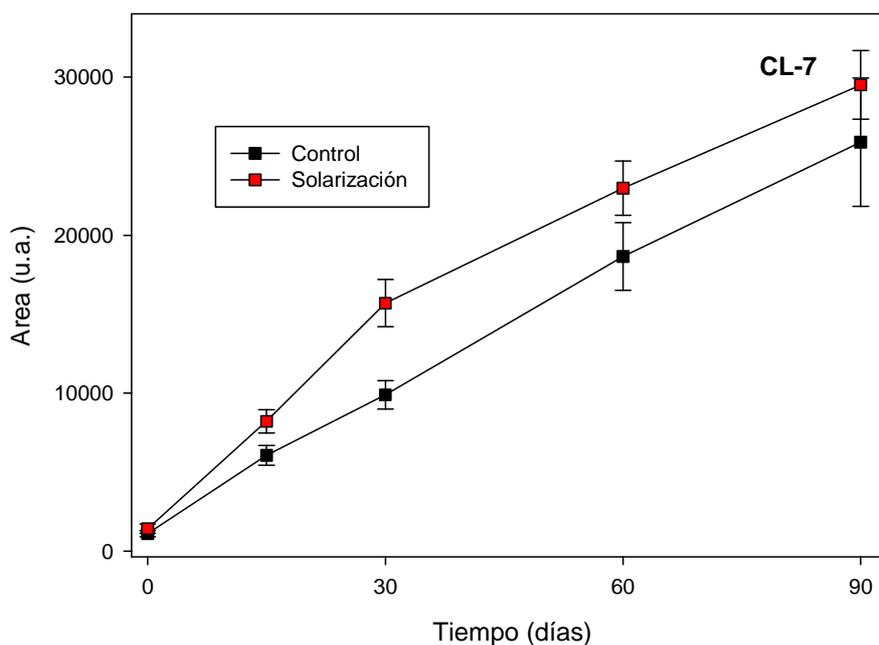


Figura 4.26: Evolución del producto de transformación de clorantraniliprol (CL-7) durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización).

4.4.3. Evolución de parámetros bioquímicos

Los microorganismos edáficos tienen una enorme influencia en la calidad del suelo, tanto por el papel que juegan en el desarrollo de los procesos que ocurren en este medio (mineralización y humidificación de la materia orgánica, ciclos del C, N, P y S, reacciones de complejación, etc), como por la influencia que ejercen sobre las propiedades del mismo (estructura, temperatura, composición de la atmósfera, pH y potencial redox). Se les considera los principales responsables de la fertilidad del suelo, y también de su estabilidad y funcionamiento (Bardgett y cols., 2005).

Cuando un suelo es alterado, la población microbiana reacciona rápidamente, adaptándose a las nuevas condiciones del medio. Los microorganismos pueden morir, o sobrevivir y proliferar, ocupando nuevos nichos. Las variaciones que se producen en la estructura de la población microbiana, como consecuencia de la alteración o contaminación del medio, pueden utilizarse como un parámetro indicador de los cambios producidos en la calidad del suelo. Además, estos cambios se pueden detectar más

rápidamente que cuando se realiza el análisis de otras propiedades físicas, físico-químicas o químicas del suelo (Pankhurst y cols., 1998).

Para estimar el efecto de la técnica de solarización sobre el suelo, se analizaron los siguientes parámetros:

- Carbono orgánico total (COT)

El carbono orgánico total engloba a todos los compuestos orgánicos susceptibles de ser oxidados en los diferentes procesos que ocurren en el suelo. Su evolución durante el experimento se muestra en la Figura 4.27.

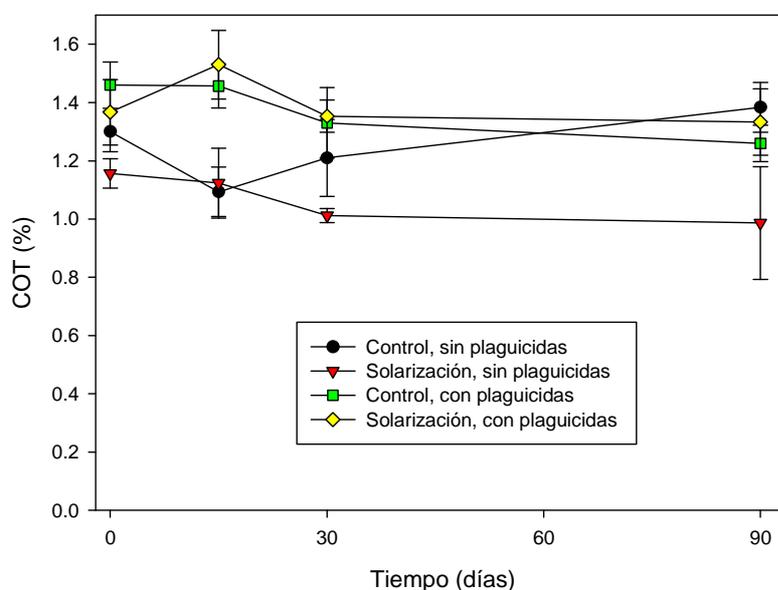


Figura 4.27: Evolución del carbono orgánico total durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización), con y sin plaguicidas.

Los resultados muestran que la aplicación de la técnica de solarización, tanto en presencia como en ausencia de plaguicidas, no provocó ninguna variación importante en el carbono orgánico total del suelo.

- Fracción hidrosoluble de carbono (CHS).

El carbono soluble en agua constituye la fracción del carbono total que está inmediatamente disponible para los microorganismos. Es una fuente de energía directa, prácticamente disponible para la totalidad de los mismos. En la Figura 4.28 se muestra su evolución durante el experimento.

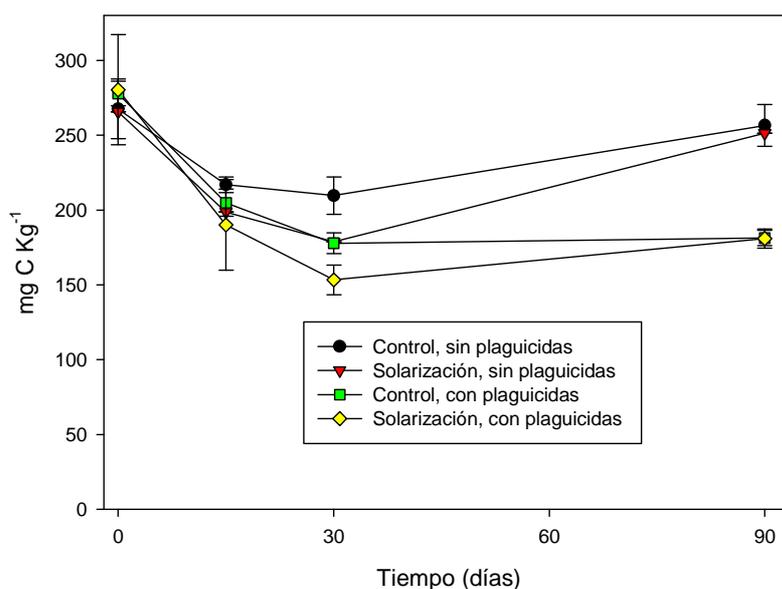


Figura 4.28: Evolución del carbono hidrosoluble durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización), con y sin plaguicidas.

No se encontraron diferencias significativas entre el tratamiento control y el tratamiento con solarización en los resultados obtenidos para la fracción hidrosoluble de carbono. Sin embargo, si se observó un aumento de la misma al final del ensayo sin plaguicidas, en comparación con el ensayo que sí los contenía.

- Nitrógeno total.

Este parámetro nos indica todas las formas de nitrógeno, orgánico o inorgánico, presentes en el suelo. Su evolución se muestra en la Figura 4.29.

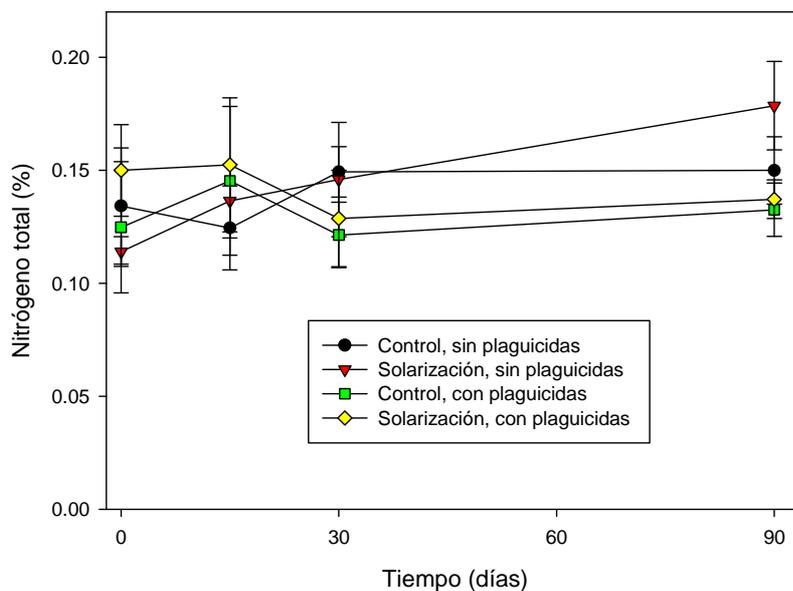


Figura 4.29: Evolución del Nitrógeno total durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización), con y sin plaguicidas.

Los resultados obtenidos muestran que la solarización, en los ensayos realizados en presencia y ausencia de plaguicidas, no tuvo un efecto apreciable sobre el nitrógeno total del suelo.

- Respiración microbiana.

Este parámetro sirve como un indicador de la actividad metabólica de los microorganismos en el suelo. En los procesos de oxidación de la materia orgánica por los microorganismos aerobios, lo que llamamos respiración, el oxígeno actúa como aceptor de electrones, obteniéndose CO_2 y agua. Por tanto, podemos determinar la actividad biológica del suelo midiendo el CO_2 desprendido o el oxígeno consumido. Los datos obtenidos durante el experimento se muestran en la Figura 4.30.

Los resultados muestran que el tratamiento de solarización provocó una disminución en la respiración basal en comparación con el tratamiento control, no apreciándose diferencias significativas entre los ensayos con y sin plaguicidas.

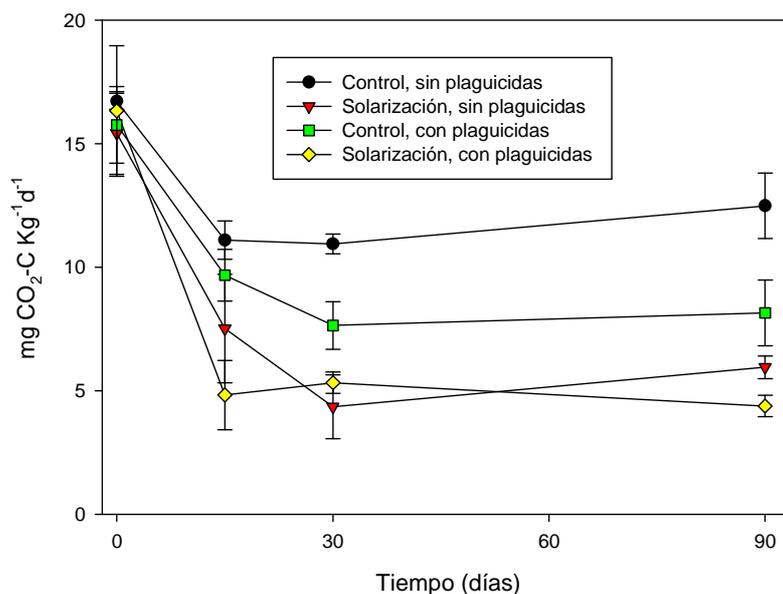


Figura 4.30: Evolución de la respiración basal durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización), con y sin plaguicidas.

