



Universidad de Murcia



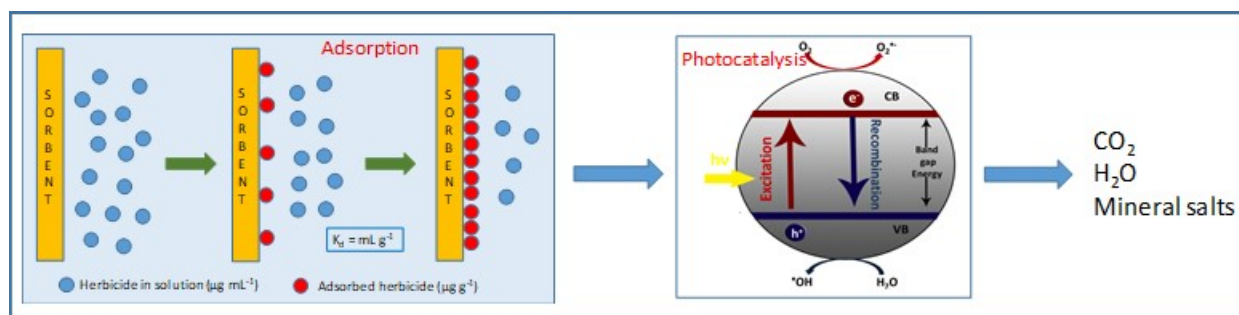
Facultad de Química

TRABAJO FIN DE MASTER EN QUÍMICA FINA Y MOLECULAR

ELIMINACIÓN DE RESIDUOS DE HERBICIDAS EN AGUA MEDIANTE PROCESOS DE ADSORCIÓN Y OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA

REMOVAL OF HERBICIDE RESIDUES IN WATER THROUGH ADSORPTION AND PHOTOCATALYTIC OXIDATION PROCESSES

Graphical Abstract



Abderrazak El Aatik

2018

ÍNDICE

Resumen	1
Abstract	2
1 INTRODUCCIÓN	3
1.1 El agua, un recurso básico	3
1.2 El problema de la contaminación hídrica	7
1.2.1 Contaminantes en agua	8
1.2.1.1 Plaguicidas.....	10
1.2.1.2 Fuentes de contaminación en el medio hídrico	12
1.3 Técnicas de remediación de aguas contaminadas.....	14
1.3.1 Adsorción	15
1.3.2 Tecnologías Avanzadas de Oxidación	18
2 OBJETIVOS	25
3 MATERIAL Y MÉTODOS	26
3.1 Plaguicidas estudiados.....	26
3.2 Ingredientes activos y reactivos.....	27
3.3 Agua, adsorbentes y fotocatalizadores utilizados.....	27
3.4 Determinaciones analíticas.....	28
3.4.1 Extracción.....	28
3.4.2 Análisis cromatográfico.....	29
3.5 Análisis estadístico	29
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
4.1 Determinación analítica.....	30
4.2 Cinética de adsorción.....	31
4.3 Cinética de degradación mediante fotocatalisis solar	41
5 CONCLUSIONES	46
6 BIBLIOGRAFÍA	48
ANEXOS	51



D. Abderrazak El Aatik, estudiante del Máster en Química Fina y Molecular de la Facultad de Química de la Universidad de Murcia, **DECLARO:**

Que el Trabajo de Fin de Máster que presento para su exposición y defensa titulado **ELIMINACIÓN DE RESIDUOS DE HERBICIDAS EN AGUA MEDIANTE PROCESOS DE ADSORCIÓN Y OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA** y cuyos tutores son

Doña Mercedes Llorens Pascual del Riquelme y Don. Simón Navarro García

es original y que todas las fuentes utilizadas para su realización han sido debidamente citadas en el mismo.

Murcia, a 3 de septiembre de 2018.

Abderrazak El Aatik

RESUMEN

La Agricultura moderna depende en gran manera del uso de plaguicidas, los cuales ayudan a los agricultores a producir alimentos de buena calidad a precios razonables. Sin embargo, estos compuestos pueden ocasionar efectos indeseables, los cuales deben ser identificados y en la manera de lo posible, eliminados. Todos los plaguicidas están sujetos a un procedimiento de aprobación de acuerdo con la legislación de la UE y las propias de cada estado miembro. La Regulación 1107/2009 sobre Productos para la Protección de las Plantas y la Directiva de Uso Sostenible (2009/128/EC) constituyen elementos esenciales en este contexto. Sin embargo, determinados riesgos son inevitables, ya que el empleo de plaguicidas tiene un impacto sobre el medio ambiente debido a la deriva por pulverización, lixiviación y escorrentía en el agua, etc., pudiendo afectar a organismos beneficiosos.

Por ello, en este trabajo se ha estudiado la eliminación de residuos de cuatro herbicidas (metamitrón, isoxabén, diurón y simazina) en aguas contaminadas, mediante dos técnicas de remediación (adsorción y fotocátalisis heterogénea). Para la degradación de estos compuestos en aguas se evaluó, por una parte, el efecto de la adsorción de distintos adsorbentes (carbón activo, bagazo cervecero, residuos de café y bentonita) sobre la retención de estos contaminantes y por otra, su eliminación mediante el proceso de fotocátalisis heterogénea.

En conclusión, podemos establecer, por una parte, el siguiente orden de efectividad de los adsorbentes ensayados: carbón activo >>> bentonita > residuos de café ~ bagazo cervecero. Y, por otra parte, podemos afirmar que, el empleo de materiales semiconductores (TiO_2 y ZnO), especialmente TiO_2 , en tándem con un oxidante como $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y una fuente de energía renovable (luz solar), se presenta como una tecnología efectiva, rápida y económica para la remediación de aguas superficiales y/o subterráneas contaminadas con plaguicidas, sobre todo, en determinadas zonas mediterráneas como el sureste español con más de 3.000 horas de sol al año.

Palabras clave: Agua, degradación, plaguicidas, adsorción y fotocátalisis heterogénea.

ABSTRACT

Modern agriculture depends to a large degree on the use of pesticides. Pesticides help farmers and growers to produce good quality food at reasonable prices. At the same time, there may be undesirable side effects, which must be identified and, as far as possible, eliminated. All pesticides are subject to an approval procedure under EU legislation, and often under national legislation. Plant Protection Products Regulation 1107/2009 and the Sustainable Use Directive 2009/128/EC are essential elements in this context. However, some risks are inevitable because the use of pesticides has an impact on the natural environment through spray drift, leaching and run-off into water, or even affect non-target organisms.

Therefore, in this work we have studied the elimination of residues of four herbicides (metamitron, isoxaben, diuron and simazine) in polluted water, through two remediation techniques (heterogeneous photocatalysis and adsorption). For the degradation of these compounds in water, on the one hand, the effect of the adsorption of different adsorbents (activated charcoal, brewers' spent grains, spent coffee grounds and bentonite) on the retention of these pollutants was evaluated. On the other hand, their elimination by heterogeneous solar photocatalysis was studied.

In summary, we can establish the following order of effectiveness of the adsorbents tested: activated charcoal >>> bentonite > spent coffee grounds ~ spent grains. On the other hand, the use of semiconductor materials such as TiO₂ and ZnO, especially the former, in tandem with an oxidant as Na₂S₂O₈ and a renewable energy source (sunlight) is presented as an effective, fast and economical technology for the remediation of surface and/or groundwater polluted with pesticides. This is especially attractive in certain Mediterranean areas like SE of Spain receiving more than 3,000 hours of sunlight per year.

Keywords: Water, degradation, pesticides, adsorption and heterogeneous photocatalysis.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 EL AGUA, UN RECURSO BÁSICO

El agua es un recurso natural escaso en determinadas zonas del planeta e indispensable para la vida humana y el sostenimiento del medio ambiente. Sin embargo, a consecuencia del rápido desarrollo socioeconómico y del uso inadecuado que se ha hecho de ella como medio de eliminación de contaminantes, ha sufrido un alarmante deterioro en los últimos años. Durante décadas, toneladas de sustancias biológicamente activas, sintetizadas para su uso en la agricultura, la industria, la medicina, etc., han sido vertidas al medio ambiente sin reparar en las posibles consecuencias. Al problema de la contaminación, que comenzó a hacerse notable ya a principios del siglo XX, cabe añadir el de la escasez, aspecto éste que está adquiriendo proporciones alarmantes a causa de la creciente desertización que está sufriendo el planeta. Las medidas legislativas que se han ido adoptando progresivamente para evitar la contaminación química del agua y los riesgos que se derivan de ella han contribuido a paliar parcialmente esta situación. Sin embargo, la creciente demanda de agua y el descubrimiento continuo de nuevos contaminantes potencialmente peligrosos dejan clara la necesidad de seguir investigando en todas aquellas áreas que puedan contribuir a proteger la salud humana y la del medio ambiente, conseguir un uso sostenible del agua y atenuar los efectos de las sequías.

