



Universidad de Jaén

Escuela Politécnica Superior de Linares

Trabajo Fin de Grado

***Fotodescomposición de Flonicamida,
Quinoxifen y Ciproconazol en aguas
mediante fotocatalisis solar a escala
de planta piloto.***

Alumna: Carmen Sánchez López

Tutora: Dña. María Teresa Cotes Palomino.

Director: D. José Fenoll Serrano.

Dpto.: Dpto. de Ingeniería Química, Ambiental y de los
Materiales

Dpto.: Instituto Murciano de Investigación y
Desarrollo Agroalimentario (IMIDA)

Junio, 2018



Universidad de Jaén
Escuela Politécnica Superior de Linares

Trabajo Fin de Grado

***Fotodescomposición de Flonicamida,
Quinoxifen y Ciproconazol en aguas
mediante fotocátalisis solar a escala de
planta piloto.***

Alumna: Carmen Sánchez López

Tutora: Dña. María Teresa Cotes Palomino.

Jaén a 19 de Junio de 2018

Una firma manuscrita en azul que parece decir "Carmen Sánchez López".

Dra. María Teresa Cotes Palomino

Carmen Sánchez López

ÍNDICE

ABSTRACT	5
RESUMEN.....	6
1 OBJETIVOS DEL PROYECTO.....	7
2 INTRODUCCIÓN.....	8
2.1 Producción de alimentos y consumo de agua	8
2.2 Contaminación de aguas	10
2.3 Plaguicidas	12
2.3.1 Clasificación de los plaguicidas	15
2.4 Plaguicidas estudiados.	18
2.4.1 Flonicamida	20
2.4.2 Ciproconazol	20
2.4.3 Quinoxifen	21
2.5 Sistemas de descontaminación de aguas	21
2.5.1 Ultrafiltración	22
2.5.2 Adsorción	23
2.5.3 Bioreactores de membrana (MBR)	24
2.5.4 Oxidación tradicional	25
2.5.5 Procesos de oxidación avanzada (PAOs)	26
2.5.6 Fotocatálisis heterogénea	27
3 JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO.....	33
4 MATERIALES Y MÉTODOS.....	34
4.1 Resumen de los experimentos	34
4.1.1 Optimización de la concentración de catalizador	34
4.1.2 Optimización de la concentración de oxidante	35
4.1.3 Degradación de contaminantes en planta piloto	36
4.2 Plaguicidas utilizados	37
4.3 Ingredientes activos, catalizadores y reactivos utilizados	37
4.4 Determinaciones analíticas	38

4.4.1	Toma de muestras de agua	38
4.4.2	Extracción de los plaguicidas del agua para su análisis cromatográfico	38
4.4.3	Análisis cromatográfico	38
4.5	Ensayo experimental de fotodegradación en agua a escala de laboratorio.	39
4.6	Desarrollo experimental en planta piloto	40
4.6.1	Funcionamiento de la planta	41
4.6.2	Pruebas realizadas	42
4.6.3	Modelo cinético de la reacción de degradación	43
4.7	Determinación del carbono orgánico disuelto en (COD)	44
4.8	Determinación de Titanio en agua	45
4.9	Análisis estadístico	45
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
5.1	Determinación analítica de los compuestos estudiados	45
5.2	Descontaminación de aguas mediante fotocátalisis heterogénea	48
5.2.1	Optimización del proceso	48
5.2.2	Cinética de desaparición de los plaguicidas en planta	52
6	CONCLUSIONES	58
7	BIBLIOGRAFÍA.....	59

ABSTRACT

This end-of-degree work report presents the results of a research work that aims to study the elimination of a selection of three pesticides by heterogeneous photocatalysis. The experimental work has been developed at the University of Murcia, the IMIDA and a pilot plant at Torre Pacheco (Murcia).

The writing of the work has been directed by D^a María Teresa Cotes Palomino Professor of the University of Jaen and D. José Fenoll Serrano Researcher of the IMIDA. The pesticides have been chosen for their relevance in the sector; flonicamide, ciproconazol and quinoxifen.

Flonicamide is the standard product for treating citrus aphids. Ciproconazol is a broad-spectrum fungicide used as a basic treatment in fruit trees, cereals and vegetables. Quinoxifen is another fungicide that is used in most vineyards to protect them from a fungus that affects the fruit.

These compounds are commonly used in agriculture and are usually not monitored although they are contaminants present in the water that cause negative effects in the environment and in humans.

All three compounds have been degraded by means of heterogeneous photocatalysis, an advanced oxidation process (AOP). The method consists of the mineralization of organic compounds by means of hydroxyl radicals, these radicals are produced by the interaction of water with ultraviolet radiation and thanks to a catalyst dissolved in solid phase.

Titanium dioxide has been used as a catalyst and sodium peroxodisulfate as an oxidant to increase the yield of the reaction.

The experimental development was carried out according to the following phases;

- 1) Calibration of the measuring equipment to detect polluting pesticides in water (liquid chromatography associated with a mass spectrometer)
- 2) Optimization of the concentration of titanium dioxide for the photocatalytic process in a laboratory photoreactor.
- 3) Optimization of the concentration of sodium peroxydisulphate for the photocatalytic process in a laboratory photoreactor.
- 4) Photodegradation of the pollutants in a pilot plant scale during the summer (maximum ultraviolet radiation).
- 5) Photodegradation of the pollutants in a pilot plant scale during the winter (minimum ultraviolet radiation).
- 6) Analysis and study of results.

RESUMEN

La presente memoria de Trabajo de Fin de Grado expone los resultados de un trabajo de investigación que tiene como objetivo el estudio de la eliminación de una selección de tres plaguicidas mediante fotocátalisis heterogénea.

El trabajo experimental se ha desarrollado en la Universidad de Murcia, en el Instituto Murciano de Investigación y Desarrollo Agrario y Alimentario (IMIDA), concretamente en su planta piloto de Torre Pacheco (Murcia).

La redacción del trabajo ha sido dirigida por D^a. M^a Teresa Cotes Palomino Profesora Titular de la Universidad de Jaén y D. José Fenoll Serrano del Departamento de Calidad y Garantía Alimentaria del Instituto Murciano de Investigación y Desarrollo Agrario y Alimentario (IMIDA).

Los plaguicidas han sido elegidos por su relevancia en el sector; Flonicamida, Ciproconazol y Quinoxifen.

La Flonicamida es el producto estándar para tratarlos pulgones de los cítricos. El Cipriconaxol es un fungicida de amplio espectro utilizado como tratamiento básico en frutales, cereales y hortalizas. El Quinoxifen es otro fungicida que se emplea en la mayoría de plantaciones de vid para protegerlas de un hongo que afecta al fruto.

Estos compuestos son utilizados habitualmente en la agricultura y normalmente no se monitorizan aunque son unos contaminantes presentes en el agua que causan efectos negativos en el medio ambiente y en los seres humanos.

Los tres compuestos se han degradado por medio de fotocátalisis heterogénea, un proceso avanzado de oxidación (PAO). El método consiste en la mineralización de compuestos orgánicos por medio de radicales hidroxilo, estos radicales se producen por la interacción del agua con radiación ultravioleta, gracias a un catalizador disuelto en fase sólida.

En el proceso se han empleado dióxido de titanio como catalizador y peroxodisulfato de sodio como agente oxidante para aumentar el rendimiento de la reacción.

El desarrollo experimental se realizó según las siguientes fases;

- 1) Calibración del equipo de medida para detectar los plaguicidas contaminantes en agua (cromatografía líquida asociada a un espectrómetro de masas).
- 2) Optimización de la concentración de dióxido de titanio para el proceso fotocatalítico en un fotoreactor a escala de laboratorio.
- 3) Optimización de la concentración de peroxodisulfato de sodio para el proceso fotocatalítico en un fotoreactor a escala de laboratorio.

- 4) Fotodegradación de los contaminantes a escala de planta piloto durante el verano (máxima radiación ultravioleta).
- 5) Fotodegradación de los contaminantes a escala de planta piloto durante el invierno (mínima radiación ultravioleta).
- 6) Análisis y estudio de resultados.

1 OBJETIVOS DEL PROYECTO

Para este Trabajo fin de Grado se han empleado tecnologías basadas en procesos avanzados de oxidación. En concreto proponemos la utilización de procesos de fotocátalisis heterogénea con óxido de titanio para eliminar, en la medida de lo posible, la presencia de tres plaguicidas en agua en zonas eminentemente agrícolas y con un elevado índice de insolación.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, 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 fiable, para la determinación de concentraciones residuales de flonicamida, ciproconazol y quinoxifen en agua.
- Optimización del proceso de fotocátalisis heterogénea mediante el empleo de un material semiconductor (TiO_2) en presencia de un oxidante ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) y usando un fotoreactor para la eliminación de sus residuos en agua.
- Aplicación del proceso fotocatalítico en una planta piloto situada en Torre Pacheco (Murcia), con luz natural, para descontaminar estos plaguicidas en aguas.

2 INTRODUCCIÓN

2.1 Producción de alimentos y consumo de agua

Uno de los grandes problemas a los que se enfrenta la especie humana en los próximos años es la superpoblación del planeta. Un reto prioritario para todas las naciones será proporcionar los recursos básicos a sus ciudadanos; energía, alimentos y agua.

No se trata de una situación teórica, ni de una previsión a cien años vista, sino de un hecho aceptado por la comunidad internacional al que debemos hacer frente desde un punto de vista global. Y como tal se expresó en 2012 en el Fórum Económico Mundial del Fondo de Población de las Naciones Unidas (UNFPA).

"Reafirmamos el compromiso global con la reducción de la pobreza y la sostenibilidad, y enfatizamos que no lograremos estos objetivos sin abordar el nexo entre el agua, los alimentos, la energía y la dinámica de la población; los gobiernos, el sector privado y la sociedad civil deben tener en cuenta la dinámica de la población"

Las previsiones actuales de la ONU, en un escenario con una tasa de natalidad moderada, son de unos nueve mil millones de personas para dentro de treinta años. Según se muestra en la Figura 1.

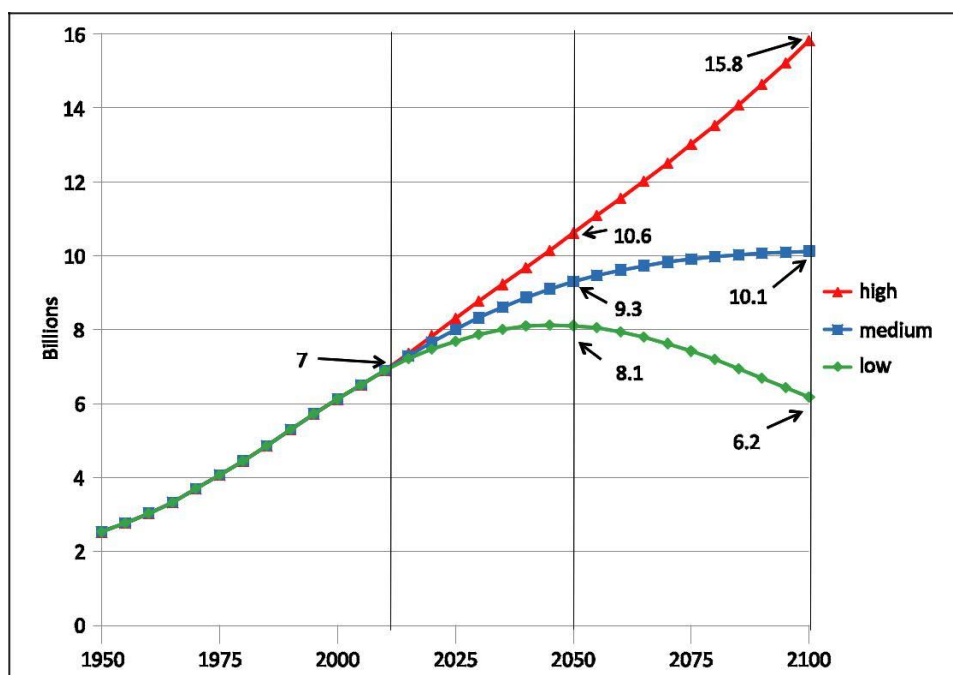


Figura 1: Progresión población mundial. Fuente: United Nations Department of Economic and Social Affairs (2011).[\[1\]](#)

Este aumento demográfico conlleva la necesidad de producir alimentos suficientes para alimentar a la humanidad. Pero para calcular esa producción de alimentos, además del aumento de población, hemos de tener en cuenta el incremento de calorías consumidas por persona previsto por la FAO (Tabla 1).

Tabla 1: Previsión de consumo de calorías. Fuente FAO (2002) *Agricultura mundial: hacia los años 2015/2030*. [2]

Consumo de calorías (kcal/cápita/día)	1961-63	1979-81	1997-99	2015	2030
Mundo	2 283	2 552	2 803	2 940	3 050
Países en desarrollo	1 960	2 312	2 681	2 850	2 980
Países industriales	2 891	3 135	3 380	3 440	3 500
Países en transición	3 154	3 389	2 906	3 060	3 180

Cruzando los datos de población con el consumo de calorías y las tendencias en la producción de alimentos se llega a la siguiente conclusión: La producción de alimentos seguirá aumentando, pero se prevé la disminución del índice de aumento de 2,2 por ciento anual en los tres últimos decenios a un 1,5 por ciento anual en el período que va hasta el 2030. Pese a todo, seguirá superando el crecimiento demográfico [2].

Sin embargo, el aumento de la natalidad se aproxima rápidamente al incremento de producción de alimentos. En el periodo 2015-2030 el aumento de natalidad será de un 1,17 % [3] y el incremento de producción de alimentos de un 1,5 %. Si la tendencia se mantiene no seremos capaces de producir los alimentos que necesita la población mundial.

La Tierra, con sus diversas y abundantes formas de vida, que incluyen a más de 6.000 millones de seres humanos, se enfrenta en este comienzo del siglo veintiuno con una grave crisis del agua. Todas las señales parecen indicar que la crisis está empeorando y que continuará haciéndolo, a no ser que se emprenda una acción correctiva [4].

El agua es esencial para la vida. Los ecosistemas, la sociedad y la economía necesitan del agua. Las fuentes de agua dulce son especialmente importantes,

proporcionando una gama única y diversa de servicios de los que la sociedad humana depende [5]. Por ello, es necesario vigilar y cuidar la calidad de las aguas.

El aumento demográfico, el incremento de la producción de alimentos y el cambio climático están provocando una escasez de agua a nivel mundial. Las proyecciones para los países en desarrollo implican un incremento del 14 por ciento de la extracción de agua para regadío para 2030. Uno de cada cinco países en desarrollo padecerá escasez de agua [2].

La ONU ha definido una estrategia a nivel mundial para tratar este problema y uno de sus objetivos es, de aquí a 2030, mejorar la calidad del agua reduciendo la contaminación, eliminando el vertido y minimizando la emisión de productos químicos y materiales peligrosos, reduciendo a la mitad el porcentaje de aguas residuales sin tratar y aumentando considerablemente el reciclado y la reutilización sin riesgos a nivel mundial [6].

2.2 Contaminación de aguas

Grandes cantidades de contaminantes, procedentes de efluentes de aguas residuales de origen urbano e industrial, de escorrentías y lixiviación de vertederos mal aislados e incontrolados y todos los tipos de prácticas agrícolas y modos de utilización de la tierra, son incorporados al medio ambiente provocando graves problemas de contaminación y efectos indeseables sobre los ecosistemas y la salud humana [7].

Los principales contaminantes presentes en el medio acuático se exponen en la Tabla 2.

La ONU tiene como objetivo reducir en un cincuenta por ciento el volumen de aguas residuales sin tratar, de aquí a 2030. Depurar la contaminación tradicional de las aguas residuales urbanas o industriales es un proceso conocido y con pocos retos técnicos.

En función del tipo de contaminante se utiliza un método específico para eliminarlo según la Tabla 3.

Tabla 2: Principales contaminantes de ecosistemas acuáticos. Elaboración propia.

TIPOS DE CONTAMINANTES	EJEMPLOS
Sustancias químicas inorgánicas	Sales, ácidos y materiales tóxicos. A concentraciones altas pueden provocar toxicidad en los seres vivos.
Desechos orgánicos	Conjunto de residuos orgánicos. Su presencia origina una proliferación de bacterias que agotan el oxígeno e impiden la vida en la zona.
Nutrientes vegetales inorgánicos	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.
Microorganismos patógenos	Virus, bacterias, protozoos y otros organismos transmisores de enfermedades como tifus, hepatitis, gastroenteritis, cólera, etc.
Contaminantes térmicos	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.
Compuestos orgánicos	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.
Sedimentos y materiales suspendidos	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.
Sustancias radiactivas	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.

Tabla 3: Tratamientos tradicionales de aguas residuales. Fuente: Ingeniería de aguas residuales, Volumen 1, 3ra Edición - METCALF & EDDY [8].

	Pretratamiento	Tratamiento Primario	Tratamiento Secundario	Tratamiento Terciario
Contaminantes que elimina	Objetos gruesos arenas y grasas	Flotantes y sedimentables	Materia orgánica disuelta o coloidal	Sólidos en suspensión, materia orgánica residual, nutrientes y patógenos
Operaciones básicas	Desbaste Tamizado Desarenado Desengrasado	Decantación Coagulación Floculación	Degradación bacteriana Decantación secundaria	Floculación Filtración Desinfección Eliminación de N y P Desinfección
Tipos de procesos	Físicos	Físicos y Químicos	Biológicos	Físicos, Químicos y Biológicos

El tratamiento primario contempla el uso de operaciones físicas tales como la sedimentación y el desbaste para la eliminación de los sólidos sedimentables y flotantes presentes en el agua residual.