- Actividades enzimáticas.

Las enzimas del suelo, responsables de gran parte de las transformaciones químicas que se producen en el mismo, pueden considerarse un indicador eficaz para monitorizar los cambios que se producen en la actividad microbiana (Nannipieri y cols., 1990). La actividad metabólica juega un papel decisivo en procesos como la mineralización y humidificación de la materia orgánica, que a su vez inciden sobre otros procesos donde intervienen algunos elementos vitales del suelo (C, N, P y S). Parece claro que al depender parte de dicha actividad de la biomasa microbiana, los cambios que afectan a ésta alterarán también a las actividades enzimáticas.

Por lo tanto, su determinación puede ser de gran utilidad en estudios de suelos contaminados y sometidos a un proceso de descontaminación, donde la actividad metabólica puede interpretarse como un reflejo de la degradación de los compuestos tóxicos (Lobo y cols., 2000).

Se determinó la actividad de las siguientes enzimas hidrolasas, relacionadas con los ciclos de macronutrientes que se dan en el suelo, β -glucosidasa del ciclo del C, fosfatasas del ciclo del P y ureasa del ciclo del N. Su evolución durante los tratamientos con y sin desinfección se muestra en las Figuras 4.31, 4.32 y 4.33, respectivamente.

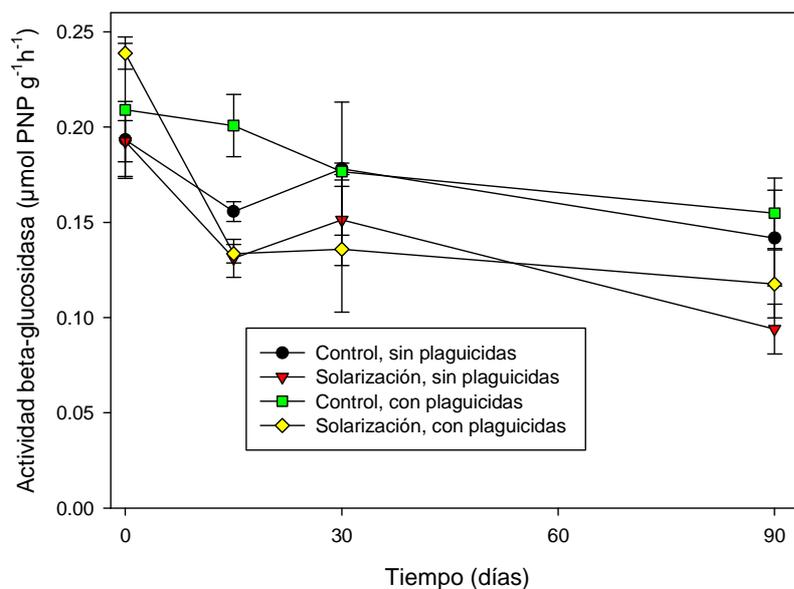


Figura 4.31: Evolución de la actividad β -glucosidasa durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización), con y sin plaguicidas.

La β -glucosidasa interviene en la degradación microbiana de celulosa a glucósido. Esta enzima hidroliza los grupos terminales no reducibles de la β -D-celobiasa, liberando el β -glucósido. Dado que su actividad está directamente relacionada con los compuestos de carbono presentes, puede considerarse un indicador del estado de la materia orgánica del suelo.

Las fosfatasas son las enzimas que catalizan la hidrólisis de ésteres fosfóricos hasta fosfato, transformando así el fósforo orgánico en otra forma inorgánica, asimilable para las plantas.

La ureasa es una enzima clave en el ciclo del nitrógeno, actuando como intermedio en la hidrólisis de la urea y produciendo como productos terminales de la reacción CO_2 y NH_3 .

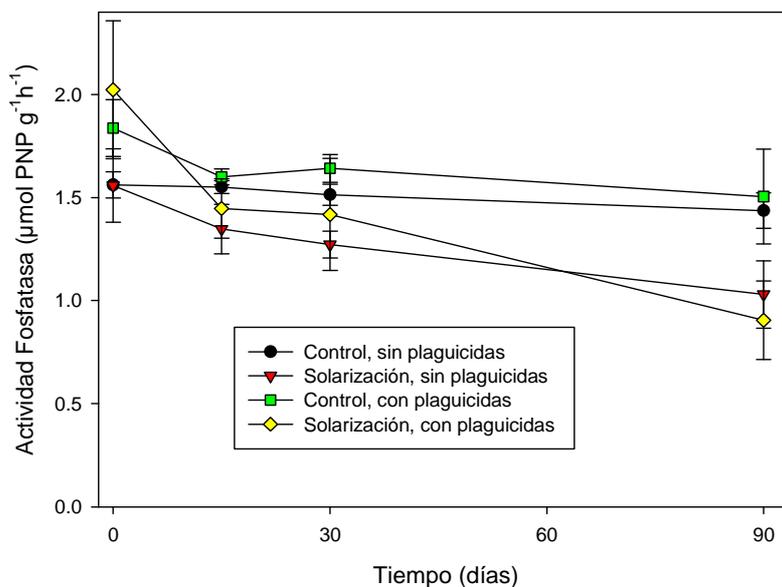


Figura 4.32: Evolución de la actividad fosfatasa durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización), con y sin plaguicidas.

En general, los resultados encontrados muestran un efecto de la técnica de solarización sobre las actividades enzimáticas respecto del tratamiento control. En cuanto a la aplicación de plaguicidas, no se observaron diferencias significativas en las actividades glucosidasa y fosfatasa, sin embargo se detectó una disminución en la actividad ureasa.

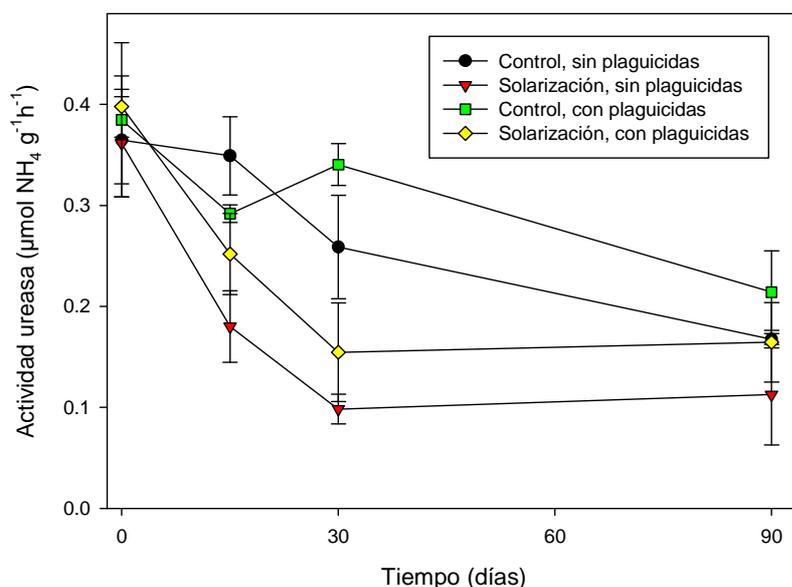


Figura 4.33: Evolución de la actividad ureasa durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización), con y sin plaguicidas.

- Biomasa microbiana.

La estimación de la biomasa microbiana se realizó mediante la cuantificación de ácidos grasos de los fosfolípidos (PLFAs). La idoneidad de este parámetro como indicador de la estructura de la comunidad microbiana se ha demostrado en numerosos trabajos (Frostegard y cols., 1993, Bastida y cols., 2008, Williams y Hedlund, 2013).

Los fosfolípidos son buenos indicadores de la biomasa microbiana, ya que están presentes en las membranas de todas las células vivas, sintetizándose durante el crecimiento celular y degradándose rápidamente tras la muerte celular. Además, algunos ácidos grasos de los fosfolípidos son característicos de determinados grupos microbianos, y pueden utilizarse como biomarcadores moleculares para obtener información sobre la composición de la comunidad microbiana. Los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8: Composición de la biomasa microbiana.

	Control				Solarización			
	CP, T0	SP, T0	CP, T90	SP, T90	CP, T0	SP, T0	CP, T90	SP, T90
Gram+	4,61±0,19	4,72±0,67	9,92±0,68	5,13±0,22	4,74±0,66	9,05±0,86	3,52±0,82	3,97±0,67
Gram-	2,15±0,11	2,38±0,30	2,78±0,46	2,27±0,27	2,54±0,36	2,63±0,52	1,71±0,36	0,84±0,06
Fungi	0,12±0,06	0,14±0,002	0,26±0,01	0,12±0,01	0,18±0,01	0,21±0,09	0,02±0,0007	0,01±0,01
Bacterias	6,77±0,27	7,11±0,96	12,70±1,10	7,40±0,38	7,29±1,01	11,68±1,38	5,23±1,18	4,80±0,71
Saturados	7,58±0,57	7,62±0,92	13,63±1,04	8,07±0,39	8,40±1,07	13,04±1,75	5,61±1,31	5,50±0,98
Monosaturados	1,38±0,10	1,35±0,20	2,78±0,50	1,19±0,28	1,23±0,26	2,60±0,53	0,89±0,24	0,82±0,05
Actinobacterias	0,18±0,02	0,14±0,02	0,26±0,06	0,02±0,02	0,05±0,002	0,34±0,05	0,12±0,0004	0,03±0,05
Total	9,09±0,65	9,11±1,11	16,68±1,50	9,38±0,59	9,83±1,26	15,87±2,37	6,53±1,56	6,34±1,01
Gram+/Gram-	2,14±0,09	1,98±0,09	3,61±0,45	2,28±0,25	1,87±0,08	3,49±0,34	2,06±0,04	4,72±0,64
Fungi/Bacterias	0,02±0,01	0,02±0,002	0,02±0,0006	0,02±0,002	0,02±0,0008	0,02±0,01	0,004±0,0008	0,003±0,002
Sat/mono	5,53±0,54	5,69±0,40	4,97±0,67	7,03±1,46	6,98±1,19	5,07±0,38	6,34±0,24	6,70±1,04

CP: con plaguicidas; SP: sin plaguicidas

En resumen, para la mayoría de variables químicas y microbiológicas analizadas se observa un descenso a lo largo del tiempo, el cual puede responder a una adaptación de la comunidad microbiana a las nuevas condiciones.