El agua es un recurso indispensable para la vida y su disponibilidad presenta

una limitación en cantidad y calidad con una distribución espaciotemporal que hace necesaria su regulación y gestión. El consumo de agua mundial crece incesantemente debido al aumento demográfico, lo que plantea problemas serios de escasez hídrica en muchos países del mundo. La necesidad de aumentar la provisión de agua no está sólo relacionada con la escasez de las cantidades disponibles, sino también con la degradación de la calidad de la misma. De la cantidad total de agua de la corteza terrestre (1.400 millones de km³), el 97 % se encuentra en océanos y mares, y sólo el 3% corresponde a aguas continentales (Figura 1.1). Del total de agua dulce, 4/5 partes están en forma de hielo en los glaciares y casquetes polares y 1/5 parte está en forma líquida (principalmente aguas subterráneas), de manera que tan sólo el 0,014 % corresponde a las aguas de los lagos, ríos, embalses, suelos y atmósfera (Madrid, 2009; EOI, 2014).

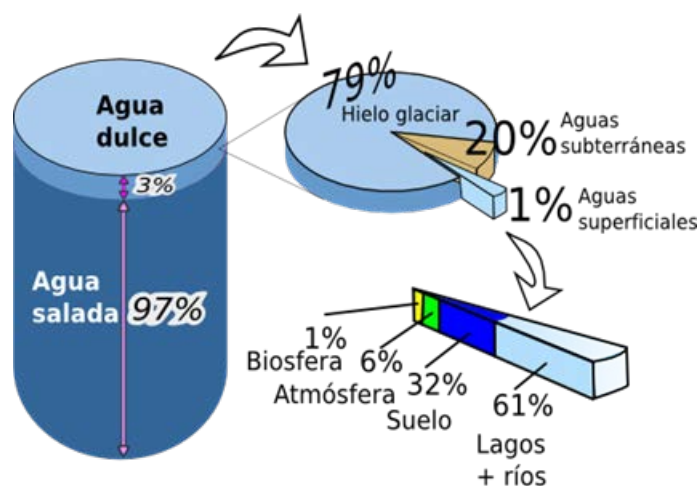


Figura 1.1: Distribución del agua en la Tierra.

La escasez de agua afecta ya a todos los continentes. Cerca de 1.200 millones de personas, casi una quinta parte de la población mundial, vive en áreas de escasez física de agua, mientras que 500 millones se aproximan a esta situación. Otros 1.600 millones, alrededor de un cuarto de la población mundial, se enfrentan a situaciones de escasez económica de agua, donde los países carecen de la infraestructura necesaria para transportar el agua desde ríos y acuíferos. La escasez de agua constituye uno de los principales desafíos del siglo XXI al que se están enfrentando ya numerosas sociedades de todo el mundo. A lo largo del último siglo, el uso y consumo de agua creció a un ritmo dos veces superior al de la tasa de crecimiento de

la población y, aunque no se puede hablar de escasez hídrica a nivel global, va en aumento el número de regiones con niveles crónicos de carencia de agua. La escasez de agua es un fenómeno no sólo natural, sino también causado por la acción del ser humano. Hay suficiente agua potable en el planeta para abastecer a los 7.000 millones de personas que lo habitamos, pero está distribuida de forma irregular, se desperdicia, está contaminada y se gestiona de forma insostenible en no pocas ocasiones (ONU, 2014). A partir de los últimos sesenta años, el crecimiento se concentró principalmente en los países en desarrollo, tendencia que se mantiene al 2050. Se estima que, para ese año, la población mundial será de 9.150 millones.

Las diversas estimaciones coinciden en prever, hacia finales del siglo XXI, incrementos de la temperatura a nivel mundial, de dos a cuatro grados centígrados. Entre los escenarios generados por el Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés), se espera que dicho aumento en la temperatura impacte de manera significativa el ciclo hidrológico.

Una forma de medir el impacto de las actividades humanas en los recursos hídricos es la denominada huella hídrica (*water footprint*), la cual resulta de sumar el agua que utiliza cada persona para sus diversas actividades y la que es necesaria para producir los bienes y servicios que consume. Los cuatro factores principales que determinan la huella hídrica de un país son: el nivel de consumo, el tipo de consumo, el clima y la eficiencia con la que se utiliza el agua. De acuerdo con este concepto, cada ser humano utiliza en promedio 1.240 m³ de agua por año; sin embargo, las diferencias son muy grandes entre los países. En estos cálculos se incluye tanto el agua extraída de los acuíferos, lagos, ríos y arroyos (agua azul), que corresponde con el consumo doméstico, industrial y agrícola, como el agua de lluvia que queda almacenada en el suelo en forma de humedad y que es utilizada por la vegetación para su sustento (agua verde) y el volumen de agua contaminada que se genera en los procesos productivos (agua gris).



Un concepto íntimamente ligado al de la huella hídrica es el que se refiere al contenido de agua virtual. El contenido de agua virtual de un producto es la cantidad de agua que fue empleada en su proceso productivo. El intercambio comercial entre

países conlleva implícito un flujo de agua virtual entre ellos, que corresponde al agua que se empleó en la generación de los productos o servicios importados o exportados. El volumen total de agua virtual intercambiado entre los países del mundo es de 1.625 km³ por año, del cual, aproximadamente el 80 % corresponde a productos agrícolas, mientras que el resto corresponde a productos industriales.

Por otra parte, el problema del abastecimiento se agudiza si se tiene en cuenta que una buena proporción de las aguas superficiales y subterráneas, es decir, las que son más aprovechables para la población, está contaminada por el vertido indiscriminado de residuos generados por la actividad del hombre en centros urbanos, rurales e industriales. La ONU estima que cada día se eliminan 2 millones de toneladas de residuos a través de los cauces de agua. Esto hace que la disponibilidad del agua potable se reduzca y que se tengan que recurrir a métodos de tratamiento, más o menos costosos, para extraer los residuos y evitar daños indirectos en el ecosistema, aunque no siempre se consigue. En el círculo vicioso de la pobreza y la enfermedad, el agua y el saneamiento insuficientes constituyen a la vez la causa y el efecto: aquellos que no disponen de suministro de agua suficiente y abordable son los más pobres y la falta de sistemas de conducción de aguas por cañerías provocan multitud de enfermedades infecciosas. Una estimación realizada por parte de la OMS y la UNICEF en el año 2002, advirtió que 1.100 millones de individuos carecían de las instalaciones hídricas necesarias para abastecerse y 2.400 millones no tenían acceso a sistemas de saneamiento, siendo la proporción de poblaciones sin servicio de abastecimiento y saneamiento de los continentes más pobres, Asia y África (UNESCO, 2003). Se estima que la mejora en los servicios de agua potable y saneamiento podría reducir anualmente el número de fallecimientos de niños en 2.2 millones. Dicha mejora también reduciría los costos en salud pública, y la productividad perdida por enfermedades y por muertes prematuras.

En este sentido, el *Desarrollo Sostenible* constituye uno de los mayores desafíos en la actualidad. El desarrollo será sostenible si se logra el equilibrio entre los distintos factores que influyen en la calidad de vida en base a una explotación racional de los recursos, satisfaciendo las necesidades de las sociedades actuales sin comprometer las necesidades de las futuras. Así, el objetivo principal del desarrollo sostenible es el incremento de la producción de alimentos, pero haciendo un uso racional de los recursos naturales. Precisamente, para realizar una producción agroalimentaria de

manera sostenible hay que hacer referencia al agua.

A principios del siglo XX, se planteó un modelo de aprovechamiento hídrico basado únicamente en el regadío y las obras hidráulicas, pero no se adaptó a la nueva problemática de una sociedad con valores y preferencias ambientales que impone una nueva cultura del agua, basada, no sólo en una gestión del agua desde y para los sectores económicos directamente beneficiados para su uso, sino también y sobre todo, en el reconocimiento de las funciones ambientales del agua que inciden en la naturaleza y en la calidad de vida de los ciudadanos. Por tanto, el aprovechamiento del agua disponible para las actividades socioeconómicas se sujetará a las funciones ambientales del propio recurso. En consecuencia, el reto en la gestión del agua, pasa por preservar su utilización de forma sostenible.