En el tratamiento secundario son procesos biológicos y químicos los que se emplean para eliminar la mayor parte de la materia orgánica.

En el tratamiento terciario se emplean combinaciones adicionales de los procesos y operaciones unitarias con el fin de eliminar otros componentes, tales como el nitrógeno y el fósforo [8].

Sin embargo, estos métodos son ineficaces para tratar aguas contaminadas con contaminantes emergentes como los plaguicidas.

2.3 Plaguicidas

El desarrollo tecnológico ha producido una gran cantidad de compuestos químicos sintéticos, lo que ha generado un incremento en el número de contaminantes que son considerados una amenaza para el medio ambiente y los organismos. Dentro de esos compuestos se encuentran los plaguicidas.

La FAO los define como *“cualquier sustancia destinada a prevenir, destruir, atraer, repeler o combatir cualquier plaga, incluidas las especies indeseadas de plantas o animales, durante la producción, almacenamiento, transporte, distribución y elaboración de alimentos”* [9].

Los plaguicidas son uno de los contaminantes emergentes que más afectan al medio ambiente, tanto por su volumen de producción como por su efecto en el ecosistema y en los seres vivos.

Hay pruebas abrumadoras de que el uso agrícola de los plaguicidas tiene importantes efectos en la calidad del agua y provoca serias consecuencias ambientales [10].

Por lo tanto, estos contaminantes están sujetos a numerosas legislaciones por parte de la FAO (de carácter voluntario), Comunidad Económica Europea y España, tal y como se describe en la Tabla 4.

Tabla 4: Legislación de protección de aguas.

Legislación	Objetivo
2000/60/CE [11]	Establecer las directrices para la protección de las aguas superficiales continentales y subterráneas, para prevenir o reducir su contaminación, promover su uso sostenible, proteger el Medio Ambiente, mejorar el estado de los ecosistemas acuáticos y atenuar los efectos de las inundaciones y las sequías.
2013/39/UE [12]	Modifica la directiva 2008/105/CE estableciendo nuevas normas de calidad ambiental para las sustancias prioritarias y para otros contaminantes.
2014/80/UE [13]	Modifica la directiva 2006/118/CE para la protección de aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro
RD 1120/2012 [14]	Criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano
RD 817/2015 [15]	Establecer las normas de calidad ambiental para las sustancias prioritarias y para otros contaminantes en aguas superficiales
RD 1075/2015 [16]	Establecer criterios y medidas específicos para prevenir y controlar la contaminación de las aguas subterráneas

En esta legislación se limita de manera muy restrictiva la concentración máxima de estos compuestos en aguas subterráneas y de consumo humano. Los límites se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5: Límites de concentración de plaguicidas en agua potable. [14]

Concentración Máxima Admisible ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	
Compuesto individual	Suma de todos los plaguicidas
0.1	0.5

Las medidas legislativas destinadas a limitar y regular el uso de estos productos tienen un éxito desigual. En general, los países desarrollados disminuyen su producción pero aumenta en los que están en vías de expansión según puede apreciarse en la Tabla 6 derivada a partir de datos de la FAO.

Tabla 6: Uso de plaguicidas en el mundo. Fuente: Base de datos de la FAO [17].

Uso de plaguicidas (Tn)			
País	2000	2015	Variación
China	1.279.345	1.763.000	37.8 %
Camerún	545	11.011	1920.4 %
Chile	17.885	44.378	148.1 %
Francia	97.878	63.817	-34.8 %
Dinamarca	3.178	2.594	-18.4 %
Estados Unidos	430.005	407.709	-5.2 %
España	34.597	59.018	70.6 %

En el caso de nuestro país el uso de plaguicidas, insecticidas y herbicidas ha aumentado de 34.597.000 Tn en el año 2000 a 59.018.000 Tn en el 2015 que corresponde a un incremento medio anual del 4,7% según se aprecia en la Figura 2.

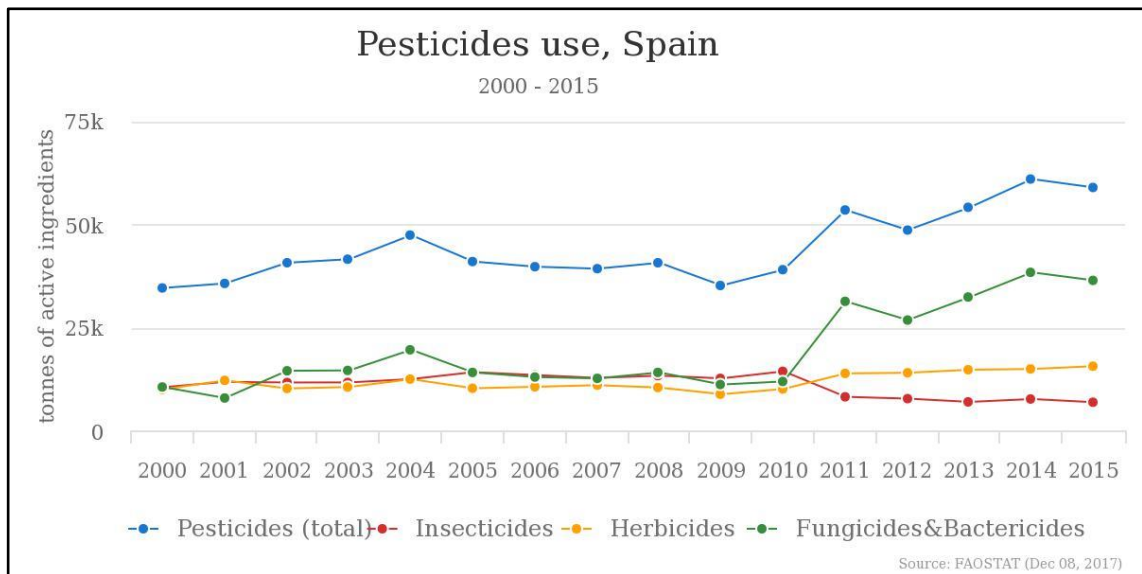


Figura 2: Uso de plaguicidas en España. Fuente: Base de datos de la FAO [17].

2.3.1 Clasificación de los plaguicidas

Habitualmente los plaguicidas se clasifican según dos criterios; función y principio químico activo.

Dependiendo de su uso se pueden clasificar en;

- BIOCIDAS, se utilizan contra microorganismos.
- FUNGICIDAS, ataca a los hongos.
- HERBICIDAS, para las malas hierbas.
- INSECTICIDAS, contra los insectos.
- MOLUSQUICIDAS, para caracoles y babosas
- RODENTICIDAS (raticidas), contra roedores.

Perteneciendo a diferentes familias, entre las cuales podemos destacar las siguientes:

- ORGANOCLORADOS;

Se comenzaron a producir tras la Segunda Guerra Mundial y se utilizaron masivamente hasta que se prohibieron en 1972 por la Agencia de Protección Ambiental de los EEUU (EPA, 1975) [18].

Su principal problema es que el principio activo se acumula en la cadena trófica, pudiendo alcanzar niveles cancerígenos y teratógenos en los humanos [19]. Además, sus compuestos tardan años en degradarse en condiciones naturales. El mejor ejemplo de plaguicida organoclorado es el DDT.

La mayor parte de los compuestos organoclorados tienen una toxicidad aguda relativamente baja (exceptuando aldrín y endrín). El peligro de estas sustancias proviene de su capacidad de acumulación en los tejidos grasos, incluyendo la leche materna [20].

En varios estudios epidemiológicos de grupos ocupacionalmente expuestos a estos insecticidas se ha observado un exceso de casos de cáncer del pulmón [21].

Afortunadamente, la mayor parte de las primeras formulaciones de estos se prohibieron paulatinamente a partir de los años 70 [22].

- ORGANOFOSFORADOS:

La mitad de la producción mundial de plaguicidas utilizan este principio activo [23]. Se utilizan habitualmente como insecticidas, actuando como un agente nervioso que inhibe las enzimas neuromusculares en insectos, animales y en humanos [24].

Son ésteres derivados del ácido fosfórico, extremadamente tóxicos aún en cantidades muy pequeñas. La OMS, la PAN (Pesticide Action Network) y numerosas organizaciones de protección del medio ambiente han propuesto la prohibición mundial de estos productos.

Los plaguicidas organofosforados se desarrollaron para sustituir a los organoclorados debido a su capacidad para acumularse en los tejidos grasos. Estos plaguicidas se descomponen con mayor facilidad que los organoclorados, y además no se acumulan en el organismo [20].

Sin embargo, sus principios activos son muchos más tóxicos y su toxicidad aguda es mucho más alta. El cuadro clínico derivado de la intoxicación aguda por organofosforados ocasiona un cuadro de tipo muscarínico, con salivación, excitabilidad del sistema nervioso central, miosis, alteraciones urinarias, diarrea, diaforesis y lagrimeo. Pueden inducir bradicardia aguda y ocasionar vértigo y síncope [25].

- CARBAMATOS:

Son compuestos orgánicos sintéticos derivados del ácido carbámico (NH_2COOH). Su efecto es similar al de los organofosforados, actuando como agentes nerviosos que inhiben el funcionamiento de la enzima acetilcolinesterasa de forma reversible [26].

La toxicidad de estos compuestos depende del plaguicida en concreto de que se trate. En general, son productos de peligrosidad alta a media para los humanos.

Los carbamatos son los insecticidas que se emplean habitualmente para uso doméstico. Son relativamente inestables y no persisten por largo tiempo en el ambiente [25].

Los síntomas de intoxicación son los mismos que los producidos por los compuestos organofosforados. Sin embargo, en este caso la acción es reversible y la enzima se regenera [27].

- PIRETROIDES:

Los piretroides son compuestos orgánicos sintéticos basados en la piretrina que se encuentra en estado natural en los crisantemos. Estos compuestos son la base de la mayor parte de los insecticidas domésticos [22].

Los piretroides se comportan como excitotóxicos en los axones de las neuronas. Cuando actúan, mantienen abiertos los canales de los axones y paralizan cualquier actividad del cerebro [28].

Son tóxicos para invertebrados y organismos acuáticos, incluidos los peces a concentraciones tan bajas como 4 partes por trillón [29].

Se han desarrollado más de un millar de principios activos basados en esta molécula.

- NEONICOTINOIDES:

Estos plaguicidas son compuestos orgánicos sintéticos basados en la nicotina que fueron desarrollados en los años 90 por la empresa Bayer [30].

Son muy utilizados en la agricultura, especialmente el imidacloprid que es el principio activo más utilizado en el mundo [31].

Los neonicotinoides actúan saturando los receptores nicotínicos de las células del sistema nervioso central de los insectos. Esto produce la parálisis y la muerte del animal [32].

2.3.1.1 Efectos de los plaguicidas en el ser humano y en el medio ambiente

Los plaguicidas son sustancias sintéticas diseñadas para acabar con plagas de insectos, microorganismos y malas hierbas imprescindibles para mantener la productividad de la agricultura moderna.

Sin embargo, si tenemos en cuenta los millones de kilogramos de ingredientes activos que anualmente son usados, su toxicidad aguda, subaguda y a largo plazo, la forma como se producen, transportan, almacenan y aplican, estas sustancias se han convertido en un gran problema de salud pública [33].

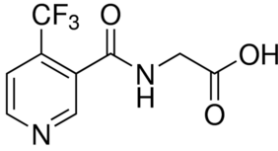
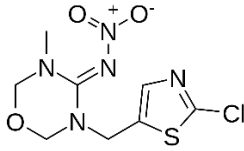
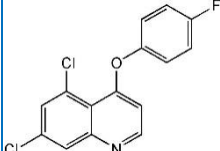
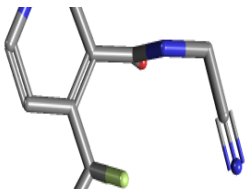
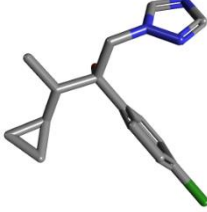
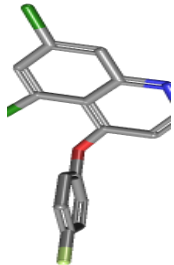
Así, según la Organización Internacional de las Uniones de Consumidores, cada 4 horas muere un trabajador agrícola en los países en desarrollo de intoxicación por plaguicidas, lo que equivale a más de 10.000 defunciones al año, y otros 375.000 se intoxican con estos productos (FAO, 1986) [34].

Los plaguicidas pueden ocasionar graves problemas de contaminación debido a diferentes factores, entre los que cabe destacar: características físico-químicas del compuesto, tipo de formulación, dosis y modo de aplicación, condiciones climáticas, permanencia, acumulación y movilidad en el agua, el suelo y el aire, 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 bio-magnificación, pudiendo provocar trastornos toxicológicos en los seres vivos sobre los que incide.

2.4 Plaguicidas estudiados.

En este apartado se describen la naturaleza, uso y modo de acción de los tres plaguicidas seleccionados para este estudio, cuyas principales propiedades físico-químicas se muestran en la Tabla 7 [35].

Tabla 7: Principales propiedades físico-químicas de los compuestos estudiados.

Ingrediente activo	Flonicamida	Ciproconazol	Quinoxifen
Estructura química 2D			
Estructura química 3D			
Fórmula molecular	$C_9H_6F_3N_3O$	$C_{15}H_{18}ClN_3O$	$C_{15}H_8Cl_2FNO$
Formulación Comercial	Teppeki 50%	Artemis 10%	Arius 25%
Peso molecular (g/mol)	229,2	291,78	308,1
$\log K_{ow}$ (pH 7, 20° C)	0,026	3,09	4,66
Presión vapor (mPa)	$9,43 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Índice GUS	0,16	3,10	-0,93
Solubilidad agua ($mg\ L^{-1}$)	$5,2 \cdot 10^3$	93	0,047

- Coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}); responsable de medir el potencial hidrofílico o lipofílico de una sustancia.
- Presión de vapor (Pv); indica la velocidad de volatilización del compuesto, determinando la posibilidad de que dicho compuesto se introduzca en la atmósfera, pudiendo llegar a recorrer largas distancias.
- Índice de GUS o Índice de Ubicuidad en Agua Subterránea, que fue definido en el modelo propuesto por Gustafson [36] da información sobre el potencial de lixiviación de una sustancia. Se calcula a partir de los datos experimentales de persistencia y adsorción.

- Solubilidad en agua; es una medida que determina la máxima concentración del compuesto que se disuelve en un volumen de agua. Es una de las propiedades determinantes a la hora de evaluar la contaminación de acuíferos y aguas superficiales.

2.4.1 Flonicamida

La flonicamida es un insecticida desarrollado recientemente por la compañía japonesa Ishihara Sangyo Kaisha y pertenece a la familia química de las piridinacarboxamidas. Su homologación se presentó en España en el año 2004.

Su interés radica en que se desarrolló para paliar la falta de eficacia de los productos tradicionales sobre los pulgones que afectan a los cítricos. Antes de su comercialización los agricultores tenían graves problemas con estos insectos que habían desarrollado resistencias a los insecticidas convencionales.

Otra de sus ventajas es la selectividad de su aplicación ya que los insectos beneficiosos son tolerantes a sus efectos. Empleado a dosis bajas de materia activa (entre 50 y 80 g m.a./ha.) el insecticida actúa inhibiendo el proceso de alimentación de los pulgones, sin tener efectos perniciosos sobre insectos auxiliares, abejas ni abejorros.

Por todo ello la flonicamida es un producto muy usado en todos los cultivos cítricos, especialmente en Valencia y en Murcia.

2.4.2 Ciproconazol

El ciproconazol es un fungicida muy utilizado en todas las ramas de la agricultura. Existen productos formulados con este principio activo para prevenir y curar una amplia gama de enfermedades en frutales, hortalizas y cereales.

Se trata de un producto de amplio espectro de acción, perteneciente al grupo de los triazoles, formulado como líquido soluble en agua. Clasificado en el grupo de los fungicidas conocidos como inhibidores de la biosíntesis del ergosterol (componente de las membranas celulares de las plantas, cumple la misma función que el colesterol realiza en las células animales).

Actúa primordialmente en el desarrollo de las hifas secundarias del patógeno dentro de los tejidos de la planta (hifa: filamento, de tamaño microscópico, que forma el cuerpo vegetativo de los hongos) pero también lo hace, en menor escala, sobre el desarrollo y la virulencia de las conidias de los hongos (conidio; es una espora asexual formada directamente a partir de una hifa).

Aproximadamente, el 40% de los plaguicidas vendidos en España en 2016 fueron de la familia de los triazoles [37].

2.4.3 Quinoxifen

El quinoxifen es un fungicida muy selectivo de la familia de las quinolinas, desarrollado para proteger la vid de la enfermedad producida por el hongo parasitario *Uncinula necato*, el óidio. No se trata de una enfermedad terminal (no acaba con la planta) pero es muy invasiva y afecta al fruto de la vid disminuyendo enormemente el rendimiento de los cultivos.

Tradicionalmente, el óidio (hongo parásito de la vid) se ha tratado fundamentalmente con fungicidas de la familia de los triazoles pero para evitar problemas de resistencia a estos fungicidas se utiliza el quinoxifen.