En líneas generales, la solarización no tuvo un efecto notable en el C orgánico, N total y C hidrosoluble del suelo. Sin embargo, sí que se observó un impacto en la biomasa de la comunidad microbiana (PLFAs), su actividad general (respiración) y en las actividades enzimáticas relacionadas con los ciclos del C, N y P (β -glucosidasa, ureasa y fosfatasa). Tanto en los tratamientos “con plaguicida” como en los “sin plaguicida”, es importante destacar que la solarización indujo un notable descenso en la biomasa microbiana a los 90 días. Este efecto resultó evidente tanto para la biomasa de hongos como para la de bacterias (Gram+ y Gram-). Resulta también evidente un cambio en la estructura de la biomasa microbiana que pudo ser preliminarmente estudiada mediante la relación entre la biomasa de hongos y bacterias, y la de bacterias Gram+ y Gram-. Estos resultados indican que la solarización no sólo disminuyó la biomasa de la comunidad microbiana, sino que además alteró su composición al cabo de 90 días. Destacar también que inicialmente (T_0), la solarización aumentó levemente la biomasa de bacterias y hongos. Este resultado puede ser debido a un aumento de la temperatura y del metabolismo microbiano en los estadíos iniciales.

El descenso en la biomasa microbiana al cabo de 90 días tuvo un reflejo directo en el descenso en la actividad general de los microorganismos evaluada mediante la respiración basal. Asimismo, a nivel extracelular, también se produjo una clara disminución de las actividades β -glucosidasa, fosfatasa y ureasa. Estos resultados indican que la solarización influye en los ciclos del C, P y N.

Con respecto a la influencia de los plaguicidas adicionados, no se observó un impacto claro en el contenido de C orgánico total (COT) ni en el N total. Sin embargo, la fracción hidrosoluble del C (CHS), que es la que está íntimamente relacionada con la actividad de los microorganismos, experimentó un aumento al cabo de 90 días en los tratamientos “sin plaguicida” en comparación con los tratamientos “con plaguicida”.

Estos resultados concuerdan con el aumento de respiración basal en los suelos sin plaguicida. CHS contiene fracciones de C lábiles que actúan como fuentes de C en el metabolismo de los microorganismos, de tal modo que frecuentemente se han encontrado correlaciones positivas entre ambos parámetros (Hernández y cols., 2015). Por el contrario, la aplicación de plaguicida supuso un aumento en la biomasa microbiana, particularmente cuando el suelo no fue sometido a solarización. Para explicar estos resultados se podría sugerir que la adición de los plaguicidas deprime la actividad general de los microorganismos, pero beneficia el desarrollo de algunos grupos microbianos. En concreto, este efecto resulta evidente para las actinobacterias, las cuales están relacionadas también con la degradación de ciertos xenobióticos (Ros y cols., 2014). A nivel de ciclos de los elementos, la aplicación de plaguicidas no tuvo un efecto claro en las actividades glucosidasa y fosfatasa, pero provocó un descenso de la ureasa. Estos resultados implican que estos plaguicidas podrían afectar mucho más al ciclo del N que al del C y P.

5. CONCLUSIONES

De acuerdo con los objetivos propuestos, y en consonancia con los resultados obtenidos en esta Memoria, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. METODOLOGÍA ANALÍTICA

- La metodología desarrollada para el análisis de los plaguicidas estudiados en agua y suelo, permitió su correcta identificación y cuantificación de un modo rápido, simple y preciso. Además se consiguió reducir los volúmenes de disolvente necesarios y eliminar la etapa previa de limpieza (clean-up) en las muestras de agua y suelo, con la consiguiente disminución del coste del análisis y la reducción del riesgo de contaminación medioambiental y para la salud.

2. PROCESO FOTOCATALÍTICO

- La optimización del proceso catalítico permitió establecer las concentraciones óptimas de tres parámetros fundamentales que influyen en el desarrollo del proceso de degradación: las concentraciones de catalizador y oxidante, y el valor de pH.

- El empleo de catalizadores fotoquímicos en fase heterogénea (TiO_2 , ZnO , ZnTiO_3 y Zn_2TiO_4) en combinación con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como oxidante, redujo considerablemente el tiempo de reacción en todos los casos. Las concentraciones óptimas fueron: 300 mg L^{-1} de catalizador y 400 mg L^{-1} de oxidante en el caso de flubendiamida y 200 mg L^{-1} de catalizador y 250 mg L^{-1} de oxidante para el resto de compuestos estudiados.

- De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos, el intervalo de pH al que se observó una mayor degradación está comprendido entre 6 y 8, no apreciándose diferencias significativas en la velocidad de la reacción en este rango. Por tanto, se concluyó que no es necesario ajustar el pH del agua antes de la reacción, pudiendo operar a pH 7.

- El empleo de óxidos binarios (ZnO y TiO_2) incrementó de manera muy considerable la velocidad de degradación de los insecticidas estudiados en comparación con los ternarios (ZnTiO_3 y Zn_2TiO_4). Además, la adición de un aceptor de electrones ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), a una suspensión de semiconductor, incrementó en gran manera la velocidad de degradación de los compuestos estudiados.

- Aunque el TiO_2 se ha mostrado como un excelente fotocatalizador, los mejores resultados se obtuvieron mediante el empleo de ZnO , semiconductor de banda ancha con características similares al TiO_2 , pero más económico.

- El problema principal inherente al empleo de ZnO radica en su capacidad para sufrir fotodisolución (inducida por su propia oxidación). Este fenómeno provoca que los sistemas irradiados en presencia de ZnO puedan ver incrementada su toxicidad por el aumento de los niveles de Zn^{2+} en la solución. Esta desventaja, respecto a sistemas con TiO_2 , puede solucionarse ajustando el pH hasta un valor aproximado de 9,5 tras el tratamiento fotocatalítico, ya que el cinc que pudiera estar disuelto queda en forma de hidróxido insoluble y se puede eliminar por filtración.

- Como resultado de los experimentos se puede concluir que el sistema $\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ fue el más efectivo para eliminar los contaminantes estudiados, alcanzándose la mineralización completa de acetamiprid, imidacloprid, tiametoxam, espiromesifen y espirotetramat tras 5, 2, 5, 60 y 5 min, respectivamente, y reduciendo la cantidad de clorantraniliprol, espirodiclofen y flubendiamida a valores inferiores al

0,3; 0,5 y 5 %, respectivamente, de la concentración inicial tras 120 min de irradiación con luz artificial.

- En términos generales, el modelo monofásico empleado (exponencial) explicó de manera satisfactoria el comportamiento de los compuestos estudiados, observándose una mayor eficiencia en los experimentos llevados a cabo con ZnO/Na₂S₂O₈ ($t_{1/2} = <1-5$ min) frente a los experimentos realizados con TiO₂/Na₂S₂O₈ ($t_{1/2} = <1-7$ min), ZnTiO₃/Na₂S₂O₈ ($t_{1/2} = 3-315$ min) y Zn₂TiO₄/Na₂S₂O₈ ($t_{1/2} = 4-148$ min).

- Se detectaron e identificaron diversos productos de transformación mediante HPLC-TOF/MS y HPLC-MS/MS durante el experimento fotocatalítico. En el caso de los insecticidas neonicotinoides, se han detectaron ocho productos de transformación, dos de acetamiprid, cuatro de imidacloprid y dos de tiametoxam. Con respecto a los insecticidas espirocíclicos, se han detectado tres intermedios de reacción, el derivado enólico de cada uno de los insecticidas. En el caso de los insecticidas diamídicos, se encontraron ocho metabolitos, uno correspondiente a flubendiamida y siete procedentes de clorantraniliprol. En este último caso, propuso un posible mecanismo de degradación fotocatalítica de clorantraniliprol en base a los productos de transformación encontrados.

3. SOLARIZACIÓN DEL SUELO

- Los resultados obtenidos mostraron una mayor degradación en los suelos sometidos al tratamiento de solarización frente a los suelos a los que no se les realizó ningún tratamiento. Este aumento en la disipación de los insecticidas pudo deberse al incremento de la temperatura del suelo solarizado frente al control. Además, los suelos que se sometieron a los tratamientos de desinfección, estuvieron sometidos un mayor número de horas a temperatura elevada.

- Para casi todos los insecticidas estudiados se encontraron diferencias significativas ($P < 0,05$) entre el tratamiento control y el tratamiento de desinfección con solarización. En el caso de los insecticidas neonicotinoides, la concentración inicial de acetamiprid, imidacloprid y tiametoxam se redujo un 91, 38 y 53 %, respectivamente, al finalizar el tratamiento de solarización. Para los insecticidas diamídicos, la reducción de la concentración inicial varió de un 32 % en el caso de flubendiamida, a un 72% para clorantraniliprol. Por último, en el caso de los

insecticidas espirocíclicos, no se encontraron diferencias significativas entre ambos tratamientos, aunque se ha observado que el tratamiento de solarización eliminó por completo los residuos de estos compuestos tras 15 días para espirotetramat y 60 días para espirodiclofen y espiromesifen.

- En términos generales, el modelo bifásico empleado (biexponencial) explicó de manera satisfactoria el comportamiento de los compuestos estudiados, si bien, en el caso de los insecticidas espirocíclicos, el modelo monofásico (exponencial) concretó mejor la cinética del proceso.

- En el transcurso del experimento de solarización se identificaron varios productos de transformación mediante HPLC-MS/MS. En el caso de los insecticidas neonicotinoides, se detectaron cinco productos de transformación, dos de acetamiprid, uno de imidacloprid y dos de tiametoxam. Con respecto a los insecticidas espirocíclicos, se detectaron tres productos de transformación, un derivado enólico de cada uno de los insecticidas. En el caso de los insecticidas diamídicos, se encontraron tres productos de transformación, dos de flubendiamida y uno de clorantraniliprol.

- La aplicación de plaguicidas al suelo afectó a los principales parámetros bioquímicos del suelo. Para la mayoría de variables químicas y microbiológicas analizadas se observó un descenso a lo largo del tiempo, el cual pudo responder a una adaptación de la comunidad microbiana a las nuevas condiciones.

- En líneas generales, no se detectaron variaciones importantes debidas al tratamiento de solarización en el C orgánico, N total y C hidrosoluble del suelo. Sin embargo, sí que se observó un impacto en la biomasa de la comunidad microbiana (PLFAs), su actividad general (respiración) y en las actividades enzimáticas relacionadas con los ciclos del C, N y P (β -glucosidasa, ureasa y fosfatasa). Tanto en los ensayos en los que se había aplicado plaguicida como en los que no, la solarización indujo un notable descenso en la biomasa microbiana a los 90 días.

- Con respecto a la influencia de los plaguicidas adicionados, no se observó un impacto claro en el contenido de C orgánico total ni en el N total. Sin embargo, la fracción hidrosoluble del C, que es la que está íntimamente relacionada con la actividad de los microorganismos, experimentó un aumento al cabo de 90 días en los tratamientos sin plaguicidas en comparación con los tratamientos en los que se había aplicado. La aplicación de plaguicida supuso un aumento en la biomasa

microbiana, particularmente cuando el suelo no fue sometido a solarización. A nivel de ciclos de los elementos, la aplicación de plaguicidas no tuvo un efecto claro en las actividades glucosidasa y fosfatasa, pero provocó un descenso de la ureasa.