1.2 EL PROBLEMA DE LA CONTAMINACIÓN HÍDRICA

La contaminación de los recursos hídricos a nivel mundial no consiguió motivar el interés científico hasta el inicio de los años setenta del pasado siglo. La contaminación del agua subterránea por los agroquímicos aplicados en la agricultura era desconocida, ya que se suponía que los plaguicidas y los fertilizantes se degradaban en condiciones naturales a través del suelo, evitándose de esta forma que alcanzaran las aguas subterráneas. Hoy día, sin embargo, está claro que una utilización inadecuada de los fitosanitarios, puede afectar de forma negativa la calidad del agua subterránea.

La contaminación del agua se puede definir como cualquier modificación, natural o artificial, que directa o indirectamente cambia la calidad del agua y destruye o perturba los recursos naturales (DOCE, 2000). Tal y como se desprende de la definición anterior, el origen de la contaminación es fundamentalmente antropogénico, es decir, son las actividades generadas por el hombre las que provocan estos fenómenos, tales como la minería, el vertido de residuos sólidos o aguas de origen industrial o urbano, la lluvia ácida, los vertidos radiactivos, la sobreexplotación de acuíferos, o las prácticas agrícolas inadecuadas como el riego excesivo, el empleo de aguas de mala calidad, el tratamiento incontrolado con plaguicidas y fertilizantes, el manejo inadecuado de residuos procedentes de la ganadería, el uso de enmendantes orgánicos contaminados o el mal empleo de los excedentes de fitosanitarios. No obstante, el origen de la contaminación puede ser también natural a partir de ciertas

manifestaciones de la Naturaleza como las erupciones volcánicas por la emisión de cenizas, los incendios forestales, etc. Independientemente de su origen, natural o antropogénico, las causas de la contaminación hídrica pueden ser clasificadas en dos grandes categorías: fuentes puntuales y no puntuales.

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

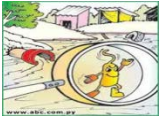

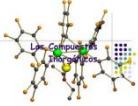

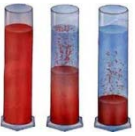


1.2.1 Contaminantes en agua

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

Hay muchos contaminantes orgánicos que pueden tener repercusiones negativas sobre los ecosistemas naturales y con efectos perniciosos sobre la calidad del agua potable, lo que genera un riesgo potencial para la salud del hombre. Entre ellos, destacan por su demostrada persistencia y/o toxicidad, los plaguicidas, cuyo control a nivel institucional es, en la actualidad, una prioridad.

La principal fuente de contaminación hídrica debida a los plaguicidas es la Agricultura, bien por el empleo de malas técnicas agrícolas (como la aplicación directa del compuesto en balsas o canales de riego), o simplemente por las interacciones que se establecen entre estas sustancias y el medio ambiente.

Tabla 1.1: Principales contaminantes en el ecosistema acuático.

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

En este sentido, Los residuos de plaguicidas pueden ser arrastrados superficialmente por las aguas de lluvia y contaminar ríos, lagos y mares; pueden permanecer en el suelo y contaminar los siguientes cultivos o ser lixiviados y contaminar aguas subterráneas (Navarro et al., 2007; Arias-Estévez et al., 2008). Si son muy volátiles, pueden pasar a la atmósfera y recorrer grandes distancias, aumentando el radio de acción de la contaminación. Aunque los ecosistemas poseen mecanismos químicos, microbiológicos y fotoquímicos que permiten la degradación de estas sustancias en mayor o menor extensión, en ocasiones sucede, que los productos de transformación son más peligrosos que el compuesto original.

1.2.1.1 Plaguicidas

La sostenibilidad es el eje principal del modelo europeo agrario, en donde la producción agrícola constituye uno de los pilares fundamentales dentro de este ámbito. La producción agrícola se apoya, entre otros medios de producción, en los productos fitosanitarios, los cuales tienen una gran importancia económica y medioambiental.

El término plaguicida incluye toda 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, productos agrícolas o alimentos para animales.

Los criterios de clasificación de estos compuestos son variados y están basados en diferentes características fundamentales. En función de la plaga sobre la que actúan los plaguicidas pueden ser: insecticidas (insectos), herbicidas (hierbas), fungicidas (hongos), nematocidas (nematodos), rodenticidas (roedores), etc. Igualmente, estos compuestos pueden ser inorgánicos como el sulfuro o el cobre, u orgánicos, perteneciendo a diferentes familias como los organoclorados, organofosforados, carbamatos, triazinas, ureas, nitroanilinas, benzimidazoles, etc.

Hay que destacar el hecho de que España es el primer consumidor de productos fitosanitarios de la Unión Europea, seguida por Francia e Italia (Figura 1.2). Durante 2015, 77.217 toneladas de plaguicidas fueron aplicadas en España, de las cuales, aproximadamente el 10 %, correspondieron a la Región de Murcia (24 kg/ha).

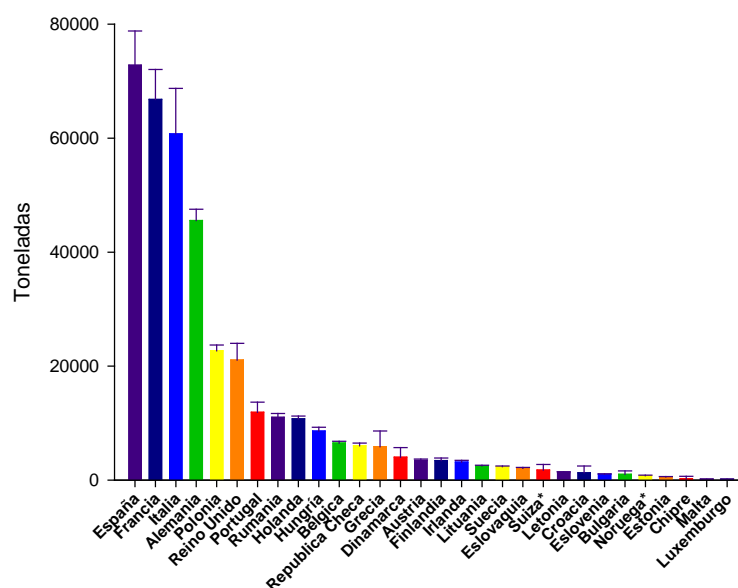


Figura 1.2: Ventas medias (2011-2015) de fitosanitarios en la UE-28, incluyendo a Noruega y Suiza.

Un factor decisivo de la Revolución Verde fue el desarrollo y aplicación de plaguicidas para combatir una gran variedad de parásitos y malas hierbas que, de lo contrario, disminuirían el volumen y calidad de la producción alimentaria. En lugares donde se practica el monocultivo intensivo, los plaguicidas constituyen el método habitual de lucha contra las plagas para que no se vea mermada su producción.

Por desgracia, los beneficios aportados por la química han ido acompañados de una serie de perjuicios, algunos de ellos tan graves que ahora representan una amenaza para la supervivencia a largo plazo de importantes ecosistemas, como consecuencia de la perturbación de las relaciones depredador-presa y la pérdida de biodiversidad. Sin embargo, teniendo en cuenta la situación demográfica actual, se hace necesario asegurar la demanda alimenticia de la población, por lo que, indefectiblemente, se han de utilizar mecanismos que garanticen el máximo rendimiento agrícola.

En definitiva, todos los actores implicados deben crear un plan de acción global que asegure un respeto por el medio ambiente pero que, al mismo tiempo, sea económicamente viable a la vez que socialmente aceptable, tal y como promulga la Agricultura Sostenible. Indudablemente, un uso racional de los plaguicidas exige el conocimiento de los problemas biológicos relacionados con el control de las plagas, y

éstos son numerosos y complejos. Es evidente que la utilización de los plaguicidas de forma abusiva o incontrolada, puede plantear serios problemas al alterar los equilibrios existentes en la naturaleza, tanto en las especies por las posibles resistencias que pueden generar como en el resto de los miembros de la cadena trófica.

1.2.1.2 Fuentes de contaminación en el medio hídrico

La Agricultura es una de las pocas actividades donde se descargan deliberadamente en el medio ambiente productos químicos para acabar con algunas formas de vida. Aunque el número de plaguicidas utilizados es muy elevado, la utilización más abundante suele estar asociada a un pequeño número de productos.