Este fungicida actúa de manera preventiva, no erradica la plaga pero previene su infección. Una vez que se ha aplicado, su efecto vapor provoca que la sustancia activa que se encuentra en la superficie de la planta tratada se volatilice de forma lenta y persistente. Entonces, el quinoxifen es absorbido por las hojas y racimos protegiendo, de esta forma, las zonas a las que no ha llegado el producto pero que se encuentran en las proximidades de las partes tratadas.

2.5 Sistemas de descontaminación de aguas

Las depuradoras de aguas residuales han sido diseñadas para eliminar o reducir a niveles tolerables el nivel de contaminación de las aguas, de tal forma que los caudales depurados puedan ser asimilados por el medio ambiente.

Sin embargo, los contaminantes emergentes, como los plaguicidas, requieren un tratamiento más avanzado, empleando nuevas tecnologías.

Los tratamientos convencionales de coagulación-floculación no son capaces de eliminar eficazmente los contaminantes emergentes. La eliminación de estas sustancias durante este proceso se realiza principalmente por asociación o interacción con las partículas en suspensión y los flóculos. Este mecanismo funciona con compuestos hidrófobos y con baja solubilidad en agua [38].

Pero esto no ocurre con la mayoría de compuestos polares y semipolares que permanecen en la fase acuosa [39]. La eliminación de estos contaminantes en procesos de depuración de coagulación-floculación es inferior al 20% [40] y se producen lodos tóxicos.

En resumen, las plantas de tratamiento de aguas no están diseñadas para tratar este tipo de sustancias, por lo que una alta proporción de estos compuestos y sus

metabolitos no sufren ningún cambio y entran con una gran toxicidad al medio acuático, como acuíferos y sistemas marinos entre otros [41].

Por lo tanto, es necesario utilizar técnicas alternativas para eliminar estos contaminantes de las aguas residuales para asegurar su inocuidad en el medio ambiente.

Actualmente se encuentran en desarrollo las siguientes tecnologías:

2.5.1 Ultrafiltración

La ultrafiltración es un proceso físico de separación de partículas utilizando una membrana a través de la cual circula el caudal a depurar.

Los procesos de membranas de baja presión se basan en la exclusión de partículas, es decir, retienen las sustancias que presentan un tamaño mayor que el diámetro del poro de la membrana.

Cuanto menor sea el tamaño de poro más resistencia ofrecerá al paso del fluido mientras que cuanto mayor sea su tamaño el sistema se colapsará con mayor facilidad como consecuencia de la deposición de las partículas en el interior de los poros, por lo que generalmente se trabaja en rangos comprendidos entre 0,04 y 0,4 μm [42]. En la Figura 3 se muestra cómo funciona una membrana de ultrafiltración.

Sin embargo, la ultrafiltración individual es poco efectiva para eliminar la mayoría de los plaguicidas debido a la limitada retención de las membranas como su rápida velocidad de colmatación [44].

La ultrafiltración es una tecnología que no puede utilizarse por sí sola para eliminar plaguicidas pero que se usa como complemento de otras técnicas. En particular combinada con un sistema de adsorción de carbón activo.

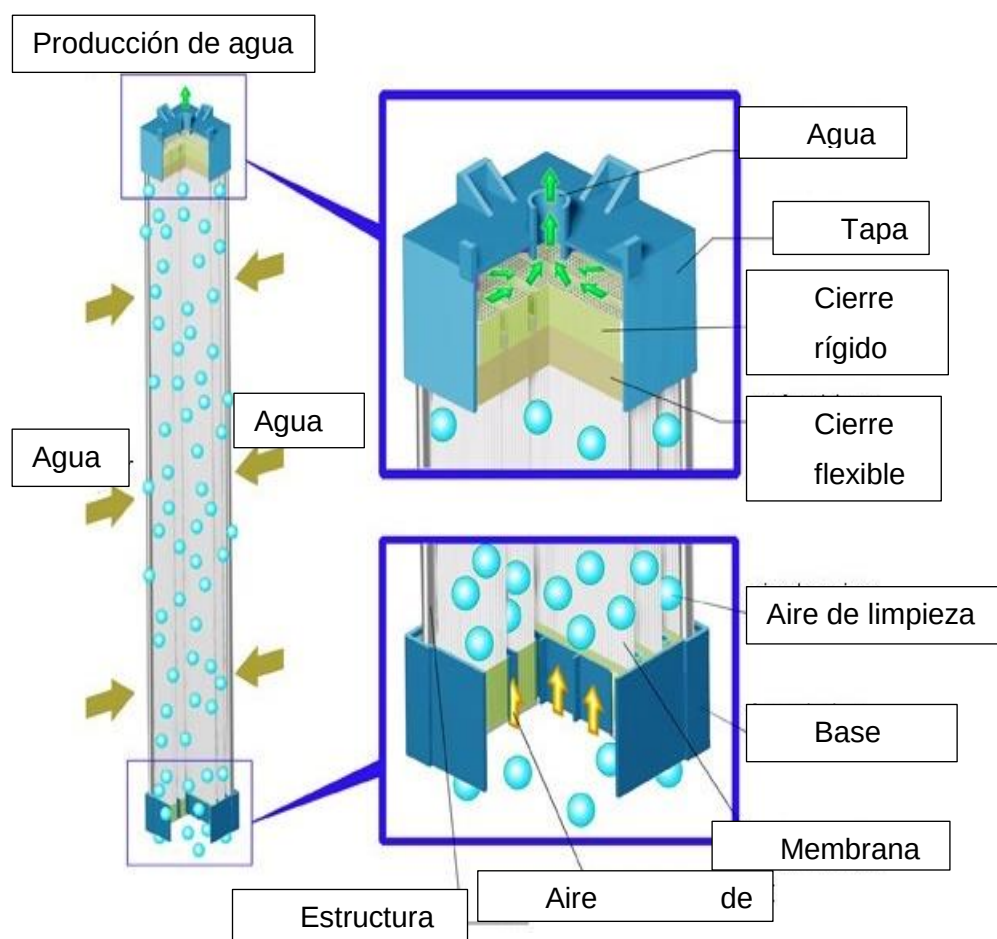


Figura 3: Membrana de ultrafiltración [43].

2.5.2 Adsorción

La adsorción es otro proceso típico en tratamiento de aguas que se ha utilizado para la eliminación de plaguicidas.

Consiste en hacer circular el agua contaminada a través de un adsorbente en estado sólido en cuya superficie quedan retenidas las moléculas nocivas (adsorbato). La retención puede conseguirse por medios químicos o físicos aunque habitualmente los que más se emplean son los físicos. El adsorbente más utilizado es el carbón activo debido a su bajo coste y a la alta relación superficie/volumen.

Los procesos de adsorción no generan subproductos indeseables en el agua potable porque no existe ninguna reacción química en el adsorbente. Sin embargo, es necesario un gran volumen de carbón activo para eliminar contaminantes orgánicos polares. Varios estudios han evaluado la adsorción de contaminantes emergentes en agua ultrapura y en competencia con materia orgánica natural, pero hay pocos datos de la efectividad del método con agua residual [45].

En la Figura 4 se explica gráficamente el principio de funcionamiento.

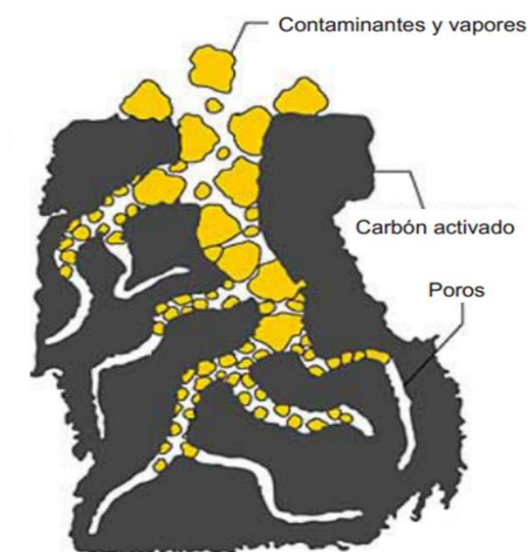


Figura 4: Adsorción, mecanismo de funcionamiento [46].

Es decir, la adsorción es un proceso en el cual un contaminante soluble (adsorbato) es eliminado del agua mediante el contacto con una superficie sólida (adsorbente).

2.5.3 Bioreactores de membrana (MBR)

Los bioreactores de membrana pueden definirse como aquellos sistemas en los que se combina la filtración por membranas con la degradación biológica, usando fangos activos [47], consiguiendo tanto la retención física de los contaminantes como su biodegradación.

Esta tecnología puede ser clave en el reciclaje de aguas residuales debido a la baja carga de lodos en términos de demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y la larga vida de los lodos que da a las bacterias tiempo para adaptarse a sustancias resistentes al tratamiento [48].

En la Figura 5 se representa este sistema de descontaminación.

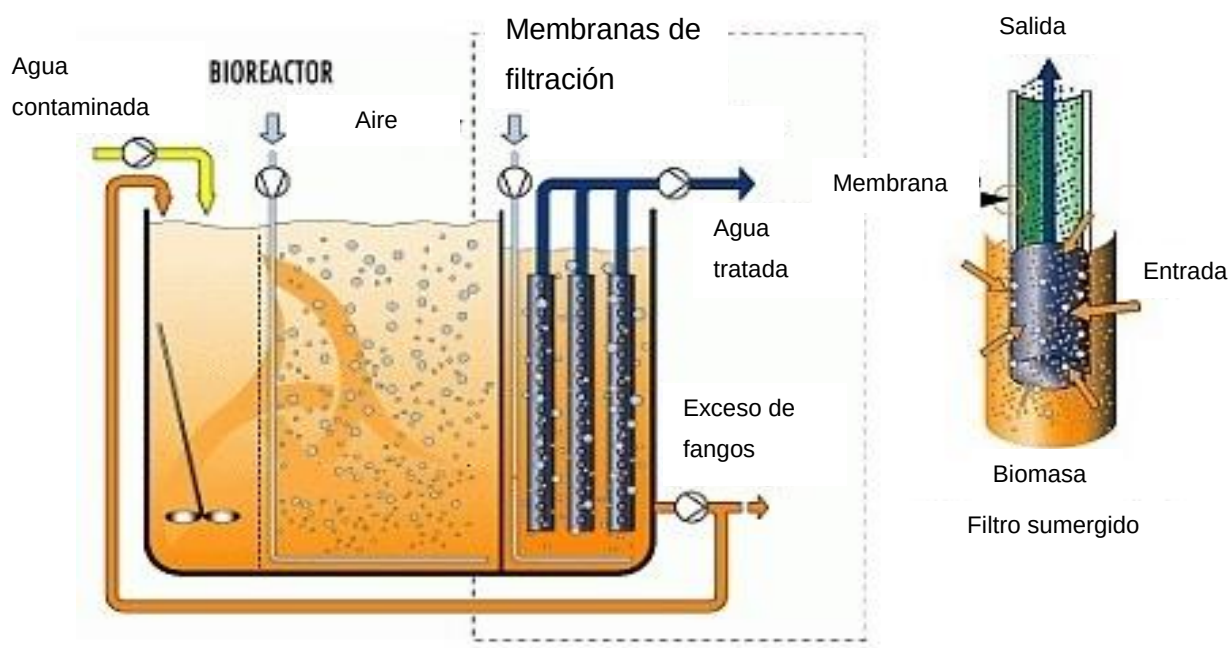


Figura 5: MBR, mecanismo de funcionamiento [49].

El MBR se basa en un procedimiento de filtración con membranas sumergidas en la biomasa, ya sea dentro del mismo biorreactor o en un tanque separado.

La filtración se realiza aplicando vacío al interior de la membrana. El ensuciamiento de la membrana se previene mediante el flujo de burbujas de aire gruesas a lo largo de su superficie.

Aunque este tratamiento ha ganado popularidad existen pocos artículos en los que se describa el comportamiento de los contaminantes emergentes durante el tratamiento por medio de biorreactores con membrana [50].

2.5.4 Oxidación tradicional

La oxidación es un tratamiento terciario que habitualmente se utiliza para desinfectar los efluentes de salida de las estaciones depuradoras. Esta técnica se emplea en la depuración de plaguicidas con cloro, dióxido de cloro, peróxido de hidrógeno o radiación ultravioleta.

De hecho, la oxidación es especialmente efectiva cuando se utiliza cloro y ozono. Sin embargo, la reacción de estos químicos con los contaminantes emergentes genera subproductos cuyos efectos se desconocen [51].

El ozono genera menos subproductos tóxicos pero su gran inconveniente es su coste de fabricación.

2.5.5 Procesos de oxidación avanzada (PAOs)

Entre los procesos que se han empleado para eliminar diversos tipos de contaminantes emergentes también se encuentran los procesos de oxidación avanzada.

Estos procesos consisten en generar radicales hidroxilo en cantidades suficientes para ser capaces de oxidar la mayoría de compuestos químicos complejos disueltos en las aguas.

En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar.

La clasificación más habitual de los procesos de oxidación avanzada es en función de si utilizan o no radiación ultravioleta para activar la reacción tal y como se describe en la Tabla 8.

Tabla 8 – Clasificación de PAO's. Fuente: *Procesos Avanzados de Oxidación: Parte 1: Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes* Xavier Domènech et al, 2012 [52].

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

Los más utilizados son la oxidación fotocatalítica heterogénea (usando radiación ultravioleta artificial o luz solar en presencia de catalizadores semiconductores) y reacción de Foto-Fenton (usando reacciones entre iones Fe y peróxido de hidrógeno) [53].

También se emplea ozono con otros agentes oxidantes como radiación ultravioleta, peróxido de hidrógeno [48].

Los procesos avanzados de oxidación tienen una serie de ventajas, de las cuales enumeramos las principales a continuación:

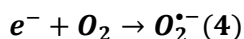
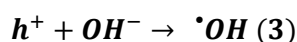
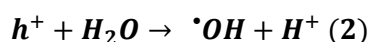
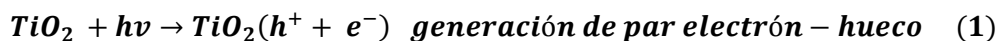
- Transforman químicamente el contaminante.
- Generalmente se consigue la mineralización completa del contaminante.
- Usualmente no generan barros que a su vez requieren otro tratamiento.

- Son útiles para contaminantes que resisten otros métodos, sobre todo el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para bajar la concentración de compuestos formados en pretratamientos alternativos.
- Generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En algunos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales.

2.5.6 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea consiste en una reacción química que produce radicales hidroxilos a partir de radiación ultravioleta, agua y un catalizador que se encuentra en fase sólida.

La radiación ultravioleta excita los electrones del semiconductor que actúa como catalizador, usualmente dióxido de titanio. Cuando la longitud de onda es la adecuada, se genera un par electrón-hueco en la superficie del catalizador.



Cuando un catalizador es irradiado con luz UV ($\lambda < 380 \text{ nm}$), 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 6).

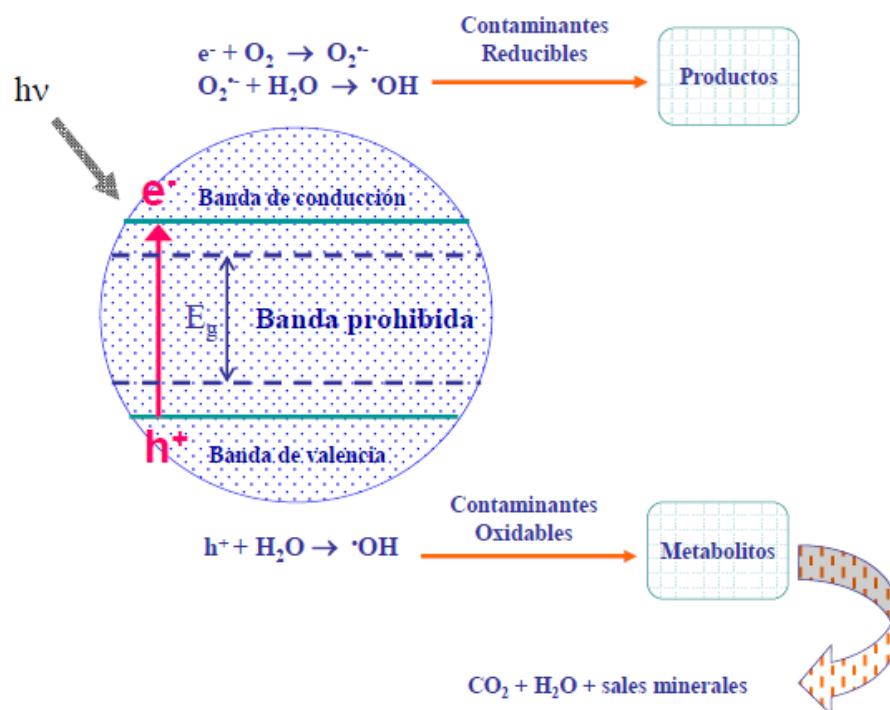


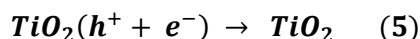
Figura 6: Representación de una partícula de semiconductor expuesta a la luz. Elaboración propia.

En estas condiciones se crean pares de electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas, en particular con el agua o los iones OH^- , generando radicales OH y otros.

El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante y el reductor, por ejemplo, oxígeno y materia orgánica [54].

Finalmente, los pares electrón-hueco del catalizador se recombinan en unos nanosegundos (orden de magnitud) y el dióxido de Titanio permanece inalterado como se refleja en la Figura 6.

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.