6. BIBLIOGRAFÍA

- AEMA (Agencia Europea de Medio Ambiente)-PNUMA (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente). 2002. *Con los pies en la tierra: la degradación del suelo y el desarrollo sostenible en Europa: Un desafío para el siglo XXI*. Problemas Medioambientales, nº 16, 34 p.
- Agriculture & Environment Research Unit (AERU) at the University of Hertfordshire, 2015. The Pesticide Properties DataBase (PPDB), <http://www.herts.ac.uk/aeru/footprint>,
- 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. *J. Environ. Manag.* 92, 311-330.
- Albarrán, A., Celis, R., Hermosín, M.C., López-Piñeiro, A., Cornejo, J., 2004. Behaviour of simazine in soil amended with the final residue of the olive-oil extraction process. *Chemosphere* 54, 717-724.
- Ali, Z., Ali, S., Ahmad, I., Khan, I., Rahnamaye Aliabad, H.A. 2013. Structural and optoelectronic properties of the zinc titanate perovskite and spinel by modified Becke–Johnson potential. *Phys. Rev. B Condens. Matter* 420, 54–57.

- Arendt, F., Annokkee, G.J., Bosman, R., Van den Brink, W.J., 1993. En: Contaminated soil. Volume II. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, The Netherlands. p 1369-1370.
- 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. *Agric. Ecosyst. Environ.* 123, 247-260.
- Armitage, J.A., Gobas, P.C., 2007. A terrestrial Food-Chain bioaccumulation model for POPs. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4019-4025.
- Baer, U., Calvet, R., 1997. Simulation and prediction of dissipation kinetics of two herbicides in different pedo-climatic situations. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 68, 213-237.
- Bahnemann, D. 2004. Photocatalytic water treatment: Solar energy applications. *Solar Energy* 77, 445-459.
- Banerjee, S., Gopal, J., Muraleedharan, P., Tyagi, A., and Raj, B. 2006. Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy. *Curr. Sci. India.* 90, 1378-1383.
- Barberá, C. 1989. Pesticidas agrícolas. Ed. Omega, Barcelona, 602 p.
- Bardgett, R.D, Usher, M.B., Hopkins, D.W. 2005. Biological diversity and function of soils. Cambridge University Press. Cambridge.
- Barres, M.T. 2006. La eliminación del bromuro de metilo en protección de cultivos como modelo mundial para la conservación del medio ambiente. Tesis doctoral. Departamento de Ecosistemas Agroforestales Universidad Politécnica de Valencia, 501 p.
- Barriuso, E., Houot, S., Serra-Wittling, C., 1997. Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. *Pestic. Sci.* 49, 65-75.
- Bartram, S.F., Slepety, R.A. 1961. Compound formation and crystal structure in the system ZnO-TiO₂. *J. Am. Ceram. Soc.* 44, 493-499.

- Bastida, F., Kandeler, E., Hernández, T., García, C. 2008. Long-term effect of municipal soil waste amendment on microbial abundance and humus-associated enzyme activities under semiarid conditions. *Microb. Ecol.* 55, 651–661.
- Baxter, J.B., Aydil, E.S. 2006. Dye-sensitized solar cells based on semiconductor morphologies with ZnO nanowires. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90, 607-622.
- Bear, J., Cheng, A.H. 2010. Modeling Groundwater Flow and Contaminant Transport. Springer. London, UK.
- Bello, A. 1998. *Biofumigation and integrated pest management*. En: A. Bello, J.A. González, M. Arias, R. Rodríguez-Kábana (Eds). Alternatives to Methyl Bromide for the Southern European Countries. DG XI EU, CSIC, Valencia, 99-126.
- Bello, A., López, J.A., Sanz, R., Escuer, M., Herrero, J. 2000. *Biofumigation and organic amendments*. En: Methyl bromide alternatives for North African and Southern European countries. Eds. UNEP, p. 113-141.
- Bello, A., López-Pérez, J.A., García-Álvarez, A. 2002. *Biofumigation as an alternative to methyl bromide*. Proceedings of international conference on alternatives to methyl bromide. Sevilla, Spain. p 221-225.
- Benner, M.L., Mohtar, R.H., Lee, L.S., 2002. Factors affecting air sparging remediation systems using field data and numerical simulations. *J. Hazard. Mater.* 95, 305-329.
- Bhatkhande, S., Pangarkar, V.G., Beenackers, A. 2002. Photocatalytic degradation for environmental applications – a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 102-116.
- Bischoff, M., Lee, L.S., Turco, R.F., 2005. Accelerated degradation of N,N'-dibutylurea (DBU) upon repeated application. *Biodegradation* 16, 265-273.
- BOE. Boletín Oficial del Estado nº 15. 2005. Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados.

- BOE. Boletín Oficial del Estado nº 181. 2011. Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados.
- BOE. Boletín Oficial del Estado nº 19. 2011b. Real Decreto 60/2011, de 21 de enero sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas.
- BOE. Boletín Oficial del Estado nº 255. 2009. Real Decreto 1514/2009 de 2 de octubre, por el que se regula la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro.
- BOE. Boletín Oficial del Estado nº 45. 2003. Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.
- BOE. Boletín Oficial del Estado nº 96. 1998. Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos.
- Brady, N.C., Weil, R.R. 2010. Elements of the Nature and Properties of Soils. Third Edition, Pearson Education Inc. New Jersey, USA.
- Braham, R.J., Harris, A.T. 2009. Review of Major Design and Scale-up Considerations for Solar Photocatalytic Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 8890–8905.
- Brant, J.B., Sulzman, E.W., Myrold, D.D. 2006. Microbial community utilization of added carbon substrates in response to long-term carbon input manipulation. *Soil Biol. Biochem.* 38, 2219–2232.
- Braslavsky, S.E., Houk, K.N., Werhoeven, J.W. 2005. Glossary of terms used in photochemistry. 3rd edition. International Pure and Applied Chemistry.
- Briceño, G., Palma, G., Durán, N. 2007. Influence of organic amendment on the biodegradation and movement of pesticides. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 37, 233-271.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319.

- Buchelli, T.D., S.R., Stephan, R., Heberle, S., Schwarzenbach, R.P., 1998. Occurrence and Behavior of Pesticides in Rainwater, Roof Runoff and Artificial Stormwater Infiltration. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3457-3464.
- Cabrera, A., Cox, L., Velarde, P., Koskinen, W.C., Cornejo, J. 2007. Fate of diuron and terbuthylazine in soils amended with two-phase olive oil mill waste. *J. Agric. Food Chem.* 55, 4828-4834.
- Cáceres, T., Megharaj, M., Naidu, R., 2008. Degradation of fenamiphos in soils collected from different geographical regions: The influence of soil properties and climatic conditions. *J. Environ. Sci. Health B* 43, 314-322.
- Calamari, D., Barg, U. 1993. *Hazard assessment of agricultural chemicals by simple simulation models*. En: Prevention of Water Pollution by Agriculture and Related Activities. Proceedings of the FAO Expert Consultation. p. 207-222.
- Campos, V.M., Merino, I., Casado, R., Pacios, L.F. Gómez, L. 2008. Review. Phytoremediation of organic pollutants. *Span. J. Agric. Res.* 6, 38-47.
- Castelo-Grande T., D. Barbosa D. 2003. Chemical Industry and Environment IV (Macias-Machin, A. y Umbria, J. eds., EMA, Universidad de Las Palmas de Gran Canarias, Spain).
- Castelo-Grande, T., Augusto, P.A., Monteiro, P., Estevez, A.M., Barbosa, D. 2010. Remediation of soils contaminated with pesticides: a review. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 90, 438-467.
- Celis, R., Barriuso, E., Houot, S. 1998. Effect of liquid sewage sludge addition on atrazine sorption and desorption by soil. *Chemosphere* 37, 1091-1107.
- CESRM, 2008. Investigación e Innovación Ambiental en la Región de Murcia. Ed.: Consejo Económico y social de la Región de Murcia, 127 p.
- Charnay, M., Tuis, S., Coquet, Y., Barriuso, E. 2005. Spatial variability in ¹⁴C-herbicide degradation in surface and subsurface soils. *Pest. Manag. Sci.* 61, 845-855.
- Cheng, H.M., Hwang, D.F. 1996. Photodegradation of benthocarb. *Chem Ecol.* 12, 91-101.

- Cohen, S.Z., Creeger, S.M., Carsel, R.F., Enfield, C.G. 1984. *Treatment and disposal of pesticide wastes*. En: Krugger RF, Seiber JN (eds.) ACS Symposium Series No.259, American Chemical Society, Washington DC.
- Comisión de las Comunidades Europeas. 2002. *Hacia una estrategia temática para la protección del suelo*. Comunicación de la Comisión al Consejo, el Parlamento Europeo, el Comité Económico y Social y el comité de las Regiones. Bruselas.
- Concawe, 1980. Sludge farming: a technique for the disposal of oily refinery wastes. CONCAWE, Brussels, Belgium.
- Conceicao, M., Mateus, D.A., Da Silva, A.M, Burrows, H.D. 2000. Kinetics of photodegradation of the fungicide fenarimol in natural waters and in various salt solutions: salinity effects and mechanistic considerations. *Water Res.* 34, 1119-1126.
- Cooper, K. 1991. *Effects of pesticides on wildlife*. En: Handbook of pesticide toxicology. Vol. I. General principles. Hayes Jr W. J. y Laws Jr E.R. Eds., Academic Press, Inc, New York, p. 463-496.
- Cornejo, J., Celis, R., Pavlovic, I., Ulibarri, M.A. 2008. Interactions of pesticides with clays and layered double hydroxides. *Clay Miner.* 43, 155-175.
- Costarramone, N., Tellier, S., Astruc, M., Grano, B., Lecomte, D. 1998. Application of an electrokinetic technique to the reclamation of fluoride polluted soils: Laboratory and pilot scale experiments. *Waste Manag. Res.* 16, 555-563.
- Cox, L., Celis, R., Hermosin, M. C., Becker, A., Cornejo, J. 1997. Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill wastewater. *Agric. Ecosyst. Environ.* 65, 151-161.
- Crespín, M.A., Gallego, M., Valcárcel, M. 2001. Study of the degradation of the herbicides 2,4-D and MCPA at different depths in contaminated agricultural soil. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4265-4270.
- Cunnighan, S.C. y Berti, W.R. 1993. Remediation of contaminated soils with green plants: an overview. *In vitro Cellular Dev. Biology* 29, 207-212.