Muchas pueden ser las fuentes de contaminación medioambiental ocasionadas por plaguicidas. Se estima que aproximadamente un 68 % de las causas de este problema tienen su origen en la actividad agrícola, un 17 % se debe a procesos industriales, un 8 % al uso doméstico de estos compuestos y un 7 % correspondería a diversos usos (Cooper, 1991). De entre las fuentes de contaminación de plaguicidas en el medio hídrico podemos destacar:

- ✓ Aplicación directa en el agua.
- ✓ Escorrentía superficial.
- ✓ Transporte atmosférico.
- ✓ Lavado hacia aguas subterráneas.
- ✓ Vertido de efluentes industriales.
- ✓ Uso doméstico.

Hay pruebas abrumadoras de que el uso agrícola de los plaguicidas tiene importantes efectos en la calidad del agua y provoca serias consecuencias ambientales, como se ha indicado anteriormente. Estos efectos van a estar asociados a diferentes factores:

- Ingrediente activo en la formulación de los plaguicidas.
- Contaminantes que existen como impurezas en el ingrediente activo.
- Coadyuvantes que se mezclan con el ingrediente activo (humectantes, diluyentes, adherentes, soluciones reguladoras, conservantes, emulsionantes, etc.).

- Productos que se forman durante la degradación química, microbiana o fotoquímica del ingrediente activo (metabolito).

Por otro lado, hay que tener en cuenta, a la hora de abordar la problemática de los residuos de plaguicidas en sistemas acuáticos que, más que la aplicación directa de esos compuestos en el agua, la mayor fuente contaminación en aguas superficiales, ya sean lagos o ríos, y marinas corresponde a la escorrentía superficial (contaminación indirecta) que se produce en el campo tras su aplicación. Dependiendo de las propiedades físicas del suelo (normalmente en suelos con un alto porcentaje de la fracción arenosa), los residuos de plaguicidas pueden ser también lixiviados y pasar indirectamente a las aguas subterráneas (Bear y Cheng, 2010). En este sentido, muchos han sido los esfuerzos realizados y avances conseguidos para controlar la contaminación debida a focos puntuales. Por el contrario, los progresos en relación al control de la contaminación debida a fuentes no puntuales, en aguas superficiales y subterráneas, son escasos debido principalmente a la estacionalidad, variabilidad inherente y diversidad del origen de la contaminación (Albanis *et al.*, 1998).

Igualmente, las aguas superficiales y subterráneas contaminadas pueden, a su vez, causar sus efectos sobre el agua potable. En áreas urbanas, el agua contaminada es frecuentemente utilizada en las plantas de tratamiento de agua, por lo que su destino final es el usuario. En zonas rurales, el agua potable puede ser obtenida a partir de pozos alimentados por acuíferos contaminados.

Las fuentes de contaminación de las aguas residuales incluyen industrias, granjas, minas, etc. La Agricultura, y ciertas actividades industriales, constituyen las principales fuentes de contaminación de las aguas residuales. Cuando éstas están asociadas con la actividad agrícola se consideran fuentes localizadas, por lo que su regulación se realiza como aguas residuales industriales, si bien pueden ser redistribuidas después de su tratamiento como agua potable. Estas actividades incluyen prácticas relacionadas con la alimentación animal, el lavado de productos vegetales, el procesado de agroquímicos y la limpieza de los equipos de aplicación.

Por todo ello, en muchos países se llevan a cabo programas de seguimiento y control (*Monitoring*) de los niveles residuales para identificar y cuantificar los contaminantes y minimizar riesgos. Con respecto a las aguas subterráneas, los

programas de seguimiento han puesto de manifiesto la presencia de estos residuos, bien por estar localizadas bajo áreas agrícolas que previamente han sido tratadas con plaguicidas y éstos se han lixiviado a través del suelo hacia capas más profundas contaminando los acuíferos, o bien por contaminación directa (Huntscha *et al.*, 2008; Tuncel *et al.*, 2008; Denver *et al.*, 2009; Baris *et al.*, 2010; Fava *et al.*, 2010; Frische *et al.*, 2010). En consecuencia, es importante desarrollar mecanismos preventivos que minimicen el vertido de residuos a los sistemas acuáticos, y técnicas de remediación, que favorezcan la reutilización de las aguas contaminadas.

1.3 TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN DE AGUAS CONTAMINADAS

La prevención de la contaminación del agua debería ser un objetivo primordial para la conservación del medio ambiente, ya que una vez que los recursos se contaminan, la restauración de su calidad es siempre difícil y costosa. Muchos países han dirigido sus esfuerzos a minimizar la contaminación por plaguicidas y, en algunos casos, se ha tratado de remediar zonas altamente contaminadas.

El agua, tal y como se encuentra en la naturaleza, para ser utilizada sin riesgo para el consumo humano, requiere ser tratada, para eliminar las partículas, sustancias disueltas y organismos que pueden ser dañinos para la salud en la mayoría de las ocasiones. Una vez purificada el agua, debe ser distribuida a través de tuberías hasta los domicilios para que pueda ser consumida sin ningún problema ni riesgo alguno. Finalmente, el agua una vez usada, debe volver a los sistemas naturales en condiciones de calidad suficiente para que no resulte perjudicial para los seres vivos que la vayan a utilizar después. Por lo tanto, una vez consumida por nosotros debe ser depurada, por lo que debemos distinguir entre depuración y potabilización del agua.

La depuración consiste en liberar del agua cualquier sustancia contaminante que contenga. La depuración es un proceso que contiene muchos pasos que dependen del tipo de agua a tratar y las impurezas que contiene. Este proceso se realiza en una EDAR, *estación de depuración de aguas residuales*. Desde que llega el influente a una EDAR hasta que sale el efluente y es vertido al cauce y se forman los lodos de depuradora. Las aguas residuales pueden sufrir varios tratamientos para su depuración con una línea de fangos y otra para las aguas.

Por otra parte, la potabilización es el proceso que se aplica al agua para garantizar

que tenga una calidad suficiente para poder ser consumida por el ser humano. Dependiendo del origen del agua, los procesos de purificación se realizarán en una ETAP, *estación de tratamiento de agua potable*, cuando se trate de aguas superficiales o subterráneas continentales, o en una planta desalinizadora, cuando el agua a tratar sea de origen marino, si bien estos tratamientos, también se pueden aplicar a aguas salobres continentales, pudiéndose incluir dentro del sistema de una EDAR para eliminar el exceso de sales.

Teniendo en cuenta la problemática actual de los recursos hídricos, tanto desde el punto de vista de la creciente demanda que existe en la actualidad debido al aumento de la población mundial como por los problemas de contaminación hídrica y su repercusión sobre el medio ambiente y la salud humana, tal y como se ha indicado anteriormente, se hace necesario desarrollar técnicas para eliminar, en la medida de lo posible, los contaminantes de las aguas, con el fin de que se pueda garantizar el abastecimiento y la conservación de los ecosistemas naturales.

Por ello, distintas tecnologías han sido empleadas, con más o menos éxito, durante las últimas décadas, para eliminar contaminantes diversos del agua, incluyendo floculación, coagulación, adsorción, oxidación biológica, sedimentación, oxidación (O_3 , H_2O_2 , $Na_2S_2O_8$, etc.), procesos avanzados de oxidación (PAOs), membranas y métodos combinados. En nuestro caso, nos hemos centrado en los procesos de adsorción y de oxidación fotocatalítica.

1.3.1 Adsorción

En los tratamientos de aguas, el proceso de adsorción consiste en la retención en una superficie sólida de iones o moléculas presentes en ellas. La adsorción en disolución es un fenómeno que tiene lugar en la interfase líquido/sólido (Singh *et al.*, 2018). Cuando una fase líquida (disolución que contiene el soluto o adsorbato) se pone en contacto con un sólido (adsorbente), en un sistema heterogéneo actúan determinadas fuerzas que son las responsables, en último extremo, de que ocurra el proceso de adsorción (Figura 1.3). Dichas fuerzas pueden ser de naturaleza física (adsorción física o fisisorción) o química (adsorción química o quimisorción). Para muchos sistemas de adsorción en disolución, no siempre resulta fácil distinguir entre los dos tipos de adsorción y por esta razón es frecuente utilizar el término de retención, como alternativo al de adsorción.