Por lo tanto, los radicales hidroxilos son el producto final de las reacciones de oxidación-reducción provocadas por el catalizador. Estos radicales tienen un alto potencial redox ($E_0 = 3,06\text{V}$) y no son selectivos [55].

Por último, los radicales libres se combinan con los contaminantes orgánicos generando productos inocuos, dióxido de carbono y agua, y purificando el efluente.

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

- 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 emplea el ión peroxodisulfato. Este agente oxidante es el responsable 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 [56]. 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 [57], [58], [59]

2.5.6.1 Utilización de la radiación ultravioleta

Una vez definido el catalizador, el éxito de un proceso fotocatalítico radica en el aprovechamiento de la radiación ultravioleta para conseguir radicales hidroxilos. Es decir, la reacción depende de la capacidad del catalizador de absorber radiación de la longitud de onda adecuada, en su rendimiento y en la estabilidad y simplicidad de los productos de fotodegradación [60].

En el caso del dióxido de titanio se puede aprovechar la radiación a partir de una longitud de onda de 387,5 nm o menor, en el ultravioleta cercano como se aprecia en la Figura 7.

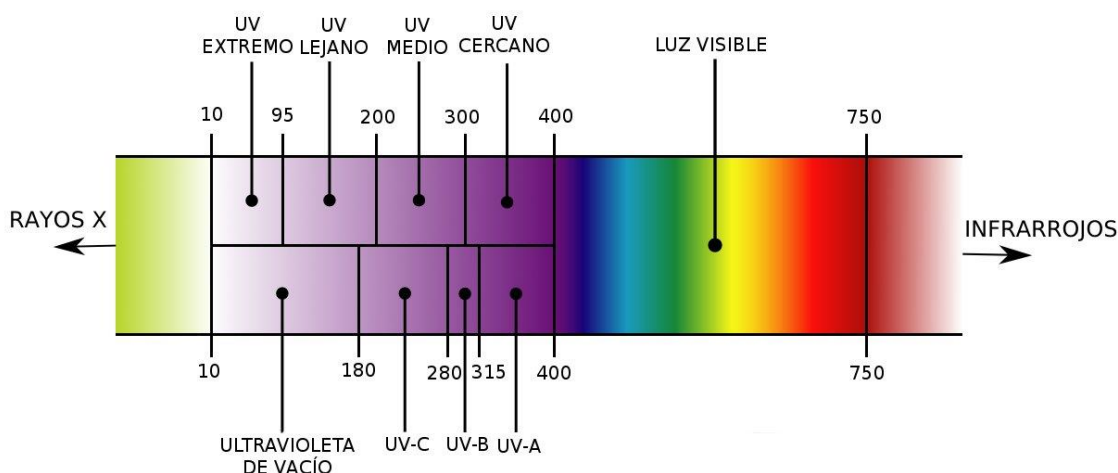


Figura 7: Espectro de radiación en la longitud de onda de los UV [61].

La radiación ultravioleta necesaria para la fotocátalisis puede obtenerse de tres fuentes;

- ✓ Lámparas de mercurio
 - ✓ Lámparas led
 - ✓ Radiación solar
- LÁMPARAS DE MERCURIO

Las lámparas de mercurio son la forma habitual de obtener radiación ultravioleta. Su uso y su tecnología se emplean con asiduidad en sistemas de desinfección y se instalan en la mayor parte de los fotoreactores. Su rendimiento cromático es excepcional, emitiendo la mayor parte de la radiación en el espectro ultravioleta como se aprecia en la Figura 8.

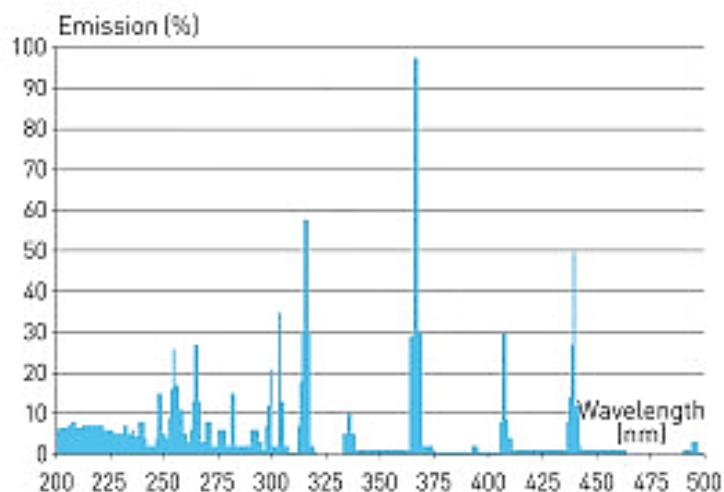


Figura 8: Espectro típico de una lámpara de mercurio de baja presión [62].

Sin embargo, su rendimiento energético es muy pobre. Una lámpara de vapor de mercurio típico tiene una eficiencia lumínica de alrededor de un 30%, disipando el resto de la energía en forma de calor (65%) y de luz visible (5%).

En la Figura 9 se puede ver gráficamente la distribución energética de una lámpara de mercurio.

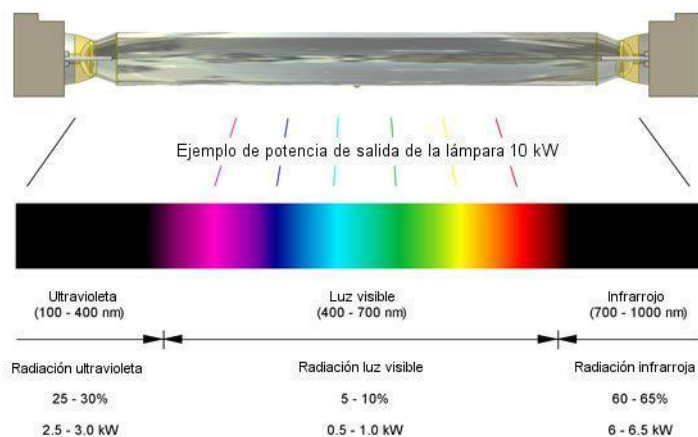


Figura 9: Eficiencia energética de una lámpara de mercurio de baja presión [63].

- LAMPARAS LED

La tecnología LED se está empezando a utilizar en aplicaciones que requieran generar radiación ultravioleta. El espectro de un diodo LED está centrado en la frecuencia asociada a la banda de valencia del semiconductor que se ha utilizado en su construcción.

En la Figura 10 se aprecia como toda la radiación se concentra alrededor de la longitud de onda de diseño, en una banda de unos 20 nm de amplitud.

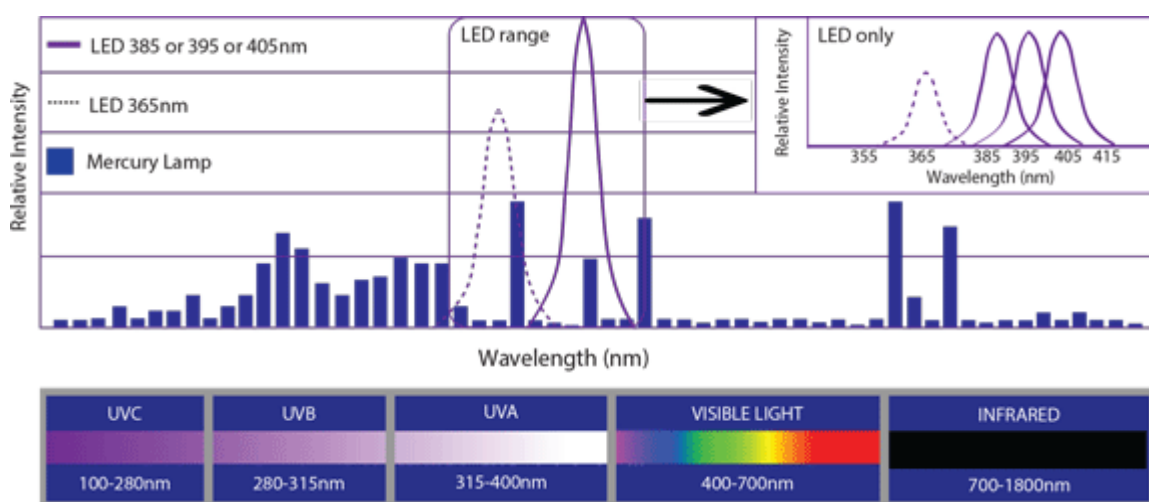


Figura 10: Comparativa de espectros de dos lámparas LED y una lámpara de mercurio [64].

Por supuesto, la gran ventaja de esta tecnología es su rendimiento energético. A pesar de la inversión inicial en la compra del equipo, se puede calcular que para una aplicación a cinco años vista el coste total de un sistema LED es la mitad que la de un equipo convencional.

- LUZ SOLAR

El gran inconveniente de las lámparas de mercurio y de las de tecnología LED es su coste. Son tecnologías fiables que se aplican de forma habitual en fotoreactores y aplicaciones de laboratorio. Sin embargo su coste económico las hacen inviables para tratar grandes volúmenes de aguas contaminadas.

Afortunadamente la luz solar tiene una pequeña componente en el espectro del ultravioleta que puede utilizarse en los procesos de fotocátalisis con dióxido de titanio. (Figura 11).

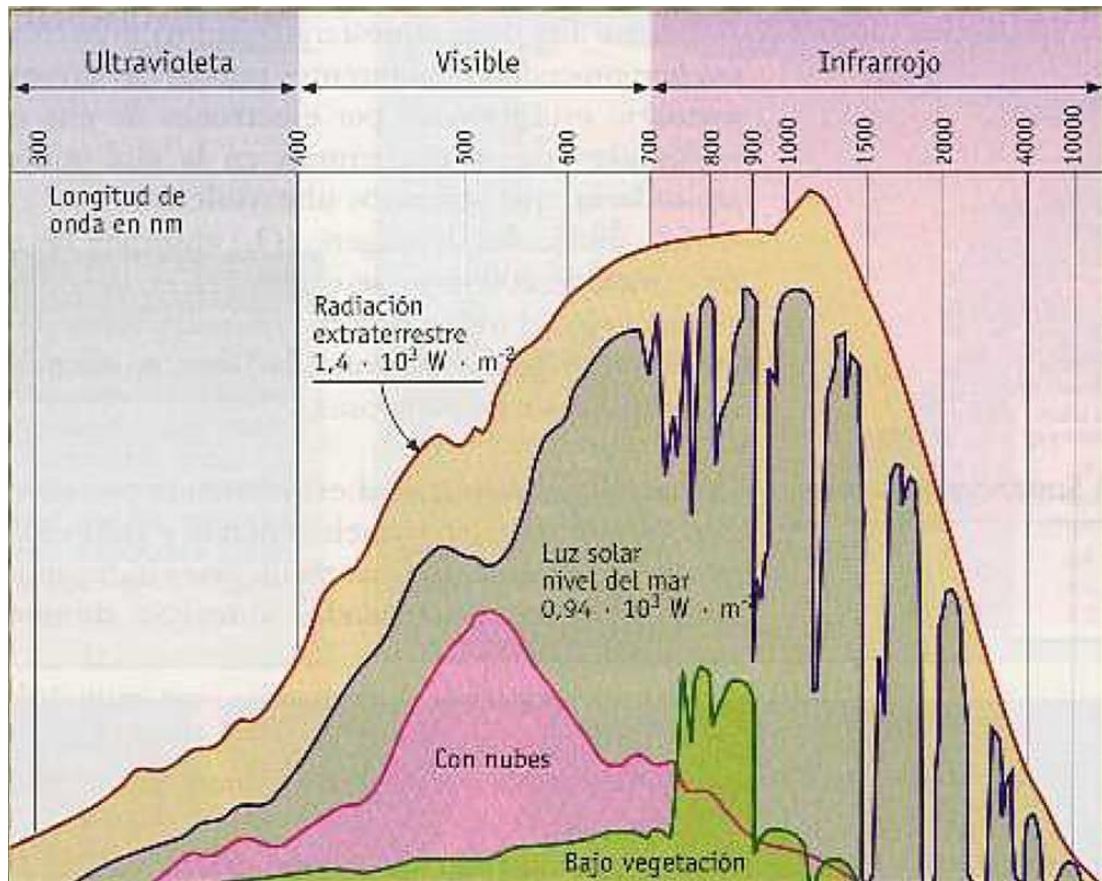


Figura 11: Espectro solar [65].

Por supuesto, la energía solar que podemos utilizar depende de la climatología y de latitud geográfica, pero a cambio es completamente gratuita y es el futuro de la depuración de aguas residuales a gran escala.

3 JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO.

Como consecuencia del aumento de la población mundial será necesario incrementar la producción agrícola y el 80% de ese incremento se conseguirá con el aumento de la productividad de los cultivos mediante el empleo de plaguicidas (FAO, 2015). Por lo tanto, las previsiones mundiales son de un gran consumo y empleo de plaguicidas para controlar las plagas y enfermedades en esos cultivos agrícolas.

Por otro lado, la eliminación de residuos de plaguicidas en aguas es un problema serio al que se enfrenta la comunidad internacional. Para lograr este reto, numerosas tecnologías y procesos se están desarrollando y probando. Sin embargo, no existe todavía una solución tecnológica y económica óptima que permita la eliminación de estos contaminantes de los sistemas acuáticos.

Este Trabajo de Fin de Grado se enmarca en este escenario de ensayos de tecnologías para depurar aguas contaminadas con plaguicidas.

4 MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Resumen de los experimentos

Este fue el proceso seguido durante el trabajo de fin de grado;

4.1.1 Optimización de la concentración de catalizador

El objetivo era determinar la concentración de dióxido de titanio que minimizaba el tiempo de degradación de cada contaminante.

Estos experimentos se realizaron en un fotorreactor a escala de laboratorio.

En la Figura 12 se representa el esquema y foto del fotorreactor empleado.

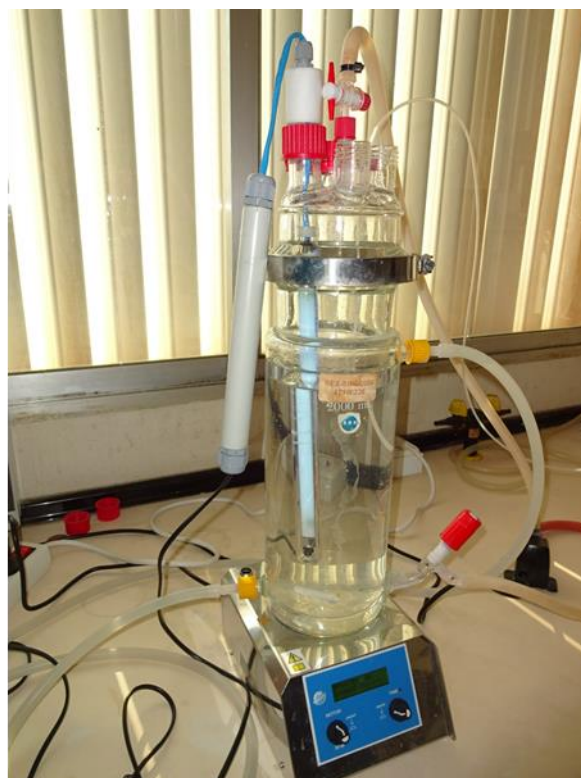
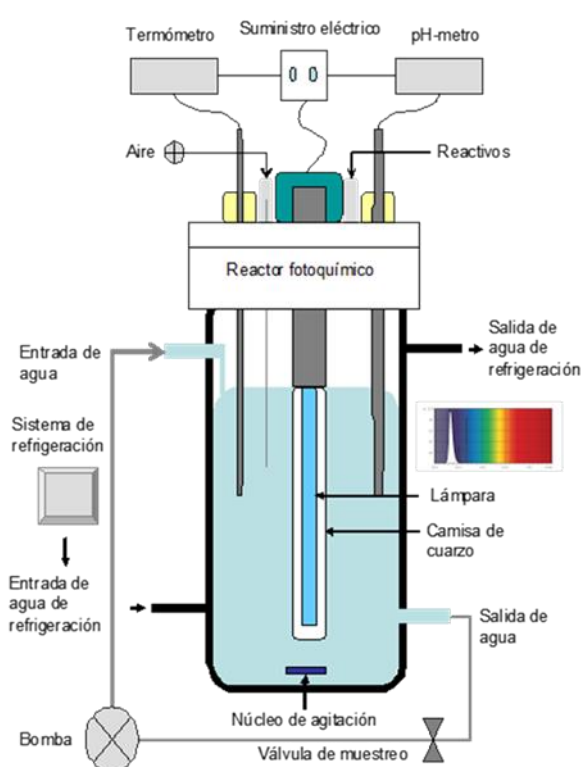


Figura 12: Esquema y foto del reactor fotoquímico empleado. Elaboración propia.

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, 100 mm diámetro), equipado con un agitador magnético y lámpara de mercurio de baja presión de 8W.

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 a un flujo de 600 mL min^{-1} .

Para el estudio de optimización de la concentración de catalizador se fijaron durante todo el proceso las concentraciones resumidas en la Tabla 9, así como una concentración de oxidante de 200 mg L^{-1} .

Se realizaron los ensayos variando la concentración de catalizador de 0 mg L^{-1} a 300 mg L^{-1} y tomando muestras a lo largo de noventa minutos. Posteriormente las muestras se analizaron mediante cromatografía líquida con espectrometría de masa para determinar el porcentaje de contaminante remanente.

Tabla 9: Experimentos para la determinación de la concentración óptima de catalizador.