- Dachille, F., Simons, P. Y., Roy, R. 1968. Pressure temperature studies of anatase, brookite, rutile and TiO₂-11. *Am. Mineral.* 53, 1929-1930.
- Davie-Martin., C.L., Hageman., K.J., Chin., Y.P. 2013. An improved screening tool for predicting volatilization of pesticides applied to soils. *Environ. Sci. Technol.* 47, 868-876.
- Delgado-Moreno, L., Peña, A. 2009. Compost and vermicompost of olive cake to bioremediate triazines-contaminated soil. *Sci. Total Environ.* 407, 1489-1495.
- Dibble; J.T., Bartha, R. 1979. Effect of environmental parameters on the biodegradation of oil sludge. *Appl. Environ. Microbiol.* 37, 729-739.
- DOCE. Diario Oficial de las Comunidades Europeas. 1998. Directiva 98/83/CE, del consejo, de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano.
- DOCE. Diario Oficial de las Comunidades Europeas. 2000. Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.
- DOCE. Diario Oficial de las Comunidades Europeas. 2000. Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.
- DOCE. Diario Oficial de las Comunidades Europeas. 2008. Directiva 2008/98/CE, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas.
- Dos Reis, R. R, Sampaio, S., De Melo, C., Borges, E. 2014. An alternative approach for the use of water solubility of nonionic pesticides in the modeling of the soil sorption coefficients. *Water Res.* 53, 151-159.
- Dulin, F.H., Rase, D.E. 1960. Phase equilibria in the system ZnO–TiO₂. *J. Am. Ceram. Soc.* 43, 125-131.

- Dungait, J.A.J., Kemmitt, S.J., Michallon, L., Guo, S., Wen, Q., Brookes, P.C., Evershed, R.P. 2011. Variable responses of the soil microbial biomass to trace concentrations of ^{13}C -labelled glucose, using ^{13}C -PLFA analysis. *Eur. J. Soil Sci.* 62, 117–126.
- Dureja, P., Chattopadhyay, S. 1995. Photodegradation of pyrethroid insecticide flucythrinate in water and on soil surface. *Toxicol. Environ. Chem.* 52, 97-102.
- El Arfaoui, A., Sayen, S., Paris, M., Keziou, A., Couderchet, M., Guillon, E. 2012. Is organic matter alone sufficient to predict isoproturon sorption in calcareous soils?. *Sci. Total Environ.* 432, 251-256.
- Everaert, K., Baeyens, J., Creemers, C. 2002. Proceedings of the 15th International Congress of Chemical and Process Engineering (The Czech Soc. of Chemical Engineering, Prague).
- Evgenidou, E., Konstantinou, I., Fytianos, K. Poullos, Albanis, T. 2007. Photocatalytic oxidation of methyl parathion over TiO_2 and ZnO suspensions. *Catal. Today* 124, 156-162.
- Eweis, J.B., Ergas, S.J., Chang, D.P., Schroeder, E.D. 1998. Bioremediation Principles. McGraw-Hill International Editions. 296 p.
- FAO. Food and Agriculture Organization, UN. 1990. Agua y desarrollo agrícola sostenible. Una estrategia para la aplicación del Plan de Acción de Mar del Plata para el decenio de 1990. FAO, Roma.
- FAO. Food and Agriculture Organization, UN. 1992. Related Activities. Actas de la Consulta de Expertos de la FAO, Santiago, Chile, 20-23/10/1992, WaterReport 1. FAO, Roma, p. 207-222.
- FAO. Food and Agriculture Organization, UN. 1997. Water resources of Near-East Region: a Review. FAO, Roma.
- Fenner, K., Canonica, S., Wackett, L.P., Elsner, M. 2013. Evaluating pesticide degradation in the environment: blind spots and emerging opportunities. *Science* 341, 752-758.

- Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, C.M., Flores, P. 2009. Multiresidue Analysis of Pesticides in Soil by High-Performance Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry. *J. AOAC Int.* 92, 1566-1575.
- Fenoll, J., Ruiz, E., Hellín, P., Lacasa, A., Flores, P. 2010a. Enhanced dissipation of oxyfluorfen, ethalfluralin, trifluralin, propyzamide, and pendimethalin in soil by solarization and biosolarization. *J. Agric. Food Chem.* 58, 2433-2438.
- Fenoll, J., Ruiz, E., Hellín, P., Navarro, S., Flores, P. 2010b. Solarization and biosolarization enhance fungicide disipation in the soil. *Chemosphere* 79, 216-220.
- Fenoll, J.; Ruiz, E.; Flores, P.; Vela, N.; Hellin, P.; Navarro, S. 2011a. Use of farming and agro-industrial wastes as versatile barriers in reducing pesticide leaching through soil columns. *J. Hazard. Mater.* 187, 206–212.
- 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.
- Fenoll, J., Ruiz, E., Flores, P., Hellín, P., Navarro, S. 2011c. Reduction of the movement and persistence of pesticides in soil through common agronomic practices. *Chemosphere* 85, 1375–1382.
- Fenoll, J., Hellin, P., Martinez, C.M., Flores, P., Navarro, S. 2012. Semiconductor oxides-sensitized photodegradation of fenamiphos in leaching water under natural sunlight. *Appl. Catal. B* 115-116, 31-37.
- Fenoll, J., Vela, N., Navarro, G., Pérez-Lucas, G., Navarro, S. 2014a. Assessment of agro-industrial and composted organic wastes for reducing the potential leaching of triazine herbicide residues through the soil. *Sci. Total Environ.* 493: 124-132.
- Fenoll, J., Garrido, I., Hellín, P., Flores, P., Vela, N., Navarro, S. 2014b. Use of different organic wastes in reducing the potential leaching of propanil, isoxaben, cadusafos and pencycuron through the soil. *J. Environ. Sci. Heal.* 49, 601-608.

- Fenoll, J., Hellín, P., Pilar Flores, P., Lacasa, A., Navarro, S. 2014c. Solarization and biosolarization using organic wastes for the bioremediation of soil polluted with terbuthylazine and linuron residues. *J. Environ. Manage.* 143, 106-112.
- Flores, P., Lacasa, A., Fernandez, P., Hellin, P., Fenoll, J. 2008. Impact of biofumigation with solarization on degradation of pesticides and heavy metal accumulation. *J. Environ. Sci. Health* 43, 513-518.
- FOCUS 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, 434 p.
- Frostedgård, A., Bååth, E., Tunlid, A. 1993. Shifts in the structure of soil microbial communities in limed forests as revealed by phospholipid fatty acid analysis. *Soil Biol. Biochem.* 25, 723–730.
- Gabrilescu, M., 2005. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. *Eng. Life. Sci.* 5, 497-526.
- Gambiel, A., Stapleton, J.J. 1993. Characterization of antifungal volatile compounds evolved from solarized soil amended with cabbage residues. *Phytopathology* 83, 899-905.
- Gamble, D. S. 2013. Discoveries Leading to Conventional Chemical Kinetics for Pesticides in Soils. *Adv. Agron.* 120, 381-419.
- Gámiz, B., Celis, R., Cox, L., Hermosín, M.C., Cornejo, J. 2012. Effect of olive-mill waste addition to soil on sorption, persistence, and mobility of herbicides used in Mediterranean olive groves. *Sci. Total Environ.* 429, 292-299.
- Gan, J., Yates, S.R., Papiernik, S., Crowley, D. 1998. Application of organic amendments to reduce volatile pesticide emissions from soil. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3094-3098.

- García, L., Bedos, C., Générumont, S., Benoit, P., Barriuso, E., Cellier, P. 2014. Modeling pesticide volatilization: testing the additional effect of gaseous adsorption on soil solid surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 48, 4991-4998.
- García-Ramírez, E. 2011. Películas delgadas de TiO₂ y ZnO y sus propiedades fotocatalíticas. Tesis de Máster. Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. Unidad de Azcapotzalco, México D.F.
- Giles, C.H., McEwan, J.H., Nakhwa, S.N., Smith, D. 1960. Studies in adsorption: XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in the diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of pesticides surface areas of soils. *J. Chem. Soc.* 3973-3993.
- Giráldez, J.V. 1998. *La erosión del suelo*. En: Agricultura sostenible. Agrofuturo, Life, Mundi-Prensa. Madrid, Spain, p. 101-117.
- Gleick, P.H. 1996. *Water resources*. En: Encyclopedia of Climate and Weather, (Ed. S.H. Schneider). Oxford University Press, New York, USA, p.817-823.
- Goldner, W. S., Sandler, D. P., Yu, F., Hoppin, J. A., Kamel, F., LeVan, T. D. 2010. Pesticide use and thyroid disease among women in the agricultural health study. *Am. J. Epidemiol.* 171, 455-464.
- Graham-Bryce, I.J. 1969. Diffusion of organophosphorus insecticides in soils. *J. Sci. Food Agric.* 20, 489-495.
- Green, M.B. 1984. Los Plaguicidas. ¿Beneficiosos o Perjudiciales? Academia (Ed.), León, España.
- Gregory, P.J., Nortcliff, S. (Eds.) 2013. Soil Conditions and Plant Growth. Wiley-Blackwell. Oxford, UK.
- Grenni, P., Rodríguez-Cruz, M.S., Herrero-Hernández, E., Marin-Benito, J.M., Sanchez-Martin, M.J., Caracciolo, A.B. 2012. Effects of wood amendments on the degradation of terbuthylazine and on soil microbial community activity in a clay loam soil. *Water Air Soil Pollut.* 223, 5401-5412.

- Guckert, J.B., Antworth, C.P., Nichols, P.D., White, D.C. 1985. Phospholipid, ester-linked fatty acids profiles as reproducible assays for changes in prokaryotic community structure of estuarine sediments. *FEMS Microb. Ecol.* 31, 147–158.
- Gustafson, D.I. 1989. Groundwater ubiquity score. A simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxicol. Chem.* 8, 339-357.
- Guzzella, L., Pozzoni, S., Rullo, S., Giuliano, G. 2001. *Mobility of herbicides used for weed control in maize in lysimeter experiments*. En: Pesticide behaviour in soils and water, Walker, A. (Ed.); Proc. Int. Conf. Brighton, UK.13-15 Nov. British Crop Protection Soc., Bracknell, UK. p 101-106.
- Haber, F., Weiss, J. 1934. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. Royal Society A* 134, 332-351.
- Haberhauer, G., Pfeiffer, L., Gerzabek, M.H. 2000. Influence of molecular structure on sorption of phenoxyalkanoic herbicides on soil and its particle size fractions. *J. Agric. Food Chem.* 48, 3722-3727.
- Hantush, M.M., Mariño, M.A., Islam, M.R. 2000. Models for leaching of pesticides in soils and groundwater. *J Hydrol.* 227, 66-83.
- Henriksen, T., Svensmark, B., Juhler, R.K. 2004. Degradation and sorption of metribuzin and primary metabolites in a sandy soil. *J. Environ. Qual.* 33, 619-627.
- Hermosín, M.C., Cornejo, J. 1994. *Role of soil clay fraction in pesticide adsorption. Defining a K_{clay}* . In: Environmental behaviour of pesticides and regulatory aspects. (Copin A., Housins G., Pussemier L., Salembier J.F., eds.). European Study Serv. Rixensart. Belgium, p. 206-207.
- Hermosín, M.C., Roldán, I., Cornejo, J. 1991. Adsorption-desorption of maleic hydrazide on mineral soil components. *J. Environ. Sci. Health B* 26, 165-183.
- Hernández, T., Garcia, E., García, C. 2015. A strategy for marginal semiarid degraded soil restoration: A sole addition of compost at a high rate. A five-year field experiment. *Soil Biol. Biochem.* 89, 61-71.