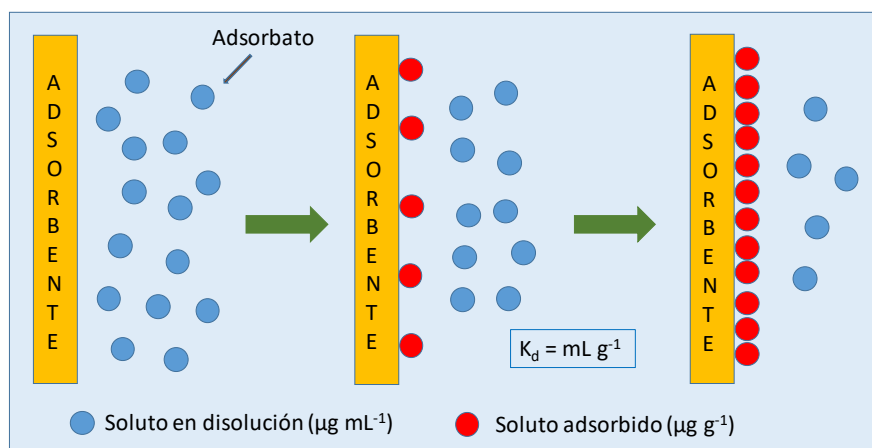


Figura 1.3: Representación esquemática de la adsorción de una molécula.

El proceso de adsorción comienza cuando la disolución del adsorbato se pone en contacto con el adsorbente. Entonces, una fracción importante de las moléculas o los iones del soluto, inicialmente presentes en la disolución, son retenidos en la superficie del adsorbente, desapareciendo de la disolución. Como consecuencia de la adsorción, se crea un gradiente de concentración en la disolución, continuando el proceso hasta que se igualan las velocidades de los procesos de adsorción y desorción, es decir, hasta que se alcanza un equilibrio dinámico entre el soluto, aún remanente en la disolución, y la fase adsorbida. Entonces, en relación con la capacidad de adsorción del sólido adsorbente, se dice que se ha conseguido la saturación.

La adsorción es una de las técnicas más usadas a la hora de eliminar contaminantes presentes en las aguas residuales debido a que produce una eliminación del mismo sin producir ninguna contaminación adicional, constituyendo una operación simple y de bajo coste. Puede definirse como una operación de transferencia de materia en la cual una sustancia presente en una fase fluida tiende a concentrarse sobre la superficie de un sólido altamente poroso con el que se pone en contacto. Este sólido tiene una capacidad finita para cada operación y cuando no es capaz de adsorber más se ha de retirar, sustituyendo el antiguo por uno nuevo, siendo el gastado regenerado o incinerado (Zaharia y Suteu., 2012).

Los adsorbentes son sólidos que presentan gran superficie de contacto y normalmente son muy porosos. Un adsorbente ideal para el tratamiento de aguas residuales debe poseer las siguientes cualidades (Sadegh *et al.*, 2017): 1) Medioambientalmente benigno, 2) Elevada capacidad de adsorción y selectividad, 3) Fácilmente desorbible y 4) Reciclable. De manera general, los adsorbente utilizados

en purificación de aguas se suelen dividir en cinco grupos: Naturales, sintéticos, residuos agrícolas, subproductos industriales y biomasa (Bhatnagar y Minocha, 2006). Los de origen natural (turba, carbón, arcillas, zeolitas, etc) y los residuos agrícolas (pieles de productos agrícolas, huesos de frutos, tallos de girasol, etc.) e industriales (ceniza de aceite de palma, alperujo, escorias de altos hornos, etc.) se incluyen en el grupo de los denominados de bajo coste (low-cost). Por otra parte, la biomasa generada a partir de materiales de origen microbiano (hongos, levaduras o bacterias) tienen capacidad contrastada de captar determinados contaminantes del agua. Por último, en el grupo de los nanoadsorbentes sintéticos destacan los materiales basados en el carbón. Uno de los más utilizados es el carbón activo, aunque existen polímeros sintéticos que también se utilizan en adsorción y son los denominados tamices moleculares (Ibarz *et al.*, 2005). El término carbón activo hace referencia a un material carbonáceo con gran número de microporos, elevada área superficial y gran capacidad de adsorción (Ahmed, 2017). El adsorbente tiene nanoporos conocidos como centros activos en los que las fuerzas de enlace entre los átomos no están saturadas, y que permiten que se instalen moléculas de naturaleza distinta a la suya, procedentes de un gas o un líquido en contacto con su superficie. La acumulación de los solutos en la superficie del carbono activo obliga a regenerarlo periódicamente. Dicha regeneración se consigue mediante un calentamiento del adsorbente a una temperatura de 950 °C en una atmosfera controlada. La adsorción con carbono activo tiene como limitación importante su gran coste, ya que se consume gran cantidad de energía en la activación y regeneración del mismo. Otra desventaja adicional es la disminución de la capacidad de adsorción, estimada en torno al 10%, después de cada regeneración (Stanley, 1994).

La adsorción es un proceso exotérmico y se produce espontáneamente si el adsorbente no se encuentra saturado. Las fuerzas conductoras que controlan la adsorción incluyen la atracción electrostática, la afinidad química adsorbente/adsorbato, fuerzas de Van der Waals (fuerzas débiles de atracción que actúan entre las moléculas) y la naturaleza hidrofóbica de los compuestos orgánicos. Un resumen de algunos de los factores que afectan a la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos se ilustran en la [Tabla 1.2](#).

Tabla1.2: Factores que afectan a la adsorción y efectos que producen.

Factor	Efecto
Solubilidad	Compuestos menos solubles son adsorbidos más fácilmente que los más solubles
Estructura molecular	Cadenas orgánicas ramificadas son más fácilmente adsorbidas que las lineales.
Polaridad	Orgánicos menos polares (o débilmente ionizados) son más fácilmente adsorbidos que los polares (o fuertemente ionizados)

1.3.2 Tecnologías Avanzadas de Oxidación

La creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas contaminadas de diversos orígenes ha impulsado, en la última década, al desarrollo de nuevas tecnologías de purificación y depuración. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos, estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley. Las operaciones de tratamiento terciario, actualmente implantadas en las depuradoras, como ósmosis inversa o adsorción con carbón activado (que no consiguen eliminar el contaminante, sino sólo concentrarlo), parecen no ser suficientes para conseguir aguas con un mínimo contenido en los contaminantes más persistentes. Por ello resultan necesarias otras etapas de tratamiento que logren este objetivo.

Los últimos avances en la purificación de aguas, han llevado a un desarrollo en los procedimientos de oxidación de compuestos orgánicos muy persistentes, disueltos en el medio acuático. Estos métodos están basados en procedimientos catalíticos y fotoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes y se han denominado Procesos Avanzados de Oxidación, los llamados PAOs (AOPs, del inglés "*Advanced Oxidation Processes*"). El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores (Glaze, 1987; Glaze *et al.*, 1987). Éstos pueden usarse solos o combinados con los métodos convencionales (Huang *et al.*, 1993, Petrovic *et al.*, 2011), según se muestra en la Figura 1.4.

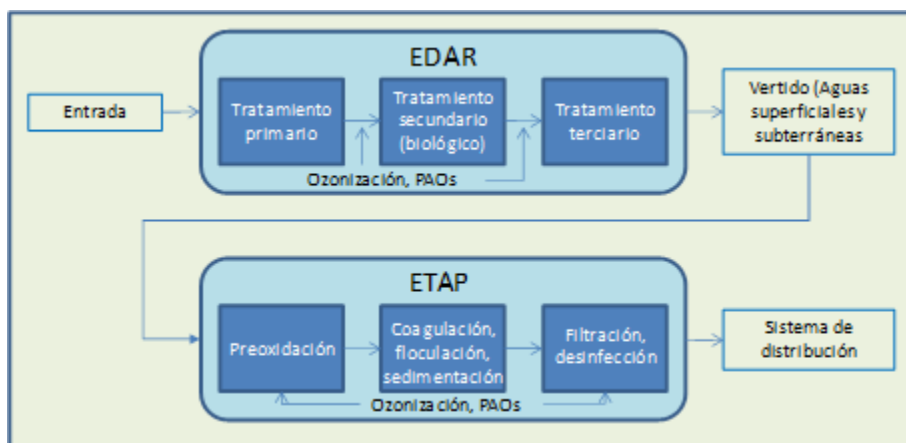


Figura 1.4: Aplicaciones posibles de la ozonización y los AOPs en el tratamiento de aguas residuales y potables (Adaptada de Petrovic et al., 2011).