DETERMINACIÓN CONCENTRACIÓN ÓPTIMA DE DIÓXIDO DE TITANIO		
Contaminante	[TiO ₂]	FECHA
ciproconazol [$100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$]	0 mg L^{-1}	13/12/2016
ciproconazol [$100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$]	100 mg L^{-1}	13/12/2016
ciproconazol [$100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$]	200 mg L^{-1}	13/12/2016
ciproconazol [$100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$]	300 mg L^{-1}	13/12/2016
flonicamida [$100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$]	0 mg L^{-1}	14/12/2016
flonicamida [$100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$]	100 mg L^{-1}	14/12/2016
flonicamida [$100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$]	200 mg L^{-1}	14/12/2016
flonicamida [$100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$]	300 mg L^{-1}	14/12/2016
quinoxifen [$40 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$]	0 mg L^{-1}	14/12/2016
quinoxifen [$40 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$]	100 mg L^{-1}	15/12/2016
quinoxifen [$40 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$]	200 mg L^{-1}	15/12/2016
quinoxifen [$40 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$]	300 mg L^{-1}	15/12/2016

4.1.2 Optimización de la concentración de oxidante

En las reacciones de fotodegradación es habitual utilizar un oxidante que mejore la cinética del proceso.

Estos experimentos se realizaron también en un fotoreactor a escala de laboratorio. El objetivo era determinar la concentración de peroxodisulfato de sodio que minimizaba el tiempo de degradación de cada contaminante.

Para ello se fijaron durante todo el proceso las concentraciones resumidas en la Tabla 10, así como una concentración de catalizador de 200 mg L⁻¹.

Se realizaron los ensayos variando la concentración de oxidante de 0 mg L⁻¹ a 300 mg L⁻¹ y tomando muestras a lo largo de noventa minutos. Posteriormente las muestras se analizaron mediante cromatografía líquida con espectrometría de masa para determinar el porcentaje de contaminante remanente.

Tabla 10: Experimentos para la determinación de la concentración óptima de agente oxidante.

DETERMINACIÓN CONCENTRACIÓN ÓPTIMA DE PEROXODISULFATO DE SODIO		
Contaminante	[Na ₂ S ₂ O ₈]	FECHA
ciproconazol [100 µg L ⁻¹]	0 mg L ⁻¹	20/12/2016
ciproconazol [100 µg L ⁻¹]	100 mg L ⁻¹	20/12/2016
ciproconazol [100 µg L ⁻¹]	200 mg L ⁻¹	20/12/2016
ciproconazol [100 µg L ⁻¹]	300 mg L ⁻¹	20/12/2016
flonicamida [100 µg L ⁻¹]	0 mg L ⁻¹	21/12/2016
flonicamida [100 µg L ⁻¹]	100 mg L ⁻¹	21/12/2016
flonicamida [100 µg L ⁻¹]	200 mg L ⁻¹	21/12/2016
flonicamida [100 µg L ⁻¹]	300 mg L ⁻¹	21/12/2016
quinoxifen [40 µg L ⁻¹]	0 mg L ⁻¹	22/12/2016
quinoxifen [40 µg L ⁻¹]	100 mg L ⁻¹	22/12/2016
quinoxifen [40 µg L ⁻¹]	200 mg L ⁻¹	22/12/2016
quinoxifen [40 µg L ⁻¹]	300 mg L ⁻¹	22/12/2016

4.1.3 Degradación de contaminantes en planta piloto

El objetivo era determinar a escala real la bondad del proceso de degradación fotoquímica con luz solar. Para ello se añadieron los tres contaminantes a un volumen de 800 litros de agua del trasvase Tajo-Segura. Se contaminaron tres tanques, cada uno de ellos con una concentración conocida de todos y cada uno de los plaguicidas. Después se trasvasó el agua a unos tanques expuestos a la luz solar donde se añadieron el catalizador y el oxidante y periódicamente se tomaron muestras para analizar el porcentaje de contaminante remanente.

El experimento final de degradación de los contaminantes se realizó una vez definidos los valores óptimos para la concentración del catalizador y del oxidante. Los valores óptimos empleados se resumen en la Tabla 11. Los trabajos se realizaron en la planta piloto propiedad del IMIDA en Torre Pacheco (Murcia).

Tabla 11: *Parámetros constantes en los experimentos de la planta piloto*

PARÁMETROS CONSTANTES EN LOS EXPERIMENTOS DE LA PLANTA PILOTO	
Variable	Valor
[Na ₂ S ₂ O ₈]	200 mg L ⁻¹
[TiO ₂]	200 mg L ⁻¹
Volumen de agua a tratar	800 L
Concentración de ciproconazol	100 µg L ⁻¹
Concentración de flonicamida	100 µg L ⁻¹
Concentración de quinoxifen	40 µg L ⁻¹

Se realizó un ensayo en invierno (del 16 al 20 de Enero) y otro en verano (del 6 al 8 de Junio).

4.2 Plaguicidas utilizados

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

- Arius (quinoxifen 25 % p/v. SC),
- Atemi (ciproconazol 10 % p/p. WG),
- Teppeki (flonicamida 50 % p/p. WG),

4.3 Ingredientes activos, catalizadores y reactivos utilizados

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 µg 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 µg mL⁻¹.

Para la identificación y cuantificación de los plaguicidas, se preparó una recta de calibrado con concentraciones comprendidas entre 0,5-200 ng mL⁻¹ en acetonitrilo.

Se utilizó TiO₂ P25 Degussa (99,5 %) suministrado por Nipón Aerosil Co Ltd (Osaka, Japón) como catalizador en los ensayos de fotodegradación.

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).

4.4 Determinaciones analíticas

4.4.1 Toma de muestras de agua

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 μ m) y a su conservación en congelador a -18°C, hasta el momento de su extracción.

4.4.2 Extracción de los plaguicidas del agua para su análisis cromatográfico

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 centrífuga 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 centrífuga modelo 5810R (Eppendorf, Hamburgo, Alemania) a 4000 rpm y a una temperatura de 4°C.

Una parte alícuota de la fase orgánica se pasó a través de un filtro de 0,45 μ m y se encapsuló en un vial para su posterior análisis cromatográfico [66].

4.4.3 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 positivo. Las condiciones cromatográficas empleadas se resumen en la Tabla 12.

Tabla 12: 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 m/z

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 plaguicidas 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.

4.5 Ensayo experimental de fotodegradación en agua a escala de laboratorio.

Como se ha comentado anteriormente para la realización de los experimentos fotocatalíticos y fotolíticos a nivel de laboratorio, se empleó el reactor fotoquímico ya descrito.

La solución reactiva que contenía concentraciones de catalizador comprendidas entre 0-300 mg L⁻¹ y de peroxodisulfato entre 0-300 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 estabilizó térmicamente mediante recirculación de agua a una temperatura constante de 23±1°C durante la irradiación.

Para estudiar la cinética de degradación se empleó agua de grado analítico tipo II (pH 7,1, potencial de oxidación-reducción 225 mV, resistividad >5 MΩ cm (25°C); conductividad <1,09 μS cm⁻¹, carbono orgánico total <30 μg L⁻¹; microorganismos <10 cfu mL⁻¹) contaminada con los plaguicidas (100 μg L⁻¹ de cada uno de ellos, excepto quinoxifen 40 μg L⁻¹) y homogenizada por agitación durante 20 min en oscuridad.

A continuación se añadieron las cantidades de catalizador (TiO₂) y oxidante (Na₂S₂O₈) 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 90 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.

4.6 Desarrollo experimental en planta piloto

El experimento se llevó a cabo en una planta piloto ubicada en Torreblanca, (Murcia, SE de España, latitud 38° 01 '15' 'N, longitud 1° 09' 56 " O, elevación 90,3 m) utilizando radiación solar. La Figura 13 muestra un esquema con la configuración de esta planta.

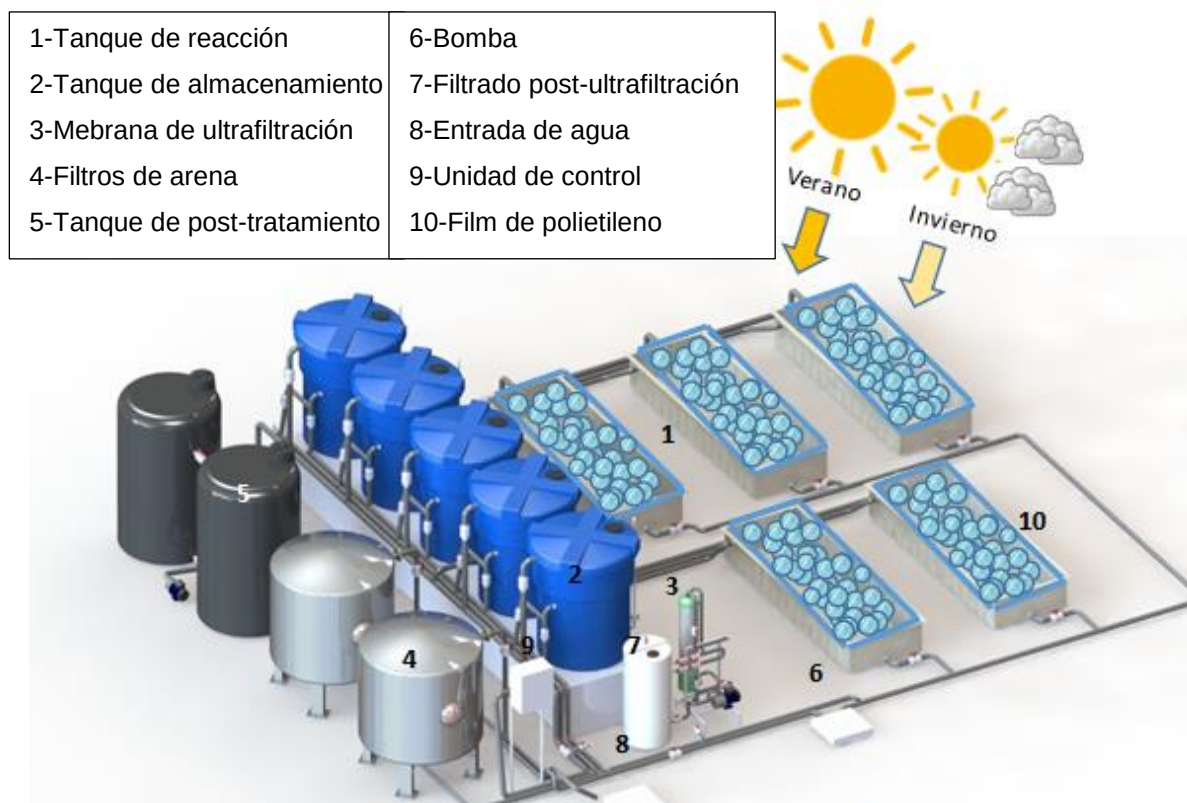


Figura 13: Esquema de la planta piloto empleada. Elaboración propia.

4.6.1 Funcionamiento de la planta

El agua a tratar se almacena en los tanques de almacenamiento (2) a través de la tubería de entrada (8). En estos cinco depósitos de 800 litros se adicionaron los plaguicidas (producto comercial).

Una vez que el agua ha sido aditivada, se pueden abrir las válvulas de descarga de los tanques de almacenamiento y la mezcla llega por gravedad a su correspondiente tanque de reacción (1). En los tanques de reacción se adicionaron 200 mg L^{-1} del catalizador y 200 mg L^{-1} de agente oxidante.

En los tanques de reacción se produce la oxidación de los contaminantes por acción de la luz solar. Para homogeneizar la mezcla y acelerar la reacción se inyecta aire a presión en los tanques a través de dos tuberías de PVC con orificios en toda su longitud.

Los tanques de reacción están cubiertos con una lámina de polietileno transparente a los rayos UV (10), esta lámina protege el tanque de la suciedad y otros posibles contaminantes.

Cuando finaliza el proceso de descontaminación una bomba (6) impulsa el agua de los tanques de reacción a una membrana de ultrafiltración (3) que recupera el dióxido de

titanio y a través de dos filtros de arena (4) que eliminan cualquier resto de contaminante orgánico.

Finalmente, el agua tratada se almacena en dos tanques post-tratamiento (5) de 2000 litros de capacidad cada uno.

El sistema de recuperación del catalizador consiste en un filtro de membrana de ultrafiltración encerrado en un cartucho Mann + Hummel U860 (165 cm de largo, 23 cm de diámetro) que contiene más de 2.500 filamentos de membrana de fibra hueca hidrofílica de poliacrilonitrilo (PAN) con un tamaño de poro <25 nm y 45 m² de área de superficie, dispuestos en una configuración en "U" invertida.

En la Figura 14 se muestra una imagen de la planta piloto descrita.



Figura 14: Planta piloto empleada en los experimentos de fotocátalisis.

4.6.2 Pruebas realizadas

Se evaluó la viabilidad de la fotocátalisis para los 3 plaguicidas anteriormente mencionados. Las pruebas se realizaron en verano y en invierno para cuantificar la influencia de la variación de la irradiación solar UV en cada estación

Para ello se realizó la medida de la radiación acumulada de UVA y UVB durante el curso del experimento mediante el uso de un radiómetro (Skye Instruments LTD, Powys, UK) equipado con UVA (315- 400 nm) y UVB (280-315 nm).

Los parámetros de los ensayos fueron los mismos tanto en verano como en invierno.

Los tanque de reacción se llenaron con;

- Agua del trasvase Tajo-Segura, 800 litros.

(COD: 1.62 mg l⁻¹; CE: 0.87 dS m⁻¹; pH: 8.1 Aniones totales: 357.7 mg L⁻¹; Cationes totales 144.7 mg L⁻¹).

- Plaguicidas, se realizó un ensayo con la siguiente concentración de cada uno de ellos;

- Quinoxifen 40 µg L⁻¹
- Ciproconazol 100 µg L⁻¹
- Flonicamida 100 µg L⁻¹

- Catalizador y agente oxidante, se añadieron al tanque de reacción, las concentraciones óptimas seleccionadas en el fotorreactor empleado a escala de laboratorio.

Finalmente, los tanques se cubrieron con película de polietileno de alta densidad (HDPE) (densidad: 0,95 g cm⁻³ y absorción de agua, 24 h <0.05%). Las muestras de agua fueron tomadas a diferentes tiempos durante un fotoperiodo de 4 días.

4.6.3 Modelo cinético de la reacción de degradación

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 [58] [67].

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

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:

$$-dC_P/dt = k_{ap}C_0 \quad (2)$$

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:

$$C_P = C_0 e^{-k_{ap}t} \quad (3) \quad \text{ó}$$

$$\ln C_P = \ln C_0 - k_{ap}t \quad (4)$$

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

$$t_{1/2} = \ln 2 / K_{ap} \quad (5)$$

4.7 Determinación del carbono orgánico disuelto en (COD)

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 al análisis, las muestras de agua fueron filtradas a través de filtros de nylon de 0,21 µm.

4.8 Determinación de Titanio en agua

Para la determinación de Ti se empleó un espectrómetro de masas con plasma de Argón inductivamente acoplado de Agilent 7900 ICP-MS. Después de los experimentos de fotocátalisis, las muestras de agua con óxido de titanio fueron centrifugadas durante 5 min a 3000 rpm. A continuación el sobrenadante fue filtrado a través de filtros de nylon de 0,21 µm y analizado mediante ICP-MS.

4.9 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).

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 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 Material y Métodos.

Con objeto de evaluar la idoneidad del método seleccionado, se realizó la validación experimental de los ensayos de análisis de residuos de plaguicidas en agua.

La identificación, confirmación y cuantificación de los plaguicidas se realizó por LC-MS/MS. La Tabla 13 muestra los tiempos de retención y las transiciones optimizadas para los plaguicidas estudiados, con un tiempo de permanencia de 70 ms.

Tabla 13: Condiciones analíticas para los plaguicidas estudiados.

Analito	tr (min)	MRM ₁ ; MRM ₂ (m/z) ^a	VF1; VF2 (V) ^b	EC1; EC2 (V) ^c	Modo ionización
Ciproconazol	24,5	292→70 292→125	90; 90	20; 30	positivo
Flonicamida	14,4	230→203 230→98	120; 120	10; 50	positivo
Quinoxifen	30.4	308→197 308→162	140; 1400	30; 50	positivo

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

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 15). 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. Por tanto, los 3 plaguicidas fueron perfectamente separados y ningún tipo de interferencia en las transiciones fue observada.

Para establecer el límite de detección y el de cuantificación se inyectaron disoluciones estándares de una muestra blanco de agua a diferentes concentraciones de los analitos. Los límites de detección y los de cuantificación se calcularon a partir de la relación señal/ruido 3 y 10, respectivamente.

Se prepararon rectas de calibrado matriciales, contaminando muestras “blanco” de agua con los analitos, entre $0,5\text{--}200\ \mu\text{g L}^{-1}$. 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 aguas.

La repetibilidad del método fue determinada para una concentración de $50\ \mu\text{g L}^{-1}$. Los valores de repetibilidad oscilaron entre $2,4$ y $6,4\ \%$, aunque en la mayoría de los casos este valor fue inferior al 4% . A continuación, se realizó un estudio de recuperación

a dos concentraciones diferentes (25 y 100 $\mu\text{g L}^{-1}$) en agua, obteniéndose unos valores comprendidos entre el 77 y el 104 %.

Teniendo en cuenta todo el proceso de validación, el método analítico desarrollado permite la determinación de los tres plaguicidas objeto de estudio de una forma rápida, sencilla y con gran sensibilidad.