- Herrmann, J.M. 2005. Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. *Top. Catal.* 34, 49-65.
- Herrmann, J.M. 2005. Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. *Top. Catal.* 34, 49-65.
- Higgins, I.J., Burns, R.G. 1975. The chemistry and microbiology of pollution. Academic Press, NY, USA.
- Hoffman, M., Martin, S., Choi, W., Bahnemann, D. 1995. Environmental applications of semiconductor photo catalysis. *Chem. Rev.* 95, 69-96.
- Houot, S., Barriuso, E., Bergheaud, V. 1998. Modification to atrazine degradation pathways in a loamy soil after addition of organic amendments. *Soil Biol. Biochem.* 30, 2147–2157.
- Huang, C.P., Dong, C., Tang, Z. 1993. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Manag.* 13, 361-377.
- Huang, X., Lee, S. 2001. Effects of dissolved organic matter from animal waste effluent on chlorpyrifos sorption by soils. *J. Environ. Qual.* 30, 1258-1265.
- Hustert, K., Moza, P.N. 1997. Photochemical degradation of dicarboximide fungicides in the presence of soil constituents. *Chemosphere* 35, 33-37.
- Hutchinson, S.L., Banks, M.K., Schwab, A.P. 2001. Phytoremediation of aged petroleum sludge: effect of inorganic fertilizer. *J. Environ. Qual.* 30, 395-403.
- IGME, 2007. Protección del suelo y el desarrollo sostenible, Publicaciones del Instituto Geológico y Minero de España. Serie Medio Ambiente, nº6. Eds: Callaba, A., Iribarren, I., Fernández-Canteli, P. Ministerio de Educación y Ciencia. España, p. 91-100.
- Jacobsen, S., Carsten. H., Hjelmsø, H., Mathis, C. 2014. Agricultural soils, pesticides and microbial diversity. *Curr. Opin. Biotech.* 27, 15-20.

- Jager, T., Van der Wal, L., Fleuren, R.H., Barendregt, A., Hermens, J.L.M. 2005. Bioaccumulation of organic chemicals in contaminated soils: evaluation of bioassays with earthworms. *Environ. Sci. Technol.* 39, 293-298.
- Jain, P.K., Kumar, D., Kumar, A., Kaur, D. 2010. Structural, optical and dielectric properties of ZnTiO₃ ceramics, *Optoelectron. Adv. Mat.* 4, 299-304.
- Jiang, L., Ma, Li., Sui, Y., Han, S.Q., Yang, H. 2011. Mobilization and plant accumulation of prometryne in soil by two different sources of organic matter. *J. Environ. Monit.* 13, 1935-1943.
- Kachaiyaphum, P., Howteerakul, N., Sujirarat, D., Siri, S., Suwannapong, N. 2010. Serum cholinesterase levels of thai chilli-farm workers exposed to chemicals pesticides: prevalence estimates and associated factors. *J. Occup. Health* 52, 89-98.
- Karickhoff, S.W., Brown, D.S. 1978. Paraquat sorption as a function of particle size in natural sediments. *J. Environ. Qual.* 7, 246-252.
- Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A. 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* 13, 421-428.
- Katan, J. 2015. Soil solarization: the idea, the research and its development. *Phytoparasitica* 43, 1-4.
- Katan, J., DeVay, J. E. 1991. *Soil solarization: Historical perspectives, principles and uses*. In: Soil Solarization; Katan, J., DeVay, J. E., Eds.; CRC Press Inc.: Boca Raton, FL, p. 23-37.
- Katan, J., Greenberger, A., Alon, H., Grinstein, A. 1976. Solar heating by polyethylene mulching for the control of diseases caused by soilborne pathogens. *Phytopathology* 66, 683-688.
- Keinath, A.P. 1996. Soil amendment with cabbage residue and crop rotation to reduce gummy stem blight and increase growth and yield of watermelon. *Plant Disease* 80, 564-570.

- Khan, S.U. 1980. Pesticides in the Soil Environment. Elsevier Scientific Publishing Co. Amsterdam, The Netherlands.
- Kim, B.M., Park, J.S., Choi, J.H., Abd El-Aty, A.M., Na, T.W., Shim, J.H. 2012. Residual determination of clothianidin and its metabolites in three minor crops via tandem mass spectrometry. *Food Chem.* 131, 1546-1551.
- Kirkegaard, J.A., Gardner, P.A., Desmarchelier, J.M., Angus, J.F. 1993. *Biofumigation-using Brassica species to control pests and diseases in horticulture and agriculture*. In: Proceedings 9th Australian Research Assembly on Brassicas, 77-82.
- Kitsiou, V., Filippidis, N., Mantzavinos, D., Pouios, I. 2009. Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions. *Appl. Catal. B: Environ.* 86, 27-35.
- Kohne, J.M., Kohne, S., Simunek, J. 2009a. A review of model applications for structured soils: A) Water flow and tracer transport. *J. Contam. Hydrol.* 104, 4-35.
- Kohne, J.M., Kohne, S., Simunek, J. 2009b. A review of model applications for structured soils: B) Pesticide transport. *J. Contam. Hydrol.* 104, 36-60.
- Kolpin, D.W., Brbash, J.E., Gillion, R.J. 1998. Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the United States: initial results from National Water Quality Assessment Program. *Environ. Sci. Technol.* 32, 558-565.
- Kosmulki, M., 2011. The pH-dependent surface charging and points zero charge. *J. Colloid. Interface. Sci.* 353, 1-15.
- La Grega, M.D., Buckingham, P.L., Evans, J.C. 1996. Gestión de residuos tóxicos, McGraw Hill, Madrid.
- Laskowski, D., Goring, C., McCall, P., Swann, R. 1982. *Terrestrial environment*. In: Conway RA (ed) Environmental Risk Analysis for Chemicals, Van Nostrand Reinhold Co., New York, p. 198-240.

- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M. 1993. Photochemical processes for water-treatment. *Chem. Rev.* 93, 671-698.
- Levinson, H., Levinson, A. 1998. Control of stored food pests in the ancient Orient and classical antiquity. *J. Appl. Ent.* 122, 137-144.
- Lichtfouse, E., Navarrete, M., Debaeke, P., Souchere, V., Alberola, C., Menassieu, J. 2009. Agronomy for sustainable agriculture. *Agron. Sustain. Dev.* 29, 1-6.
- Lindahl, A., Bockstaller, C. 2012. An indicator of pesticide leaching risk to groundwater. *Ecol Ind.* 23, 95-108.
- Lobo, M.C., Sastre, I., Vicente, M.A. 2000. *Las enzimas como medida del impacto ambiental en los suelos*. En: C. García y M.T. Hernández (eds). Investigación y Perspectivas de la Enzimología de Suelos en España. CEBAS-CSIC, p. 297-352.
- Majewski, M.S. 1999. Micrometeorologic methods for measuring the post-application volatilization of pesticides. *Water Air Soil Pollut.* 115, 83-113.
- Majumdar, K., Singh, N. 2007. Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils. *Chemosphere* 66, 630–637.
- Malato, S., Fernández-Ibañez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W. 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today* 147, 1-59.
- Maldonado, M.I., Passarinho, P.C., Oller, I., Gernjak, W., Fernandez, P., Blanco, J., Malato, S. 2007. Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO₂ and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant. *J. Photochem. Photobiol. A* 185, 354-363.
- Matthiessen, J.N., Kirkegaard, J.A. 2006. Biofumigation and enhanced biodegradation: opportunity and challenge in soilborne pest and disease management. *Critical Reviews in Plant Sciences* 25, 235-265.
- McCall, P.J., Laskowski, R.L., Swann, R.L., Dishburger, H.J. 1981. *Measurement of sorption coefficients of organic chemicals and their use in environmental fate*

- analysis*. In: Test protocols for environmental fate and movement of toxicants. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C. USA.
- McCall, P.J., Swann, R.L., Laskowski, D.A. 1983. Fate of chemicals in the environment. American Chemical Society, Washington DC., USA.
- Meeks, Y., Dean, J. 1990. Evaluating groundwater vulnerability to pesticides. *J. Water Resour. Plann. Manage.* 116, 693-707.
- Mervosh, T.L., Sims, G.K., Stoller, E.W. 1995. Clomazone fate in soil as affected by microbial activity, temperature, and soil moisture. *J. Agric. Food Chem.* 43, 537-543.
- Mihopoulos, P.G., Suidan, M.T., Sayles, G.D., Kaskassian, S. 2002. Numerical modeling of oxygen exclusion experiments of anaerobic bioventing. *J. Contam. Hydrol.* 58, 209-220.
- Mnif, W., Hassine, A.L.H., Bouaziz, A., Bartegi, A., Thomas, O., Roig, B. 2011. Effect of Endocrine Disruptor Pesticides. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 8, 2265-2303.
- Mohammadi, M.R., Fray, D.J. 2010. Low temperature nanostructured zinc titanate by an aqueous particulate sol-gel route: Optimisation of heat treatment condition based on Zn:Ti molar ratio. *ECERS* 30, 947-961.
- Nam, P., Kapila, S., Liu, Q.H., Tumiatti, W., A. Porciani, A., Flanigan, V. 2001. Solvent extraction and tandem dechlorination for decontamination of soil. *Chemosphere* 43, 485-491.
- Nannipieri, P., Ceccanti, B., Grego, S. 1990. *Ecological significance of the biological activity in soil*. En: J.M. Bollag y G. Stotzky (Eds.), Soil Biochemistry, Vol 6. Marcel Dekker. New York, p. 293-355.
- Nannipieri, P., Pechozzini, F., Arcada, P.G., Pioranelli, C. 1979. Changes in amino acids, enzyme activities and biomass during soil microbial growth. *Soil Science* 127, 26-34.

- Navarro García, S., Barba, A., Cámara, M.A., Navarro, S. 1992. Persistencia de los plaguicidas en los suelos agrícolas. Procesos y factores condicionantes. Secretariado de publicaciones e intercambio científico. Universidad de Murcia. Spain.
- Navarro, G., Navarro, S. 2013. Química Agrícola. Tercera Edición. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid, España.
- Navarro, G., Vela, N., Navarro, G. 2007. Review. An overview on the environmental behaviour of pesticide residue in soils. *Span. J. Agric. Res.* 5, 357-375.
- Navarro, S., Barba, A. 1996. Comportamiento de los plaguicidas en el medio ambiente. Hojas Divulgadoras Núm 9/95 HD. Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación. Secretaría General Técnica. Madrid.
- Navarro, S., Bermejo, S., Vela, N., Hernández, J. 2009. Rate of loss of simazine, terbuthylazine, isoproturon and methabenzthiazuron during soil solarization. *J. Agric. Food Chem.* 57, 6375-6382.
- Navarro, S., Hernández-Bastida, J., Cazaña, G., Pérez-Lucas, G., Fenoll, J. 2012. Assessment of the leaching potential of 12 substituted phenylurea herbicides in two agricultural soils under laboratory conditions. *J. Agric. Food Chem.* 60, 5279–5286.
- Neumans, E., Clarke, E.D., Copin, R. 2000. A study of volatilization of pesticides from soil under laboratory conditions. *Meded. Fac. Landbouwk. Toegepaste Biol. Wet. (Univ. Gent)*. 65, 979-989.
- Nolan, N., Seery, M., Pillai, S. 2011 Crystallisation and Phase Transition Characteristics of Sol-Gel-Synthesized Zinc Titanates. *Chemistry of Mater.* 23, 1496–1504.
- Nzengung, V.A., Wang, C., Harvey, G. 1999. Plant-mediated transformation of perchlorate into chloride. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1470-1478.
- Olea, N., Fernández-Cabrera, M.F., Martín, P. 2001. Disruptores endocrinos. El caso particular de los xenobióticos estrogénicos. I: Estrógenos naturales. *Salud Ambient.* 1, 6-11.