De ellos, los que se encaminan a la producción de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) han tenido un creciente éxito. Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. En los *procesos fotoquímicos* se utiliza energía luminosa, entre ellas la solar, para generar estos radicales libres y los *no fotoquímicos* utilizan otros tipos de energía para obtener especies reactivas potentes.

Los PAOs incluyen tres etapas principalmente (Figura 1.5).

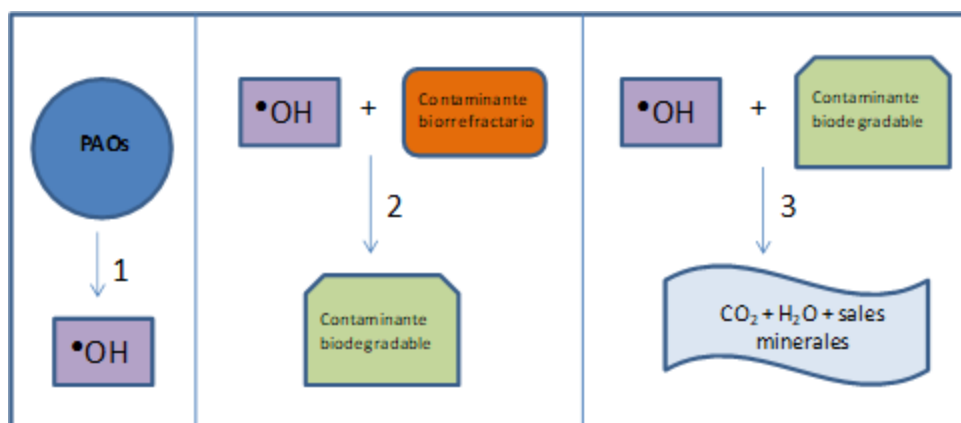


Figura 1.5: Representación esquemática de las principales etapas involucradas en los PAOs (Escudero, 2015).

- 1) Formación de especies con elevado potencial de oxidación ($\cdot\text{OH}$ fundamentalmente y otros radicales como como el anión superóxido $\text{O}_2^{\cdot-}$ o el hidropéroxilo $\text{HOO}\cdot$).
- 2) Ataque de esas especies a la materia orgánica del agua.
- 3) Mineralización de los productos intermedios de reacción hasta dióxido de carbono y agua.

En la [Tabla 1.3](#) se resumen los principales PAOs clasificados en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.

Tabla 1.3: Resumen de los principales PAOs.

PROCESOS	
No fotoquímicos	Fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻)	Fotólisis en el UV de vacío (UVV)
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)	UV/H ₂ O ₂
Procesos Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O 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	

La eficiencia de estas técnicas radica en que los procesos involucrados poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales y, en especial, el radical hidroxilo (*OH). Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10⁶-10¹² veces más rápido que oxidantes alternativos como el O₃, debido a su fuerte carácter oxidante de éste ($E_o = 2,8$ V), mucho mayor que el de otros oxidantes tradicionales (ozono 2,07 V, agua oxigenada 1,78 V, dióxido de cloro 1,57 V, cloro 1,36 V, etc. ([Legrini et al., 1993](#))). En la [Tabla 1.4](#) se resumen las principales ventajas de estas tecnologías sobre los métodos convencionales.

Tabla 1.4: Ventajas de los procesos avanzados de oxidación.

- Transforman químicamente al contaminante.
- Generalmente se consigue la mineralización completa del contaminante.
- Usualmente no generan barros que a su vez requieren otro tratamiento.
- Son útiles para contaminantes refractarios 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 muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales.

La fotocatalisis puede ser definida como la aceleración de una reacción por la presencia de un catalizador que es activado mediante la absorción de radiación a unas longitudes de onda (λ). Puede realizarse en fase *homogénea*, en donde el catalizador y los contaminantes están en disolución en el agua y en fase *heterogénea*, estando el catalizador en este caso en estado sólido y los contaminantes en disolución en el agua. En la [Figura 1.6](#) se esquematizan ambos tipos de procesos.

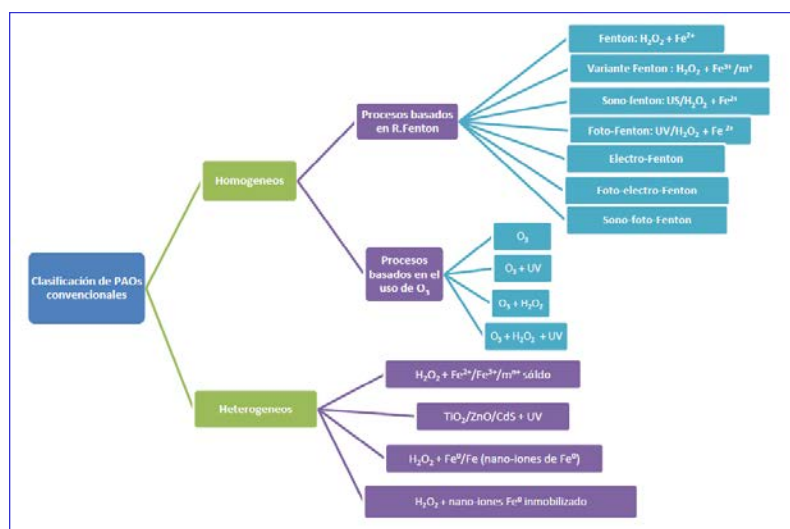


Figura 1.6: Resumen de los procesos fotocatalíticos en fase homogénea y heterogénea (Adaptada de [Ribeiro et al., 2013](#)).

Por diversas razones, el proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocatalisis heterogénea, y en especial con dióxido de titanio como catalizador es, hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional ([Vela et al., 2017](#)), debido por un lado a que, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Por otro lado, la posibilidad de utilizar la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental. Así el proceso, constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible.

La primera publicación sobre este proceso, se debe a [Carey et al \(1976\)](#). Desde entonces, se distinguen cuatro etapas históricas claramente diferentes:

1ª) (1976-1985). Sólo unos pocos grupos científicos trabajaban en el tema, no se vislumbra todavía una aplicación concreta.

2ª) (1985–1990). Coincide con la inquietud de la comunidad científica internacional

sobre temas medioambientales, en ella se plantea utilizar este proceso para el tratamiento de contaminantes en agua (Al-Ekabi y Serpone, 1988). El éxito de las primeras experiencias da lugar a una masiva incorporación de grupos de investigación al estudio del tema. En esta situación, y como resultado de extrapolaciones muy optimistas de los resultados obtenidos, se llegó a considerar este proceso fotocatalítico como un posible método universal para la degradación de contaminantes orgánicos.

3ª) (1995-1999). Se registra una profusión de resultados contradictorios. Los estudios de investigación básica y sus aplicaciones, junto con los obtenidos al estudiar sistemas casi reales, generan resultados simultáneamente alentadores y negativos o dudosos. Esto produce mucha confusión en la percepción del público no científico.

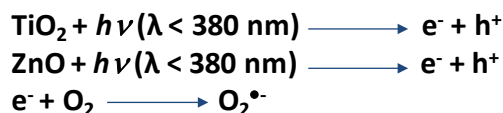
4ª) (A partir del 2000). Etapa actual, que se caracteriza por una visión más conservadora y realista de las posibilidades de esta tecnología, ya no se cree que el proceso de fotocatalisis, pueda ser algo universal, pero en cambio se han identificado aplicaciones específicas y concretas en las que la tecnología, desarrollada adecuadamente, puede resultar viable y competitiva.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía (visible o UV) por un sólido (fotocatalizador heterogéneo) que normalmente es un semiconductor de banda ancha. En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del material semiconductor puede tener lugar de dos formas (Domenech *et al.*, 2001):

1. Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados.
2. Por excitación inicial de las moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que, a su vez, son capaces de inyectar electrones en el semiconductor.