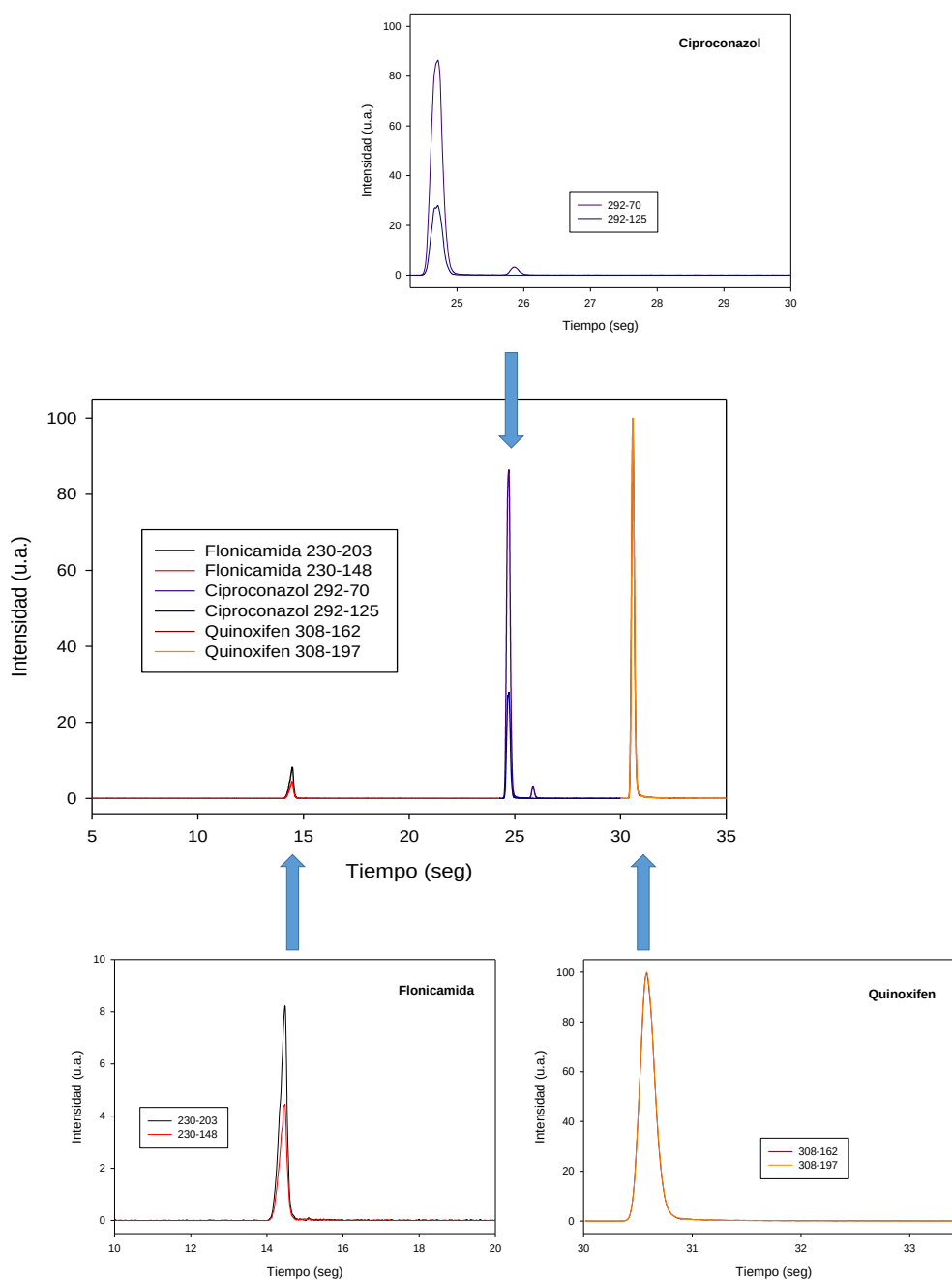


Figura 15: Cromatograma de los iones extraídos para las dos transiciones seleccionadas, para cada uno de los plaguicidas estudiados en una muestra de agua.

5.2 Descontaminación de aguas mediante fotocatalisis heterogénea

Con el objetivo de reducir los residuos de los plaguicidas objeto de este estudio en aguas, se llevaron a cabo experimentos a nivel de laboratorio empleando diferentes sistemas de reacción TiO_2 con y sin un agente oxidante ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) y en ausencia de semiconductor y oxidante (fotólisis).

5.2.1 Optimización del proceso

En primer lugar se realizaron ensayos para obtener las condiciones óptimas de dos parámetros implicados en el proceso de degradación: la concentración del catalizador y la concentración del agente oxidante.

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 [68].

Para optimizar la concentración de los catalizadores se realizaron ensayos a diferentes concentraciones de TiO_2 en un rango de 0 a 300 mg L^{-1} (manteniendo la concentración de oxidante a 200 mg L^{-1}).

Como puede observarse en las Figuras 16 a 18, en general, la concentración de los catalizadores a la que se logra la máxima velocidad de degradación fue de 200 mg L^{-1} .

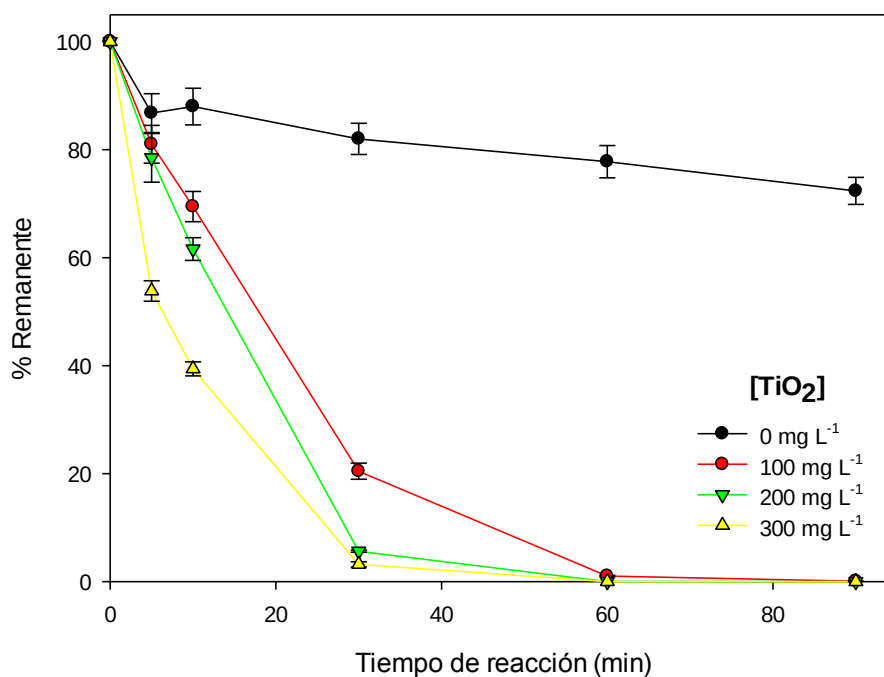


Figura 16: Optimización de la concentración de catalizador para ciproconazol ($[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]=200 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{ciproconazol}]=100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$).

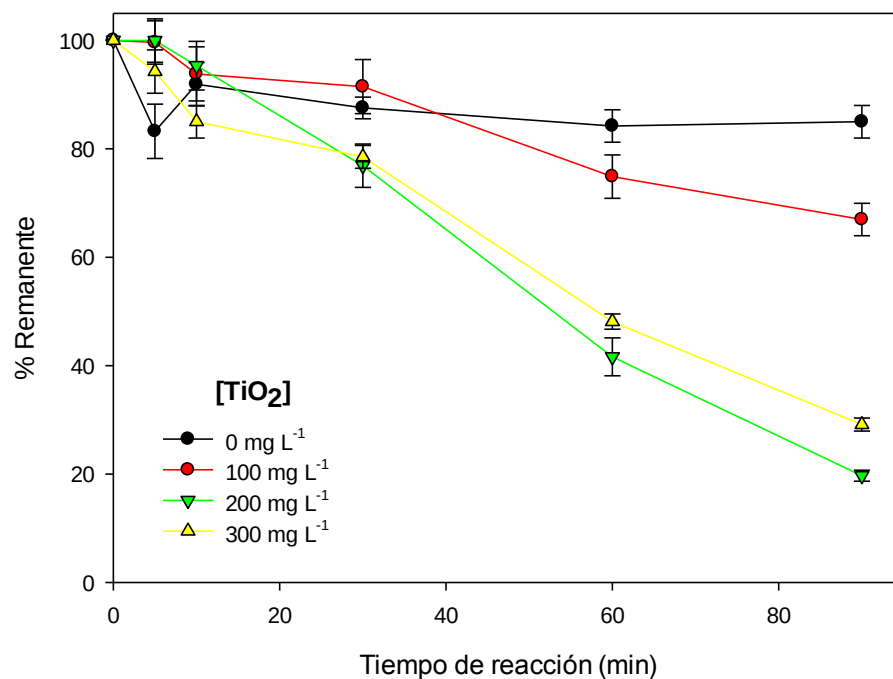


Figura 17: Optimización de la concentración de catalizador para flonicamida ($[Na_2S_2O_8]=200$ mg L⁻¹; [flonicamida]=100 µg L⁻¹).

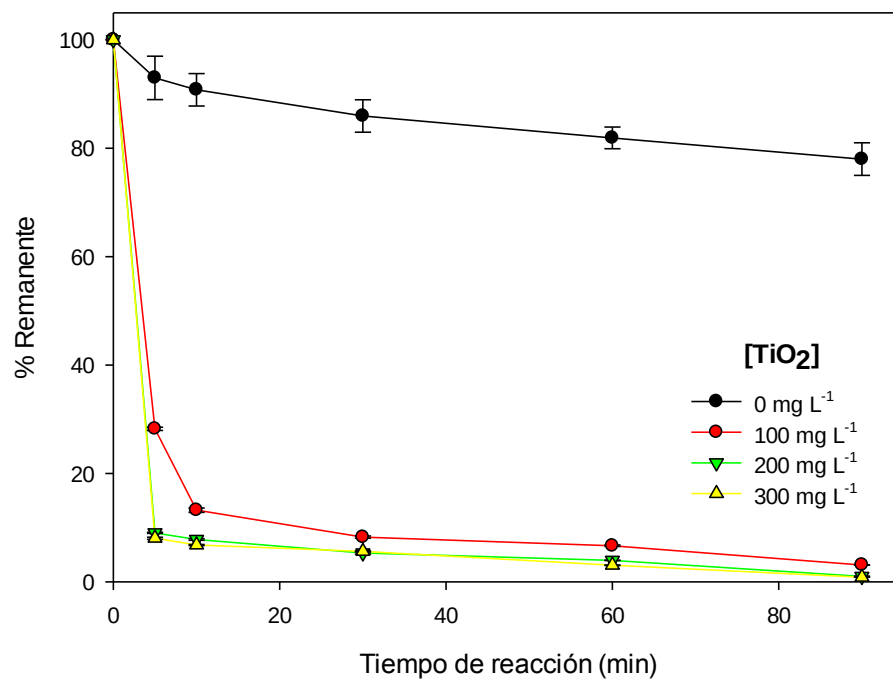


Figura 18: Optimización de la concentración de catalizador para quinoxifen ($[Na_2S_2O_8]=200$ mg L⁻¹; [quinoxifen]=40 µg L⁻¹).

La adición de un oxidante, como $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, Fe^{+3} , peróxido de hidrógeno, BrO_3^- 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 [67].

Al utilizar peroxodisulfato de sodio, además de atrapar los electrones fotogenerados y reducir las posibilidades de recombinación electrón-hueco, se generan radicales $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 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 (0-300 mg L⁻¹).

En general, el aumento en la concentración de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ provocó un incremento en la velocidad de la reacción para los plaguicidas estudiados hasta alcanzar un valor constante según las Figuras 19 a 21.

La concentración óptima del oxidante fue de 200 mgL⁻¹ para la flonicamida y el ciproconazol y de 100 mgL⁻¹ para el quinoxifen, aunque la cinética de la reacción es muy similar para ambas concentraciones. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos con el agua empleada, y llegando a una situación de compromiso (el oxidante se va consumiendo a lo largo del proceso fotocatalítico), el valor seleccionado para el oxidante fue 200 mg L⁻¹ para los compuestos.

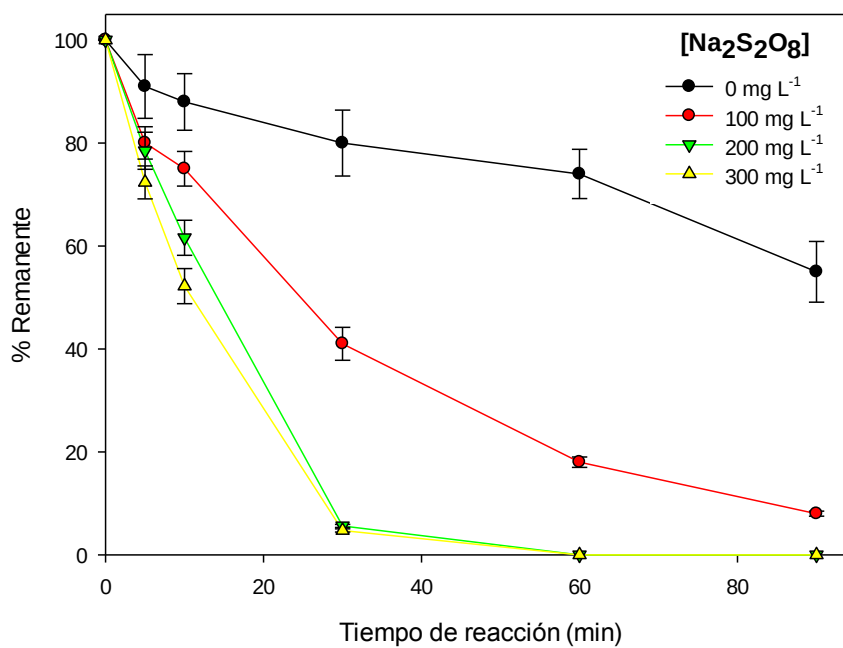


Figura 19: Optimización de la concentración de oxidante para ciproconazol ($[\text{TiO}_2]=200 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{ciproconazol}]=100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$).

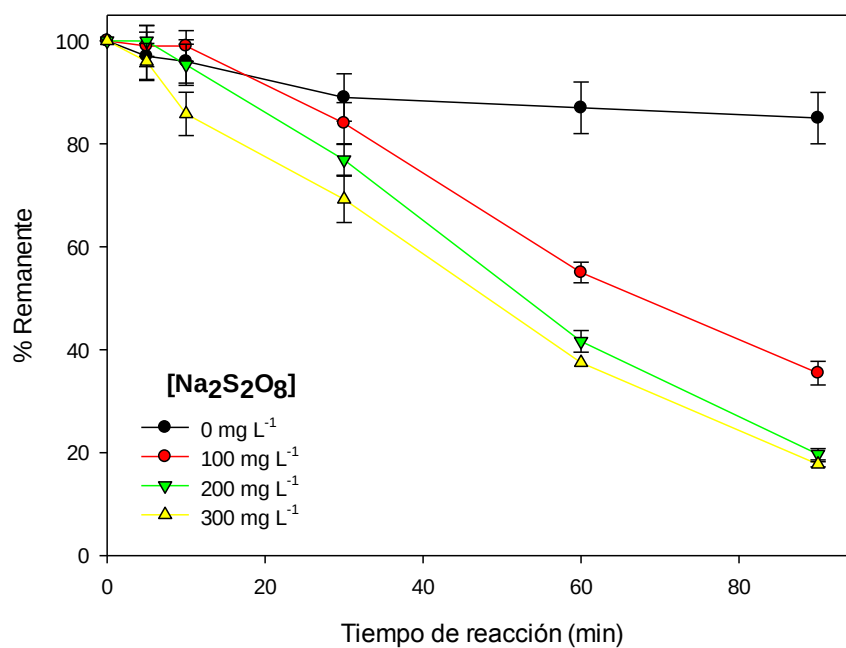


Figura 20: Optimización de la concentración de oxidante flonicamida ($[\text{TiO}_2]=200 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{flonicamida}]=100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$).

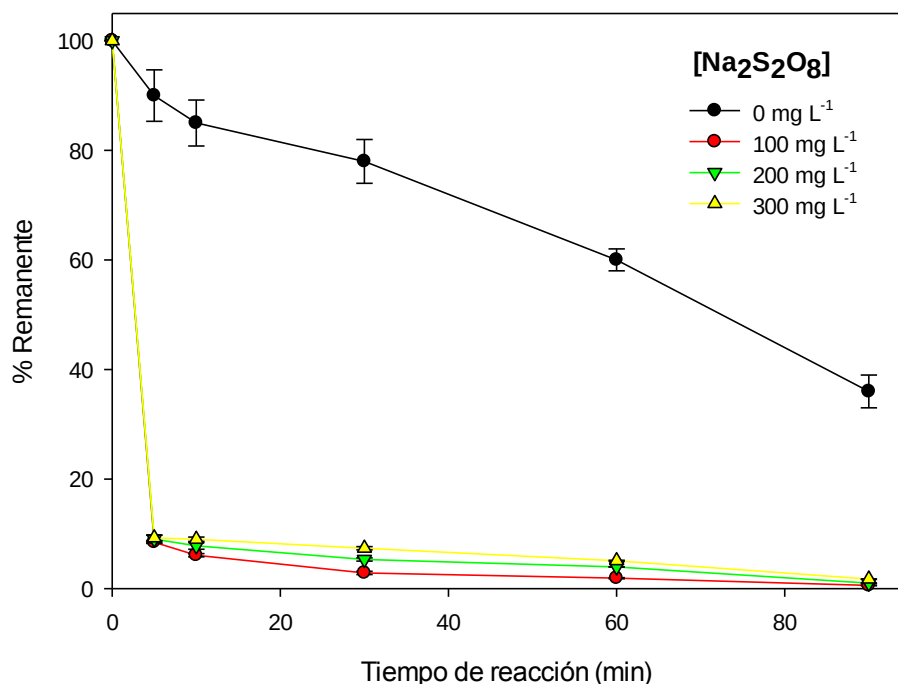


Figura 21: Optimización de la concentración de oxidante para quinoxifen ($[TiO_2]=200 \text{ mg L}^{-1}$; $[quinoxifen]=40 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$).