- ONU. Organización de las Naciones Unidas. 1987. *Nuestro Futuro Común*. Informe de la Comisión Mundial sobre Medio Ambiente y Desarrollo. 318 p.
- Orlov, D.S., Sadovnikova, L.K. 2005. Soil organic matter and protective functions of humic substances in the biosphere. Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: From Theory to Practice. *NATO Science Series IV Earth and Environmental Sciences* 52, 37-52.
- Ortiz, I., Sanz, J., Dorado, M., Villar, S. 2007: Técnicas de recuperación de suelos contaminados. Universidad de Alcalá. Dirección General de Universidades e Investigación. 108 p.
- Özgür, Ü., Alivov, Y.I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M.A., Doğan, S. Avrutin, V. Cho, S.-J., Morkoc, H. 2005. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. *J. Appl. Phys.* 98, 041301-103.
- Pankhurst, C., Doube, B.M., Gupta, V.V.S.R. 1998. Biological Indicators of Soil Health. CAB International. Wallingford.
- Papiernik, S., Koskinen, W., Cox-Rice, P., Clay, S., Werdin-Pfisterer, N., Norberg, K. 2006. Sorption-desorption of imidacloprid and its metabolites in soil and vadose zone materials. *J. Agric. Food Chem.* 54, 8163-8170.
- Papiernik, S., Koskinen, W., Cox-Rice, P., Clay, S., Werdin-Pfisterer, N., Norberg, K. 2006. Sorption-desorption of imidacloprid and its metabolites in soil and vadose zone materials. *J. Agric. Food Chem.* 54, 8163-8170.
- Parr, J.F., Stewart, B.A. Hornick, S.B. y Singh, R.P. 1990. *Improving the sustainability of dryland farming systems: A global perspective*. En: Dryland Agriculture: Strategies for Sustainability. Advances in Soil Science. 13: 1-8. Springer-Verlag. New York.
- Pascual, J., Camassel, J., Mathieu, H. 1978. Piezo-spectroscopic investigation of nature of subsidiary valence band extrema in TiO₂. *Solid. State. Commun.* 28,239-241.
- Peral, J., Casado, J., Domenech, J. 1988. Light-induced oxidation of fenol over ZnO Powder. *J. Photoch. Photobio. A* 44, 209-217.

- Percherancier, J.P., Chapelon, R., Pouyet, B. 1995. Semiconductor-sensitized photodegradation of pesticides in water: the case of carbetamide. *J.Photochem. Photobiol.* 87, 261-266.
- Pignatello, J.J. 1992. Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen-peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 26, 944-951.
- Pignatello, J.J., Liu, D., Huston, P. 1999. Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1832-1839.
- Plaster, E.J. 2000. La Ciencia del Suelo y su Manejo. Editorial Paraninfo. Madrid, España.
- Porta, J., López-Acevedo, M., Roquero, C. 2003. Edafología para la agricultura y el medio ambiente. 3ª Edición. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid, 929 p.
- Pozan, G.S., Kambur, A. 2014. Significant enhancement of photocatalytic activity over bifunctional ZnO–TiO₂ catalysts for 4-chlorophenol degradation. *Chemosphere* 105, 152–159.
- Raghavan, R., Coles, E., Dietz, D. 1991. Cleaning excavated soil using extraction agents: a state-of-the-art review. *J. Hazard. Mater.* 26, 81-87.
- Rao, K.S. 1999. Results based on global experience of monitoring crop protection products in water. *Bras Toxicol.* 12, 63-73.
- Rao, P., Hornsby, A., Jessup, R. 1985. Indices for ranking the potential for pesticide contamination of groundwater. *Soil Crop. Sci. Soc. Fla. Proc.* 44, 1-8.
- Rathore, H.S., Nollet, L.M.L. (Eds). 2012. Pesticides: Evaluation of Environmental Pollution. CRC Press. Boca Raton, USA.
- Rattan, L. (Ed.). 2006. Encyclopedia of Soil Science, Volumen 2. CRC Press. Boca Raton, USA.

- Ray, S., Das, P., Banerjee, B., Bhaumik, A., Mukhopadhyay, C. 2015. Cubic perovskite ZnTiO₃ nanopowder as a recyclable heterogeneous catalyst for the synthesis of 1,6-naphthyridines in water. *ChemPlusChem* 80, 731-739.
- Reichenberger, S., Bach, M., Skitschak, A., Frede, H.G. 2007. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness. *Sci. Total Environ.* 384, 1-35.
- Remucal, C.K. 2014. The role of indirect photochemical degradation on the environmental fate of pesticides: a review. *Environ. Sci.* 16, 628-653.
- Rice, P.J., Anderson, T.A., Coats, J.R. 2002. Degradation and persistence of metolachlor in soil: effects of concentration, soil moisture, soil depth, and sterilization. *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 2640-2648.
- Rinnan, R., Bååth, E. 2009. Differential utilization of carbon substrates by bacteria and fungi in tundra soil. *Appl. Environ. Microb.* 75, 3611–3620.
- Roberts, T., Hutson, D. 1999. *Metabolic Pathways of Agrochemicals*. Part two, en: Roberts, T., Hutson, D. (Eds.), *Insecticides and Fungicides*. The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge CB4 0WF, UK.
- Rodríguez-Kábana, R. 1998. *Alternatives to MB soil fumigation*. En: A. Bello, J.A. González, M. Arias, R. Rodríguez-Kábana (Eds). *Alternatives to Methyl Bromide for the Southern European Countries*. DG XI EU, CSIC, Valencia, 17-34.
- Romero, E., Schmitt, P.H., Mansour, M. 1995. Photodegradation of pirimicarb in natural water and in different aqueous solutions under simulated sunlight conditions. *Fresenius Environ. Bull.* 4, 649-654.
- Ros, M., Hernández, M.T., García, C. 2003. Soil microbial activity after restoration of a semiarid soil by organic amendments. *Soil. Biol. Biochem.* 35, 463-469.
- Ros, M., Rodríguez, I., García, C., Hernández, M.T. 2014. Bacterial community in semiarid hydrocarbon contaminated soils treated by aeration and organic amendments. *Int. Biodeter. Biodegr.* 94, 200-206.

- Roskopf, E.N., Chellemi, D.O., Kokalis-Burelle, N., Church, G.T. 2005. Alternatives to methyl bromide: a Florida perspective. Online. APSnet feature, St. Paul, MN. <http://www.apsnet.org/online/feature/methylbromide/>.
- Ruppert, G., Bauer, R., Heisler, G. 1993. The Photo-Fenton reaction - an effective photochemical Waste-Water treatment process. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 73, 75-78.
- Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J.R., Cater, S.R. 1996. Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. *J. Adv. Oxid. Technol.* 1, 18-26.
- Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J.R., Cater, S.R. 1997. Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic pollutants in contaminated water. *Wat. Res.* 31, 787-798.
- Sakthivel S., Neppolian B., Arabindoo B., Palanichamy M., Murugesan V. 2000. TiO₂ catalyzed photodegradation of leather dye, acid green 16. *J. Sci. Ind. Res. (India)* 59, 556-562.
- Sakthivel, S. Neppolian, B. Shankar, M.V. Arabindoo, B. Palanichamy, M. Murugesan, V. 2003. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 77, 65-82.
- SANCO/12571/2013. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides>.
- Sauthier, G. 2012. Preparación y caracterización de capas delgadas y estructuras de óxido de titanio para aplicaciones fotocatalíticas activadas mediante radiación UV o visible. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona.
- Schroll, R., Dorfler, U., Sheunert, I. 1999. Volatilization and mineralization of ¹⁴C-labelled pesticides on lysimeter surfaces. *Chemosphere* 39, 595-602.
- Scopa, A., Candido, V., Dumontet, S., Pasquale, V., Miccolis, V. 2009. Repeated solarization and long-term effects on soil microbiological parameters and agronomic traits. *Crop Prot.* 28, 818-824.

- Scullion, J. 2006. Remediating polluted soils. *Naturwiss.* 93, 51-65.
- Sellers, K. 1999. Fundamentals of hazardous waste site remediation. Lewis Publishers. 326 p.
- Sharma, A.K., Zimmerman, W.T., Lowrie, C., Chapleo, S. 2014. Hydrolysis of chlorantraniliprole and cyantraniliprole in various pH buffer solutions. *J. Agric. Food Chem.* 62, 3531-3536.
- Smith, G.D., Fell, R., Phillips, T., Gerrard, C. 1993. Washing technology for the decontamination of soil and sediment. Geotechnical management of waste and contamination: Proceedings of the Conference, Sydney, 455 p.
- Somusandarán, R., Coats, S.R. (Eds.) 1991. Pesticide Transformation Products. Fate and Significance in the Environment. American Chem. Society, Washington, D.C., 305 p.
- Sopeña, F., Maqueda, C., Morillo, E. 2007. Norflurazon mobility, dissipation, activity, and persistence in a sandy soil as influenced by formulation. *J. Agric. Food Chem.* 55, 3561-3567.
- Spadotto, C. 2002. Screening method for assessing pesticide leaching potential. *Pesticidas: R. Ecotox Medio Ambiente.* 12, 69-78.
- Sparks, D.L., Corn, M. 1993. Handbook of Hazardous Materials (Academic Press, San Diego).
- Spliid, N.H., Helweg, A., Heinrichson, K. 2006. Leaching and degradation of 21 pesticides in a full-scale model biobed. *Chemosphere* 65, 2223-2232.
- Stapleton, J.J. 2000. Soil solarization in various agricultural production systems. *Crop Prot.* 19, 837-841.
- Tabatabai, M.A. 1984. *Soil Enzymes*. En: Methods of Soils Analysis, Part 2. Microbiological and Biochemical properties. En: Weaver, R.W., Angle, J.S., Bottomley, P.S. (eds). Soil Science Society of America, Madison, p 775-833.