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como son, TiO₂, ZnO, ZnS, CdS o WO₃, entre otros. Estos materiales son económicamente asequibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de ellos 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),

lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el TiO_2 y en menor proporción el ZnO , los cuales presentan una gran estabilidad química que los hace aptos para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que son capaces de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano. La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas. Así pues, en presencia de especies redox adsorbidas en la partícula de semiconductor y bajo iluminación ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor (Morrison, 1980). La activación del TiO_2 y el ZnO por la luz UV se resume a continuación:



En esta reacción, huecos (h^+) y electrones (e^-) actúan como potentes agentes de oxidación y reducción, respectivamente. Las etapas de oxidación/reducción se pueden expresar de la siguiente manera:

Oxidación



Reducción



En estas condiciones se crean pares 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 $\bullet\text{OH}$ y otros. El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante y el reductor, por ejemplo, oxígeno y materia orgánica (Mills y Le Hunte, 1997). Por su parte, los agentes oxidantes son imprescindibles para la degradación del contaminante, ya que participan en la reacción de oxidación, al ser los responsables de una de las dos semirreacciones. Cuanto más eficaz sea el agente oxidante para

capturar huecos, mayor será la velocidad del proceso (Anpo y Yamashita, 1996). El oxígeno es el oxidante más empleado, ya que es el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Se ha comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante, el proceso se detiene totalmente. Después del oxígeno, el peróxido de hidrógeno es el agente más estudiado, aunque también se han utilizado otros como el persulfato ($S_2O_8^{=}$). La Figura 1.7 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética.

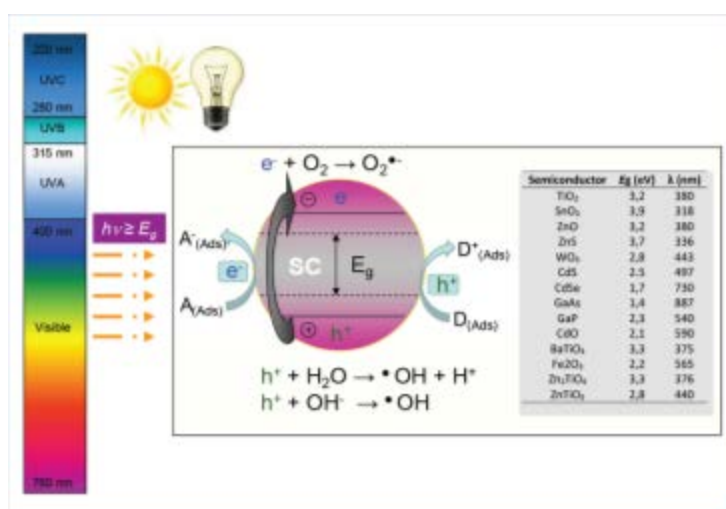


Figura 1.7: Excitación esquemática de una partícula de material semiconductor con luz UV.

Un gran número de parámetros (Intensidad luminosa y longitud de onda, concentración inicial y tipo de contaminante, masa del catalizador, presencia de sustancias interferentes y aceptores de electrones, pH y configuración del fotorreactor) influyen, tanto cualitativa como cuantitativamente, en el proceso de oxidación-reducción y, por lo tanto, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso (Malato *et al.*, 2009; Ahmed *et al.*, 2011).

Para terminar, lo que parece claro, es que los últimos resultados de investigación han puesto de manifiesto que la fotocatalisis es capaz de degradar un gran número de sustancias orgánicas, de carácter biorrefractario o recalcitrante, presentes en el agua, entre las que cabe destacar, por su importancia, las siguientes: Fenoles, productos farmacéuticos, compuestos preservadores de la madera, residuos de la limpieza de tanques portuarios, iones metálicos, cianuros, colorantes, plaguicidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos y/o compuestos orgánicos clorados entre otros.

2. OBJETIVOS

Es un hecho indiscutible que la falta de agua no sólo se debe a una inadecuada distribución de los recursos hídricos, sino también a una inadecuada utilización. Por esta razón, controlar la contaminación del agua ha adquirido, en la actualidad, un interés considerable entre la comunidad científica, con el fin de promover técnicas para la depuración y reutilización de las aguas residuales. 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:

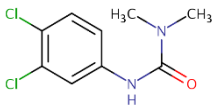
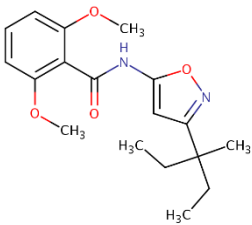
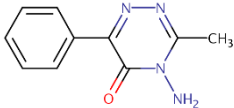
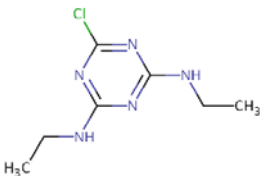
- *Establecimiento de una metodología analítica, rápida y fiable, para la determinación de concentraciones residuales de cuatro herbicidas (metamitrón, isoxabén, diurón y simazina) en agua.*
- *Evaluación de métodos para la remediación de aguas. Por una parte, procesos de adsorción de los herbicidas sobre determinados adsorbentes (carbón activo, bagazo cervecero, residuos de café y bentonita) y por otra, fotocátalisis heterogénea mediante el empleo de materiales semiconductores de banda ancha (TiO_2 y ZnO) en presencia de un agente oxidante ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) con el fin de eliminar, o al menos reducir, los niveles residuales de los citados herbicidas.*
- *Estudio de las cinéticas de adsorción y degradación de los herbicidas y ajuste de los datos experimentales al modelo más apropiado.*

3 MATERIAL Y MÉTODOS

3.1 PLAGUICIDAS ESTUDIADOS

En este apartado se describen la naturaleza, uso y modo de acción de los plaguicidas seleccionados para este estudio, cuyas principales propiedades físico-químicas se muestran en la [Tabla 3.1 \(Tomlin, 2009; AERU, 2018\)](#).

Tabla.3.1: Principales propiedades físico-químicas de los herbicidas estudiados.

<i>Herbicidas</i>	<i>Estructura</i>	<i>Pm^a</i>	<i>S_{H2O}^b</i>	<i>log K_{ow}^c</i>	<i>H^d</i>	<i>Gus</i>
Diurón Fenilamida C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O		233,1	35,6	2,9	2,0x10 ⁻⁶	1,8
Isoxabén Benzamida C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₄		332,4	0,93	3,9	2,0x10 ⁻⁴	3,6
Metamitrón Triazinona C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O		202,2	1770	0,8	8,9x10 ⁻⁸	2,6
Simazina Triazina C ₇ H ₁₂ ClN ₅		201,7	5	2,3	5,6x10 ⁻⁵	2,0

^a Pm: Peso molecular en g.mol⁻¹; ^b S_{H2O}: Solubilidad en agua a (20 °C) en mg.l⁻¹; ^c log K_{ow} : logaritmo de coeficiente de partición octanol/agua a pH=7, 20 °C ; ^d H: Constante de Henry en Pa m³ mol⁻¹ ; ^e log Koc: Coeficiente de distribución normalizado al carbono orgánico.

Diurón es un herbicida sistémico, selectivo, para el control de malezas de hoja ancha y gramíneas. Aplicado en pre-emergencia actúa al ser absorbido profundamente por las raíces de las plantas por el xilema, e inhibiendo la acción de la fotosíntesis. El producto es de amplio espectro y residualidad prolongada por el control selectivo de malezas.

Isoxabén es un herbicida selectivo, de preemergencia o postemergencia precoz, y es absorbido principalmente por las raíces. Se presenta en forma de suspensión concentrada para aplicar en pulverización.

Metamitrón es un herbicida sistémico selectivo, absorbido predominantemente por las raíces, pero también por las hojas, con translocación acropetal, perteneciente al grupo químico de los 1,2,4-triazinonas (triazinas asimétricas). Presenta actividad herbicida de

preemergencia y postemergencia. Una vez absorbido, se trasloca en sentido acrópeto. Se presenta en forma de gránulos dispersables en agua para aplicar en pulverización al suelo.

Simazina es una triazina sistémica con actividad herbicida. Es selectivo, de absorción radical y algo por vía foliar, y traslocación acrópeta por el xilema, acumulándose en los meristemas apicales y hojas. No actúa sobre las semillas; su acción tiene lugar a través de la radícula y del sistema radical. Una vez absorbido es traslocado por la planta hasta alcanzar los meristemas apicales. Impide la asimilación del CO₂ y la reacción de Hill, interfiriendo la transferencia de electrones en el receptor del fotosistema II y, como consecuencia, la fotosíntesis. Tiene elevada persistencia en el suelo dada su actividad residual.

3.2 INGREDIENTES ACTIVOS

Los estándares analíticos de los plaguicidas seleccionados fueron suministrados por Dr Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany) con pureza $\geq 99\%$. En primer lugar, se preparó una disolución madre ($100\ \mu\text{g mL}^{-1}$) de cada compuesto mediante disolución de 0,01 g del plaguicida en 100 mL de acetonitrilo, y se guardó en oscuridad a $4\pm 1\ ^\circ\text{C}$. Para la identificación y cuantificación de los plaguicidas, se preparó una recta de calibrado con concentraciones comprendidas entre $0,5\text{-}2\ \mu\text{g mL}^{-1}$ en acetonitrilo.