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 et al., [69] y Malato et al., [67] 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 $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

5.2.2 Cinética de desaparición de los plaguicidas en planta

Una vez establecidas las concentraciones óptimas tanto de catalizador como de oxidante, se comenzaron los experimentos de degradación en la planta piloto, utilizando $TiO_2/Na_2S_2O_8$ en verano e invierno.

El diseño experimental del estudio fotocatalítico se realizó según se indica en el apartado Material y Métodos.

En nuestro caso, los tratamientos se realizaron a temperatura ambiente.

La evolución de los plaguicidas durante el fotoperiodo estudiado (0-96 horas) se muestra en las Figuras 21 a 23. Se mantuvo la concentración de oxidante a 200 mg L^{-1} y

la concentración de catalizador a 200 mg L^{-1} en todos los experimentos. No se realizó ajuste de pH.

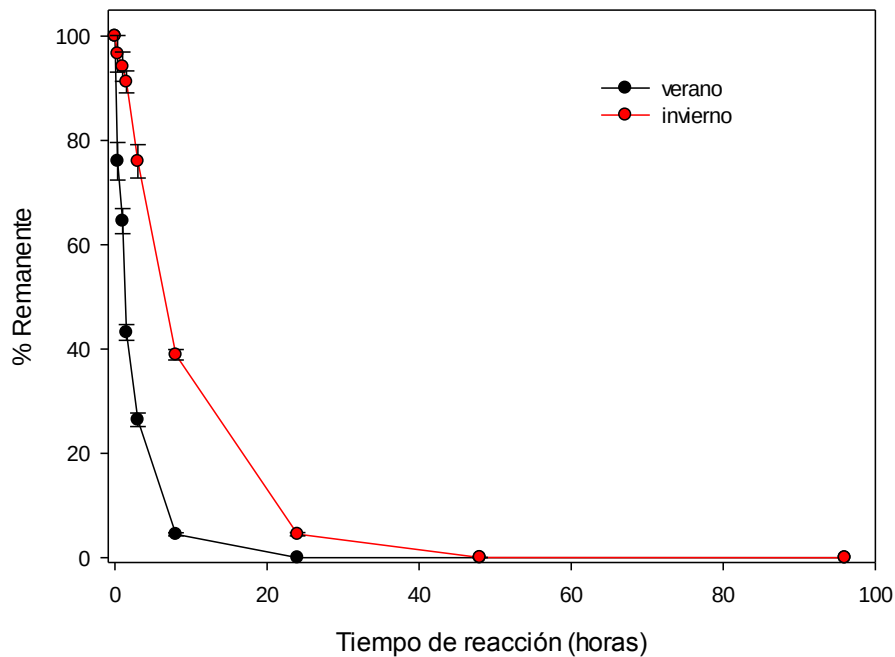


Figura 22. Evolución de ciproconazol durante el fotoperiodo estudiado en verano e invierno ($[\text{TiO}_2]=200 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{ciproconazol}]\approx 100 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]=200 \text{ mg L}^{-1}$).

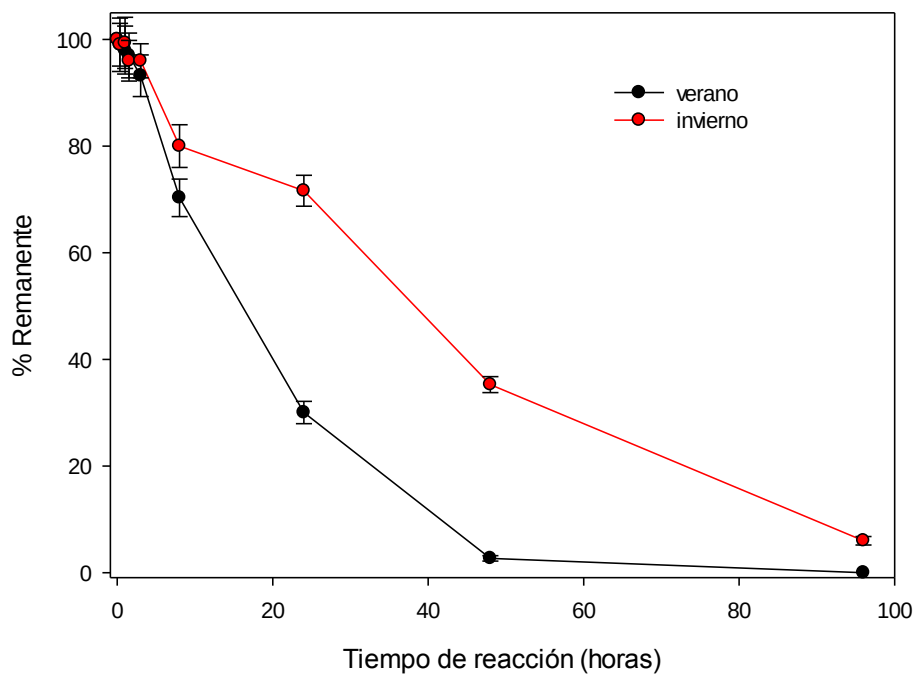


Figura 23. Evolución de flonicamida durante el fotoperiodo estudiado en verano e invierno ($[\text{TiO}_2]=200 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{flonicamida}]\approx 100 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]=200 \text{ mg L}^{-1}$).

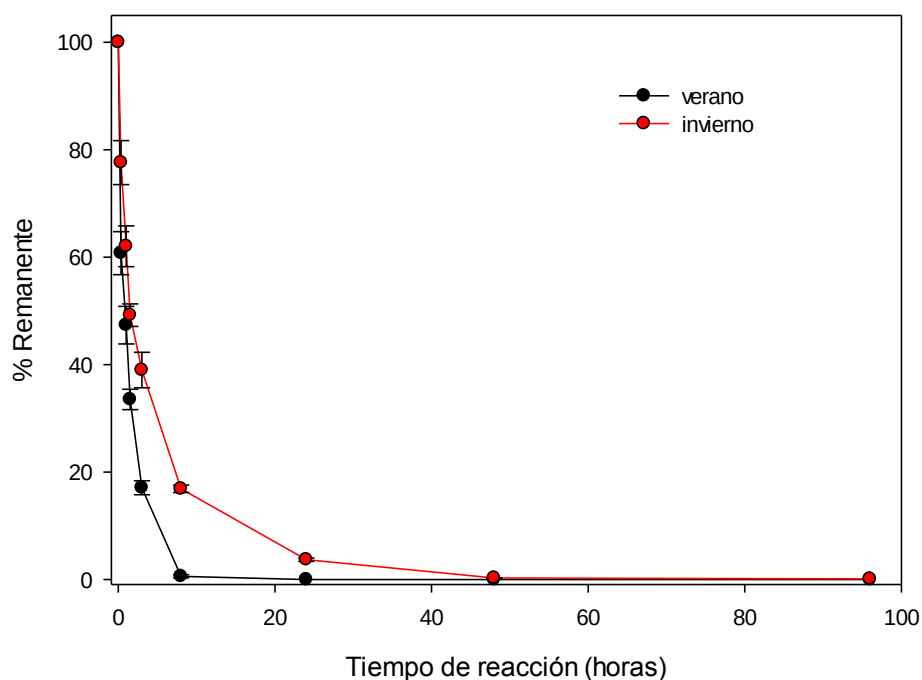


Figura 24. Evolución de quinoxifen durante el fotoperíodo estudiado en verano e invierno ($[TiO_2]=200\text{ mg L}^{-1}$; $[quinoxifen]\approx 40\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, $[Na_2S_2O_8]=200\text{ mg L}^{-1}$).

En todas las figuras se observa una disminución progresiva de los compuestos contaminantes, aunque los valores residuales dependen del plaguicida y de la época del año.

Al finalizar los experimentos, el porcentaje remanente de plaguicidas en invierno fue menor a un tres por ciento de la masa total del inicio del experimento, mientras que en verano se consiguió oxidar completamente todos los contaminantes.

Los datos experimentales obtenidos en este estudio se ajustan a una función cinética de pseudo primer orden, con valores de R^2 comprendidos entre 0,972 y 0,996, en los experimentos realizados.

En la Tabla 14 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos (constante de velocidad aparente de la reacción, tiempo de vida medio y R^2) para los plaguicidas estudiados.

Tabla 14: *Parámetros cinéticos de las reacciones.*

	VERANO			INVIERNO		
	Flonicamida	Ciproconazol	Quinoxifen	Flonicamida	Ciproconazol	Quinoxifen
R^2	0,994	0,991	0,975	0,977	0,996	0,972
C_0	103,37	95,92	91,93	100,58	103,27	91,10
$k \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,05	0,47	0,69	0,02	0,11	0,32
$S_{y/x}$	3,41	3,88	5,96	5,43	2,89	6,47
DT_{50}	13,86	1,49	1,00	33,16	6,08	2,16
DT_{90}	44,53	4,94	3,33	110,17	20,20	7,19

R^2 : correlación lineal

C_0 : concentración inicial

k : constante de velocidad

$S_{y/x}$: desviación típica

DT_{50} : tiempo en horas para consumir el 50% del plaguicida

DT_{90} : tiempo en horas para consumir el 90% del plaguicida

El DT_{50} varió de 1 hora para el quinoxifen a 14 horas para la flonicamida en el experimento de verano, mientras que en invierno los valores fueron algo más altos, oscilando entre 2 horas para el quinoxifen y 33 horas para flonicamida.

Los valores calculados DT_{90} son inferiores a 45 horas en verano y 111 horas en invierno.

Por tanto, en invierno los tiempos de vida de los compuestos fueron más altos en todos los casos. Esto es debido a que la radiación UV acumulada en invierno (UVA+UVB) fue unas tres veces menor que en verano. En la Figura 24 se aprecia que la energía en verano fue de 2.926 KJ m^{-2} mientras que en invierno solo llegó a 1.015 KJ m^{-2} .

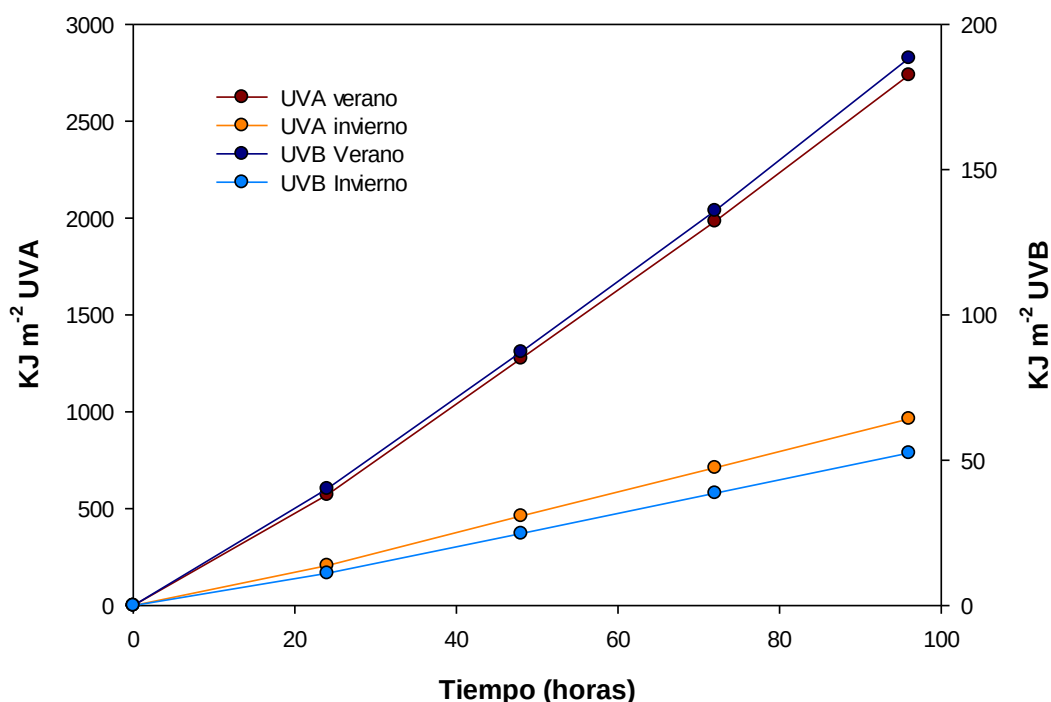


Figura 25: Radiación acumulada durante los experimentos (UVA+UVB)

En general, la velocidad de oxidación de los compuestos orgánicos se calcula midiendo la desaparición del compuesto objetivo en función del tiempo. Habitualmente este enfoque proporciona una buena imagen del proceso de oxidación.

Sin embargo, en este caso existe la posibilidad de formación de especies intermedias y la degradación total del compuesto objetivo no siempre corresponde a la mineralización total de los plaguicidas a CO_2 y H_2O .

De este modo, aunque la eficiencia del proceso de degradación fue del 100% (verano) y 97% (invierno), la medición de carbono orgánico disuelto (COD) al final del experimento fue del 18% en verano y del 24% en invierno de la cantidad inicial. Solamente se mide inicialmente y al finalizar el experimento.

Este hecho podría deberse a la generación de algunas especies transitorias no degradables originadas durante el experimento y a la presencia de coadyuvantes en las muestras comerciales de plaguicidas.

Al final del experimento, la concentración de Ti^{4+} disuelto en agua fue inferior a $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ en ambos ensayos, por lo tanto evitamos posibles problemas de toxicidad relativa al titanio disuelto en agua.

En resumen, los resultados obtenidos demostraron que el sistema $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ es muy efectivo a la hora de eliminar los contaminantes estudiados, alcanzándose una elevada mineralización tras 4 días de tratamiento tanto en verano como en invierno, y reduciendo casi completamente la cantidad de estos compuestos. Esto puede deberse a

que el TiO_2 presenta una gran estabilidad química que le permite trabajar en un amplio rango de pH y puede 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 25).

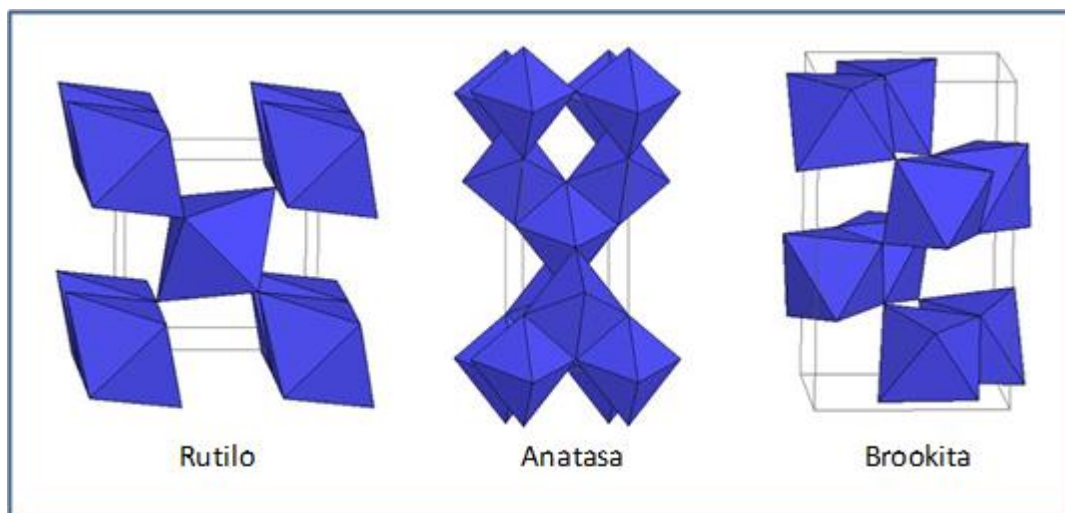


Figura 26: Fases cristalinas del TiO_2 [70].

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 [71]. Las dos fases más importantes en fotocátalisis 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 [72] probablemente debido a un área específica superior [73], una mayor separación entre bandas [74] [75] y a diferencias de tiempos de vida de los fotoportadores [73]. El dióxido de titanio comercializado por Degussa (TiO_2 P25) y empleado en este trabajo, es el más utilizado; está formado por una mezcla híbrida de rutilo y anatasa (30/70 %) y su gran área superficial ($50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y su pequeño tamaño de partícula ($<21 \text{ nm}$) le confiere una gran eficiencia fotocatalítica, como ha quedado reflejado en este ensayo y en otros trabajos publicados [76] [77]

6 CONCLUSIONES

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

La metodología desarrollada para el análisis de flonicamida, cipriconaxol y quinoxifen en agua, permitió su correcta identificación y cuantificación de un modo rápido, simple y preciso. Además, se consiguió reducir los volúmenes de disolvente necesarios, con la consiguiente disminución del coste del análisis y la reducción del riesgo de contaminación medioambiental y para la salud.