- Tang, H., Berger, Schmid, P.E., Levy, F., Burri, G. 1993. Photoluminescence in TiO₂ anatase single-crystals. *Solid State Commun.* 87, 847-850.
- Tomlin CDS (Ed.) 2009. The Pesticide Manual, 15th ed. British Crop Protection Council: Surrey, United Kingdom.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). 1995. How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites. Office of Solid Waste and Emergency Response. EPA/510/B-95/007.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). 1998. Bioventing. Office of the Underground Storage Tank. EPA/510/B-95/007.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). 1998. Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes. EPA/625/R-98/004.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). 2001. Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report. 10th Edition. Office of Solid Waste and Emergency Response. <http://www.epa.gov/TIO>.
- U.S. EPA. 2014. Pesticides: Science and Policy. SCI-GROW Description. http://www.epa.gov/oppefed1/models/water/scigrow_description.htm.
- UNESCO. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. 2003. World Water Development Report. World Water Assessment Program, Roma.
- Valenzuela, M.A., Bosch, P., Jiménez-Becerrill, J., Quiroz, O., Páez, A.I. 2002. Preparation, characterization and photocatalytic activity of ZnO Fe₂O₃ and ZnFe₂O₄. *J. Photochem. Photobiol. A* 148, 177–182.
- Van Deuren, J., Wang, Z. y J. Ledbetter 1997. Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide. 3^a Ed. Technology Innovation Office, EPA. <http://www.epa.gov/tio/remed.htm>.
- Veith, G.D., Defoe, D.L., Bergsted, B.V. 1979. Measuring and estimating the bioconcentration factor of chemicals in fish. *J. Fish Res. Board Can.* 36, 1040-1048.

- Velarde, L., Cabrera, P., Hermosín, M.C. Cornejo, J. 2007. Dissolved organic carbon interactions with sorption and leaching of diuron in organic-amended soils. *Eur. J. Soil Sci.* 58, 714-721.
- Voice, T.C., Rice, C.P., Weber Jr, W.J., 1983. Effect of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 17, 513-518.
- Walling, C. 1975. Fentons reagent revisited. *Acc. Chem. Res.* 8, 125-131.
- Wauchope, R.D., Yeh, S., Linders, J., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B., Katayama, A., Kördel, W., Gerstl, Z., Lane, M., Unsworth, J.B. 2002. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest. Manag. Sci.* 58, 419-445.
- Williams, A., Hedlund, K. 2013. Indicators of soil ecosystem services in conventional and organic arable fields along a gradient of landscape heterogeneity in southern Sweden. *Appl. Soil Ecol.* 65, 1-7.
- Wolfe, N.L., Zeep, R.G. y Paris, D.F. 1978. Use of structure-reactivity relationships to estimate hydrolytic persistence of carbamate pesticides. *Water Res.* 12, 561-563.
- Worral, F., Fernández-Pérez, M., Johnson, A.C., Flores-Cesperedes, F., González-Pradas, E. 2001. Limitations on the role of incorporated organic matter in reducing pesticide leaching. *J. Contam. Hydrol.* 49, 241-262.
- Xu, M., Gao, Y., Moreno, E.M., Kunst, M., Muhler, M., Wang, Y., Idriss, H., Wöll C. 2011. Photocatalytic activity of bulk TiO₂ anatase and rutile single crystals using infrared absorption spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* 106, 138302.
- Yamaguchi, O., Morimi, M., Kawabata, H., Shimizu, K. 1987. Formation and transformation of ZnTiO₃. *J. Am. Ceram. Soc.* 70, C97-C98.
- Yamamuro, T., Ohta, H., Aoyama, M., Watanabe, D. 2014. Simultaneous determination of neonicotinoid insecticides in human serum and urine using diatomaceous earth-assisted extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. B* 969, 85-94.

- Yamazaki S., Matsunaga S., Hori K. 2001. Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets. *Water Research* 35, 1022-1028.
- Yu J., Neretnieks, I. 1997. Theoretical evaluation of a technique for electrokinetic decontamination of soils. *J. Cont. Hydrol.* 26, 291-299.
- Zabar, R., Komel, T., Fabjan, J., Kralj, M.B., Trebse, P. 2012. Photocatalytic degradation with immobilised TiO₂ of three selected neonicotinoid insecticides: Imidacloprid, thiamethoxam and clothianidin. *Chemosphere* 89, 293-301.
- Zeep, R.G., Cline, D.M. 1977. Rates of direct photolysis in aquatic environments. *Environ. Sci. Technol.* 11, 359-366.
- Zeltner, W.A., Hill, C.G Jr, Anderson, M.A. 1993. Supported titania for photodegradation. *Chemtech* 23, 21-28.
- Zobrist J., Muller, S.R., Ammann, A., Buchelli, T.D., Mottier, V., Ochs, M., Schoenenberger, R., Eugster, J., Boller, M. 2000. Quality of roof runoff for groundwater infiltration. *Water Res.* 34, 1455-1462.

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Ciclo hidrológico	6
Figura 1.2: Fuentes puntuales y difusas de contaminación del agua	11
Figura 1.3: Contaminación difusa de aguas continentales	14
Figura 1.4: Contaminación local y difusa del suelo	16
Figura 1.5: Representación esquemática de la dinámica de los plaguicidas en el suelo.....	21
Figura 1.6: Esquema del proceso de adsorción de los plaguicidas en el suelo	22
Figura 1.7: Curva típica de disipación de plaguicidas	27
Figura 1.8: Esquema del proceso de fotodescomposición	28
Figura 1.9: Fases cristalinas del TiO ₂	41
Figura 1.10: Estructuras cristalinas de ZnO: (a) sal de roca cúbica, (b) blenda de zinc cúbica y (c) wurzita hexagonal.....	42
Figura 1.11: Representación de una partícula de semiconductor expuesta a la luz.....	44
Figura 1.12: Esquema de la técnica de lavado del suelo <i>ex situ</i>	50
Figura 1.13: Esquema de la técnica de extracción con disolventes.....	51
Figura 1.14: Esquema de la técnica de aspersión de aire.....	52
Figura 1.15: Esquema de la técnica de solidificación/estabilización	53
Figura 1.16: Esquema de la técnica electro-cinética	54
Figura 1.17: Esquema del proceso de incineración	55
Figura 1.18: Esquema del proceso de desorción térmica.....	56
Figura 1.19: Esquema del proceso de vitrificación <i>ex situ</i>	57
Figura 1.20: Mecanismos implicados en el proceso de fitorremediación	59

Figura 1.21: Esquema de biorremediación de suelos mediante compostaje.....	61
Figura 1.22: Calentamiento del suelo durante la solarización del mismo	63
Figura 1.23: Detalle de aplicación de estiércol y parcela preparada para el tratamiento de biofumigación más solarización	65
Figura 3.1: Esquema del reactor fotoquímico empleado	87
Figura 4.1: Límites de cuantificación en agua ($\mu\text{g L}^{-1}$) y suelo ($\mu\text{g Kg}^{-1}$)	98
Figura 4.2: Recuperaciones obtenidas en agua y suelo	99
Figura 4.3: Cromatogramas total de iones (TIC) obtenidos a partir de una muestra de agua contaminada ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) A: ESI-positivo; B: ESI-negativo.....	100
Figura 4.4: Espectros de reflectancia difusa de los catalizadores empleados.....	103
Figura 4.5: Difractogramas de Rayos X de TiO_2 P25 Degussa (A), ZnO (B), ZnTiO_3 (C) y Zn_2TiO_4 (D).	105
Figura 4.6: Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de TiO_2 P25 Degussa (A), ZnO (B), ZnTiO_3 (C) y Zn_2TiO_4 (D).....	107
Figura 4.7: Espectros de dispersión de Rayos X de TiO_2 P25 Degussa (A), ZnO (B), ZnTiO_3 (C) y Zn_2TiO_4 (D).....	108
Figura 4.8: Optimización de la concentración del catalizador.....	110
Figura 4.9: Optimización de la concentración del oxidante	113
Figura 4.10: Optimización del valor de pH	114
Figura 4.11: Degradación de los plaguicidas estudiados mediante fotólisis y fotocatalisis en presencia y ausencia de oxidante durante el fotoperiodo	117-119
Figura 4.12: Concentración de Zn^{2+} en agua antes y después de ajustar el pH	121
Figura 4.13: Evolución de los productos de transformación de acetamiprid, imidacloprid y tiametoxam durante el periodo de iluminación.....	127
Figura 4.14: Evolución de los productos de transformación de espiroclufen, espiromesifen y espirotetramat	129

Figura 4.15: Evolución de des-iodo flubendiamida durante el fotoperíodo	130
Figura 4.16: Evolución de los productos de transformación de clorantraniliprol durante el tratamiento	132
Figura 4.17: Mecanismo propuesto para la degradación fotocatalítica de clorantraniliprol	135
Figura 4.18: Evolución del carbono orgánico disuelto (mg L ⁻¹) durante el fotoperíodo	137
Figura 4.19: Disipación de los plaguicidas estudiados durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización).	139-141
Figura 4.20: Horas acumuladas para las diferentes temperaturas alcanzadas en el suelo en cada tratamiento	145
Figura 4.21: Evolución de los productos de transformación de acetamiprid durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización)	146
Figura 4.22: Evolución de los productos de transformación de imidacloprid durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización)	147
Figura 4.23: Evolución de los productos de transformación de tiametoxam durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización)	148
Figura 4.24: Evolución de espiroclorfen-enol, espiromesifen.enol y espirotetramat-enol durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización)	149
Figura 4.25: Evolución de los productos de transformación de flubendiamida durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización)	151
Figura 4.26: Evolución del producto de transformación de clorantraniliprol durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización)	152
Figura 4.27: Evolución del carbono orgánico total durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización), con y sin plaguicidas	153

Figura 4.28: Evolución del carbono hidrosoluble durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización), con y sin plaguicidas	154
Figura 4.29: Evolución del Nitrógeno total durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización), con y sin plaguicidas	155
Figura 4.30: Evolución de la respiración basal durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización), con y sin plaguicidas	156
Figura 4.31: Evolución de la actividad β -glucosidasa durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización), con y sin plaguicidas.....	157
Figura 4.32: Evolución de la actividad fosfatasa durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización), con y sin plaguicidas.....	158
Figura 4.33: Evolución de la actividad ureasa durante los tratamientos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización), con y sin plaguicidas.....	159

ÍNDICE DE TABLAS

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1: Principales contaminantes de ecosistemas acuáticos.....	13
Tabla 1.2: Principales características físico-químicas de los plaguicidas influyentes en su comportamiento mediambiental	24
Tabla 1.3: Transformaciones bioquímicas más comunes en el suelo	30
Tabla 1.4: Resumen de los principales procesos avanzados de oxidación	36
Tabla 3.1: Propiedades físico-químicas de los compuestos estudiados	79
Tabla 3.2: Condiciones cromatográficas de análisis	83
Tabla 4.1: Condiciones analíticas para los plaguicidas estudiados	101
Tabla 4.2: Propiedades físico-químicas y energías de banda prohibida de los fotocatalizadores estudiados	102
Tabla 4.3: Parámetros cinéticos para acetamiprid, imidacloprid y tiametoxam con todos los sistemas de reacción fotocatalíticos	122
Tabla 4.4: Parámetros cinéticos para espirodiclofen, espiromesifen y espirotetramat con todos los sistemas de reacción fotocatalíticos.....	123
Tabla 4.5: Parámetros cinéticos para clorantraniliprol y flubendiamida con todos los sistemas de reacción fotocatalíticos.	124
Tabla 4.6: Condiciones analíticas de los principales productos de transformación de los insecticidas estudiados	126
Tabla 4.7: Parámetros cinéticos de los insecticidas estudiados para los procesos sin desinfección (control) y con desinfección (solarización)	143
Tabla 4.8: Composición de la biomasa microbiana.....	160