La optimización del proceso foto catalítico permitió establecer las concentraciones óptimas de dos parámetros fundamentales que influyen en el desarrollo del proceso de degradación: las concentraciones de catalizador y oxidante.

El empleo de catalizadores fotoquímicos en fase heterogénea (TiO_2) en combinación con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como oxidante, redujo considerablemente el tiempo de reacción. Las concentraciones óptimas fueron: 200 mg L^{-1} de catalizador y 200 mg L^{-1} de oxidante para los tres plaguicidas.

El experimento en la planta piloto demostró que la fotodegradación es un proceso aplicable tanto en verano como en invierno, aunque la eficiencia fue mayor en verano que en invierno.

Por último, y teniendo en cuenta que la contaminación de aguas, tanto superficiales como subterráneas, afecta a muchas zonas del globo terráqueo, el empleo de fotocatalizadores como el TiO_2 , en combinación con una fuente de energía renovable como la luz solar, de libre disponibilidad, inagotable y ausente de polución, se presenta como una tecnología rápida, económica y sostenible para la eliminación de residuos de plaguicidas, sobre todo, en el sureste español, caracterizado por recibir más de 3000 h de luz solar al año.

7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Departamento de Asuntos Económicos y Sociales de Naciones Unidas, división de población (2011)
- [2] FAO 2002, Agricultura mundial: hacia los años 2015/2030. ISBN 92-5-304761-5.
- [3] Perspectivas demográficas mundiales-2015 ONU.
- [4] Agua para las personas, agua para la vida, ONU, 2003.
- [5] Vanneuville W.; Werner B.; Water resources in Europe in the context of vulnerability. EEA Report 11/2012
- [6] Objetivo 6.3 de desarrollo sostenible de la ONU, 2015.
- [7] Calamari, D., Barg, U. 1993. Hazard assessment of agricultural chemicals by simple simulation models. En: *Prevention of Water Pollution by Agriculture and Related Activities*. Actas de la Consulta de Expertos de la FAO, Santiago, Chile, 20-23 de octubre de 1992, Water Report 1, FAO, Roma, pp. 207-222.
- [8] Metcalf & Eddy. Cajigas, Á., Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Trillo Montsoriu, J. d. D. (2000). *Ingeniería de aguas residuales: Tratamiento, vertido y reutilización* (3a ed.). Madrid [etc.]: McGraw-Hill
- [9] FAO. Food and Agriculture Organization, UN. 1990. *Agua y desarrollo agrícola sostenible*
- [10] Ongley, E.D. Lucha Contra la Contaminación Agrícola de los Recursos Hídricos. (Estudio FAO Riego y Drenaje - 55), 1997
- [11] 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.
- [12] DOCE: Diario Oficial de las Comunidades Europeas. 2013. Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 12 de agosto de 2013 por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas
- [13] DOCE: Directiva 2014/80/UE de la Comisión, de 20 de junio de 2014, que modifica el anexo II de la Directiva 2006/118/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro.
- [14] BOE: Real Decreto 1120/2012, de 20 de julio, por el que se modifica el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.

- [15] BOE: Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental.
- [16] BOE: Real Decreto 1075/2015, de 27 de noviembre, por el que se modifica el anexo II del 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.
- [17] Base de datos de la FAO.
- [18] DDT Regulatory History: A Brief Survey (to 1975), *U.S. EPA, July 1975*.
- [19] Agarwal, Ashok; Aponte-Mellado, Anamar; Premkumar, Beena J; Shaman, Amani; Gupta, Sajal (2012). "The effects of oxidative stress on female reproduction: a review". *Reproductive Biology and Endocrinology*. 10 (1): 49. doi:10.1186/1477-7827-10-49.
- [20] Romero, M.; J. Dorea y A. Granja (2000). "Concentrations of Organochlorine Pesticide in Milk of Nicaragua Mothers", *Arch Environ Health* . 55 (4): 274-278.
- [21] Burkhart, C. A. y C. N. Burkhart (2000). "Melanoma and Insecticides: Is There a Connection?", *J Am Acad Dermatol* . 42: 302-303
- [22] Metcalf, Robert L (2000). "Insect Control". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. doi:10.1002/14356007.a14_263. ISBN 3527306730
- [23] Frances M Dyro, MD; Organophosphates: Background, Pathophysiology, Epidemiology". 2016-11-29.
- [24] Goodman, Brenda (21 Apr 2011). "Pesticide Exposure in Womb Linked to Lower IQ". *Health & Pregnancy*.
- [25] Blain, P. G. (2001). "Adverse Health Effects after Low-Level Exposure to organophosphates", *Occup Environ Med* . 58 (11): 689-693
- [26] Fukuto, T. R. (1990). "Mechanism of action of organophosphorus and carbamate insecticides". *Environmental Health Perspectives*. 87: 245–254. PMC 1567830.
- [27] OPS/OMS, 1993; Hayes, 1982.
- [28] Soderlund, David M; Clark, John M; Sheets, Larry P; Mullin, Linda S; Piccirillo, Vincent J; Sargent, Dana; Stevens, James T; Weiner, Myra L (2002). "Mechanisms of pyrethroid neurotoxicity: Implications for cumulative risk assessment". *Toxicology*. 171 (1): 3–59. doi:10.1016/s0300-483x(01)00569-8. PMID 11812616.
- [29] Thatheyus, A.J; Gnana Selvam, A.Deborah (2013). "Synthetic Pyrethroids: Toxicity and Biodegradation". *Applied Ecology and Environmental Sciences*. 1 (3): 33–6. doi:10.12691/aees-1-3-2.
- [30] Kollmeyer, Willy D.; Flattum, Roger F.; Foster, James P.; Powell, James E.; Schroeder, Mark E.; Soloway, S. Barney (1999). "Discovery of the Nitromethylene Heterocycle Insecticides". In Yamamoto, Izuru; Casida, John. *Nicotinoid Insecticides and the Nicotinic Acetylcholine*

- [31] Yamamoto, Izuru (1999). "Nicotine to Nicotinoids: 1962 to 1997". In Yamamoto, Izuru; Casida, John. *Nicotinoid Insecticides and the Nicotinic Acetylcholine Receptor*. Tokyo: Springer-Verlag. pp. 3–27
- [32] Gervais, J.A.; Luukinen, B.; Buhl, K.; Stone, D. (April 2010). "Imidacloprid Technical Fact Sheet" (PDF). National Pesticide Information Center. Retrieved 12 April 2012.
- [33] Ortega-Ceseña, J.; F. Espinosa-Torres y L. López-Carrillo (1994). "El control de los riesgos para la salud generados por los plaguicidas organofosforados en México: retos ante el Tratado de Libre Comercio", *Salud Pública Mexicana*, 36: 624-632
- [34] Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. La alimentación y el medio ambiente. *Desarrollo Coop* (Alemania Federal) 1986;1:18-20.
- [35] Tomlin, CDS (Ed.). 2009. *The Pesticide Manual*. 15th Edition . British Crop Protection Council. UK.
- [36] Gustafson, D.I. 1989. Groundwater ubiquity score. A simple method for assessing pesticide leachability, *Environ. Toxicol. Chem.* 8, 339–357.
- [37] Anuario de Estadística del Ministerio de Agricultura y pesca (2016).
- [38] Snyder, S.A.; Wert, E.C.; Rexing, D.J.; Ozone oxidation of endocrine disruptors and pharmaceuticals in Surface water and wastewater. *Ozone Sci. Eng* 2006. 28. 445-460
- [39] Stackelberg, P.E.; Gibs, J.; Furlong, E.T. Meyer, M.T. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Sci. Total Environ.* 2007, 377, 255-272
- [40] Gasperi, J.; Rocher, V.; Gilbert, S.; Azimi, S. Occurrence and removal and removal of priority pollutants by lamellar clarification and biofiltration. *Water Res.* 2010, 44, 3065-3076
- [41] Dougherty J, Swarzenski P, Dinicola R, Reinhard M, 2010. Occurrence of herbicides and pharmaceutical and personal care products in surface water and groundwater around Liberty Bay, Puget Sound, Washington. *J Environ Qual.* 39: 1173-80
- [42] Pierre, B., 2010. Chapter 9 -Membrane bioreactors: Theory and applications to wastewater reuse. In *Sustainability science and engineering*, Volume 2: 255-292
- [43] <https://indonesian.alibaba.com/product-detail/good-price-of-uf-membrane-4040-pvc-pvdf-ultrafiltration-hollow-fiber-membrane-in-uf-system-machine-60484073025.html> (29-12-17)
- [44] Acero, Juan. Retention of emerging micropollutants from UP water by ultrafiltration and nanofiltration. *Chemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 163. P. 264-272
- [45] Rossner, Alfred; Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water Research* 2010 Vol. 44 p 578/588.
- [46] <http://www.carbonanswers.com/carbonadsorptionabsorption.html> (13-01-18)

- [47] MUTAMIM, N. S. A.; NOOR, Z. Z.; HASSAN, M. A. A.; OLSSON G. Application of membrane bioreactor technology in treating high strength industrial wastewater: a performance review. *Desalination*, v. 305, p. 1-11, 2012.
- [48] Petrovic, M; Gonzalez, Susana. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trens in analytical chemistry* 2003 p.685-696
- [49] <https://www.lenntech.com/processes/submerged-mbr.htm> (29-12-17)
- [50] Tambosi, Jose Luis. Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors. *Desalination* 2010 p.148-156
- [51] Bolong, N.; A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* 2009. Vol 239, p. 229-246.
- [52] *Procesos Avanzados de Oxidación: Parte 1: Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes* Xavier Domènech et al, 2012
- [53] Goacate, Parag & Pandit, Aniruddha. A review of imperative technologies for wastewater treatment. *Advances in environmental research*, 2004. P.501-551
- [54] Mills, A., Le Hunte, S. 1997. An overview of semiconductor photocatalysis. *J.Photochem. Photobiol. A*, 108, 1-35.
- [55] Daneshvar, N; Salari, D; Khataee, A.R (2004). "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 162 (2–3): 317–322.
- Blanco y cos 1994
- [56] Blanco, J., Malato S., Fernández, P., Vidal, A., Morales, A., Trincado, P., Oliveira, J.C., Minero, C., Musci, M., Casalle, C. Brunotte, M., Tratzky, S., Dischinger, N., Funken, K.H., Sattler, C., Vincent, M., Collares-Pereira, M., Mendes, J.F., Rangel, C.M. 1999. Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. *Solar Energy*, 67, 317-330.
- [57] Bahnemann, D. 2004. Photocatalytic wáter treatment: Solar energy applications. *Solar energy* 77, 445-459.
- [58] Herrmann, J.M. 2005. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, *Top. Catal.* 34, 49–65
- [59] 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.
- [60] Lemaire, J; Campbell, I; Hulpke, H; An assesment of test methods for photodegradation of chemicals in environment. *Chemosphere* 1982, 11.
- [61] <http://dimetilsulfuro.es/2015/05/27/solares-con-filtros-quimicos-o-fisicos/> (29-12-17)
- [62] <http://www.heliosquartz.com/prodotti/lampade-uv-a-media-pressione/?lang=es>. (30-12-17)
- [63] <http://www.barnizadoencoladomueble.com/el-curado-de-barnices-por-radiacion-uv/> (30-12-17)

[64] [http://www.phoseon.es/technology/led-uv-wavelength. \(14-01-18\)](http://www.phoseon.es/technology/led-uv-wavelength. (14-01-18))

[65] [https://fjferre.webs.ull.es/Apuntes3/Leccion02/3_el_espectro_de_radiacin.html. \(14-01-18\)](https://fjferre.webs.ull.es/Apuntes3/Leccion02/3_el_espectro_de_radiacin.html. (14-01-18))

[66] Fenoll, J., Ruiz, E., Flores, P., Vela, N., Hellín, P., Navarro, S. 2011. Use of farming and agro- industrial wastes as versatile barriers in reducing pesticide leaching through soil columns. *J. Hazard. Mater.* 187, 206-212

[67] Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W. 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis; recent overview and trends. *Catal. Today*, 147, 1-59.

[68] Evgenidou, E., Konstantinou, I., Fytianos, K. Poulios, Albanis, T. 2007. Photocatalytic Oxidation of Methyl Parathion over TiO_2 and ZnO suspensions, *Catal. Today* 124, 156-162.

[69] Zeltner, W.A., Hill, C.G. Jr, Anderson, M.A. 1993. Supported titania for photodegradation. *Chemtech* 23, 21-28.

[70] Sauthier, G. 2012. *Preparación y caracterización de capas delgadas y estructuras de óxido de titanio para aplicaciones fotocatalíticas mediante radiación UV o visible*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona.

[71] Dachille, F., Simons, P. Y., Roy, R. 1968. Pressure temperature studies of anatase, brookite, rutile and TiO_2 . *Am. Mineral.* 53, 1929-1930.

[72] 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.

[73] Xu, M., Gao, Y., Moreno, E. M., Kunst, M., Muhler, M., Wang, Y., Idriss, H., Wöll C. 2011. Photocatalytic activity of bulk TiO_2 anatase and rutile single crystals using infrared absorption spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* 106, 138302

[74] Pascual, J., Camassel, J., and Mathieu, H. Phys. 1978. Piezo-spectroscopic investigation of nature of subsidiary valence band extrema in TiO_2 . *Solid. State. Commun.*, 28,239-241.

[75] Tang, H., Berger, Schmid, P.E., Levy, F., Burri, G. 1993. Photoluminescence in TiO_2 anatase single-crystals. *Solid State Commun.* 87, 847-850.

[76] Sakithivel S., Neppolian B. Arabindoo B., Palanichamy M., Murugesan V. 2000. TiO_2 catalyzed photodegradation of leather dye, acid green 16. *J.Sci.Ind. Res. (India)* 59, 556-562.

[77] Yamazaki S., Matsunaga S., Hori k. 2001. Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO_2 pellets. *Water Research* 35, 1022-1028.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: <i>Progresión población municipal.</i>	8
Figura 2: <i>Uso de plaguicidas en España.</i>	15
Figura 3: <i>Membrana de ultrafiltración.</i>	23
Figura 4: <i>Adsorción, mecanismo de funcionamiento.</i>	24
Figura 5: <i>MBR, mecanismo de funcionamiento.</i>	25
Figura 6: <i>Representación de una partícula de semiconductor expuesta a la luz.</i>	28
Figura 7: <i>Espectro de radiación en la longitud de onda de los UV.</i>	30
Figura 8: <i>Espectro típico de una lámpara de mercurio de baja presión.</i>	31
Figura 9: <i>Eficiencia energética de una lámpara de mercurio de baja presión.</i>	31
Figura 10: <i>Comparativa de espectros de dos lámparas LED y una lámpara de mercurio.</i>	32
Figura 11: <i>Espectro solar.</i>	33
Figura 12: <i>Esquema y foto del reactor fotoquímico empleado.</i>	34
Figura 13: <i>Esquema de la planta piloto empleada.</i>	41
Figura 14: <i>Planta piloto empleada en los experimentos de fotocátalisis.</i>	42
Figura 15: <i>Cromatograma de los iones extraídos para las dos transiciones seleccionadas, para cada uno de los plaguicidas estudiados en una muestra de agua.</i>	47
Figura 16: <i>Optimización de la concentración de catalizador para ciproconazol.</i>	48
Figura 17: <i>Optimización de la concentración de catalizador para flonicamida.</i>	49
Figura 18: <i>Optimización de la concentración de catalizador para quinoxifen.</i>	49
Figura 19: <i>Optimización de la concentración de oxidante para ciproconazol.</i>	51
Figura 20: <i>Optimización de la concentración de oxidante para flonicamida.</i>	51
Figura 21: <i>Optimización de la concentración de oxidante para quinoxifen.</i>	52
Figura 22: <i>Evolución de ciproconazol durante el fotoperiodo estudiado en verano e invierno.</i>	53
Figura 23: <i>Evolución de flonicamida durante el fotoperiodo estudiado en verano e invierno.</i>	53
Figura 24: <i>Evolución de quinoxifen durante el fotoperiodo estudiado en verano e invierno.</i>	54
Figura 25: <i>Radiación acumulada durante los experimentos (UVA+UVB).</i>	56
Figura 26: <i>Fases cristalinas de TiO₂.</i>	57

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: <i>Previsión de consumo de calorías.</i>	9
Tabla 2: <i>Principales contaminantes de ecosistemas acuáticos.</i>	11
Tabla 3: <i>Tratamientos tradicionales de aguas residuales.</i>	12
Tabla 4: <i>Legislación de protección de aguas.</i>	13
Tabla 5: <i>Límites de concentración de plaguicidas en agua potable.</i>	14
Tabla 6: <i>Uso de plaguicidas en el mundo.</i>	14
Tabla 7: <i>Principales propiedades físico-químicas de los compuestos estudiados.</i>	19
Tabla 8: <i>Clasificación de PAO's</i>	26
Tabla 9: <i>Experimentos para la determinación de la concentración óptima de catalizador.</i>	35
Tabla 10: <i>Experimentos para la determinación de la concentración óptima de agente oxidante.</i>	36
Tabla 11: <i>Parámetros constants en los experimentos de la planta piloto.</i>	37
Tabla 12: <i>Condiciones cromatográficas de análisis.</i>	39
Tabla 13: <i>Condiciones analíticas para los plaguicidas estudiados.</i>	46
Tabla 14: <i>Parámetros cinéticos de las reacciones.</i>	55