3.3 AGUA, ADSORBENTES Y FOTOCATALIZADORES UTILIZADOS

Para obviar el efecto (positivo o negativo) de los iones y/o materia orgánica en disolución, en este trabajo hemos empleado agua analítica de Tipo II (pH 7,1, CE $< 1\ \mu\text{S cm}^{-1}$, COT $< 30\ \mu\text{g L}^{-1}$) obtenida a partir de un equipo de purificación de agua Milli-RX (Millipore). Los herbicidas se adicionaron para conseguir un nivel de fortificación de $0,4\ \mu\text{g mL}^{-1}$.

Inicialmente se estudiaron 12 adsorbentes distintos: Carbón activo, Bagazo cervecero, Posidonia, PVP, Vermiculita, Espículas de Ciprés, Bentonita, Piel de Naranja, Corteza de Pino, Residuos de Café, Perlita y Clinoptilolita. En una segunda etapa, se seleccionaron aquellos adsorbentes ($0,5\ \text{g L}^{-1}$) con capacidad de adsorción media $> 20\%$ tras 48 h de agitación. Concretamente fueron Carbón activo, Bagazo cervecero, Residuos de café y Bentonita, ampliando el experimento hasta 7 días.

Los residuos de café (*Coffea arabica*) fueron lavados con agua caliente, secados al aire y extraídos mediante reflujo con n-hexano para extraer la fracción lipídica. Finalmente, los residuos fueron secados al aire y tamizados ($0,3\ \text{mm}$). Por otra parte,

el bagazo cervecero se obtuvo a partir de la maceración de la malta procedente de Estrella de Levante, Fábrica de Cerveza S.A. (Murcia, España). De igual manera, el residuo fue secado y tamizado (0,3 mm). En la [Tabla 3.2](#) se muestran sus principales propiedades físico-químicas. El carbón activo (área superficial > 1000 m² g⁻¹) y la bentonita (área superficial = 300-500 m² g⁻¹) fueron suministrados por Fluka y Sigma, respectivamente.

Tabla 3.2: Características del café y bagazo.

Parámetro	Bagazo	Café
pH	5,0	5,1
CE (dS m ⁻¹)	2,7	1,0
COT (g kg ⁻¹)	471	413
N Total (g kg ⁻¹)	182	22,3
C/N	2,6	18,5

Por otra parte, en la [Tabla 3.3](#) se muestran las características de los fotocatalizadores empleados.

Tabla 3.3: Propiedades físico-químicas y energías de banda prohibida de los fotocatalizadores estudiados.

Propiedades	Fotocatalizador	
	TiO ₂ P25 (Nipon Aerosil)	ZnO (Panreac)
Composición (fases cristalinas)	75 A/25 R	Wurzita
Pureza (%)	99,5	99
Tamaño de partícula (nm)	30	194
Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	50	7
Energía de banda prohibida (eV)	3,1	3,1

En el Anexo I se esquematiza el protocolo experimental seguido en ambos casos. La concentración de adsorbente empleada fue 500 mg L⁻¹, la de catalizador 250 mg L⁻¹ y la de oxidante 200 mg L⁻¹.

3.4 DETERMINACIONES ANALÍTICAS

3.4.1 Extracción

Para extraer los residuos de plaguicidas presentes en las muestras de agua se tomaron 10 ± 0,1 mL de agua en un recipiente de centrífuga de 50 mL y se adicionaron 10 mL de acetonitrilo y 2 ± 0,1 g de NaCl. Tras homogenizar la mezcla durante 15 min en agitador rotatorio (Heidolph, Schwabach, Alemania), se centrifugó durante 10 min mediante una centrífuga modelo 5810R (Eppendorf, Hamburgo, Alemania) a 4000 rpm

y a una temperatura de 4 °C. Finalmente, una alícuota de la fase orgánica se encapsuló en un vial para su posterior análisis cromatográfico (Fenoll *et al.*, 2011).

3.4.2 Análisis cromatográfico

La determinación analítica de los extractos se realizó mediante cromatografía líquida de alta resolución y detector de fotodiodos (HPLC-DAD). Para ello se empleó un equipo Alliance consistente en un módulo de separación Waters e2695 equipado con desgasificador, bomba cuaternaria y automuestreador para 100 viales, acoplado a un detector de fotodiodos Waters 2996. Los datos fueron recogidos y tratados mediante el software Empower[®]. La columna utilizada fue de fase reversa (C18 de 15 cm x 4,6 mm x 5 µm) y se empleó una precolumna Supelguard Discovery C18 (20 cm x 4 mm de ϕ y 5 µm), ambas suministradas por Supelco[®]. La determinación se realizó con barrido entre 190-400 nm con el siguiente programa: 0 min (310 nm); 3 min (220 nm); 3,8 min (250 nm). Como fase móvil se utilizó CH₃CN/H₂O, en modo isocrático (70/30) a un flujo de 0,5 mL min⁻¹ y 25 °C. La calibración se realizó con estándares analíticos de cada uno de los compuestos a concentraciones comprendidas entre 0,001 y 1 µg mL⁻¹.

Para estudiar la recuperación de los plaguicidas estudiados en agua, muestras no tratadas fueron fortificadas mediante la adición de 50 µL de una disolución, de concentración conocida, que contenía los distintos compuestos de interés. Tras la evaporación durante 3 h, a temperatura ambiente, del disolvente de fortificación (CH₃CN), las distintas muestras fueron homogeneizadas y extraídas como se ha indicado anteriormente. Cinco repeticiones fueron realizadas en cada caso, a concentraciones comprendidas entre 10-2000 ng mL⁻¹. Para el establecimiento de los límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) se emplearon muestras en blanco. Ambos fueron calculados a partir de la relación señal/ruido 3 y 10, respectivamente. Para estudiar la repetibilidad del método analítico, diez muestras de agua se incentivaron a dos niveles de concentración (0,01 y 0,5 µg mL⁻¹).

3.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El ajuste de los datos experimentales a los modelos propuestos, y el cálculo de los parámetros estadísticos se han realizado mediante el empleo del programa SigmaPlot 13.0 (Systat, Software Inc., San José, CA).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 DETERMINACIÓN ANALÍTICA

La identificación y confirmación de los plaguicidas se realizó mediante la comparación de los espectros de absorción y los tiempos de retención de los plaguicidas entre las muestras y patrones. En la [Figura 4.1](#) se muestran los espectros de absorción de cada uno de los herbicidas y en la [Figura 4.2](#) los cromatogramas patrón y los correspondientes a los extractos de café, bagazo y bentonita.

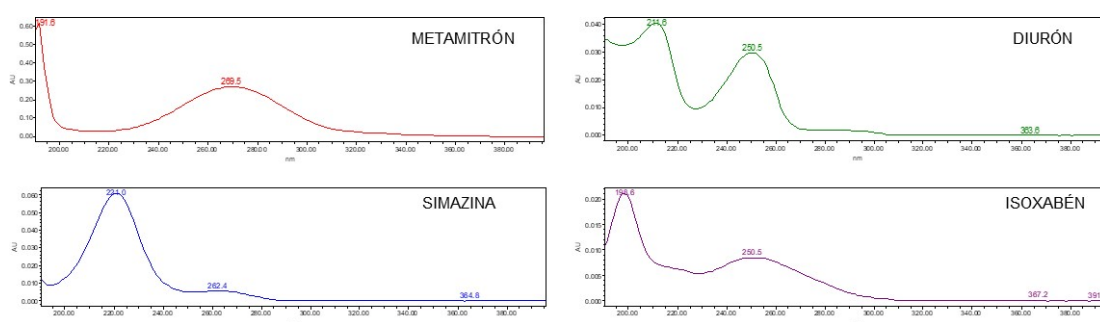


Figura 4.1: Espectros de absorción de los herbicidas estudiados.

El coeficiente de determinación (R) fue $>0,99$ en todos los casos y los límites de cuantificación variaron entre $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ (simazina) y $0,11 \mu\text{g L}^{-1}$ (isoxabén). A continuación, se realizó un estudio de recuperación ($n = 5$) a dos concentraciones diferentes (10 y $100 \mu\text{g L}^{-1}$), obteniéndose valores comprendidos entre 85 - 102% para isoxabén y metamitrón, respectivamente, con $\text{DER} < 6\%$ en todos los casos.

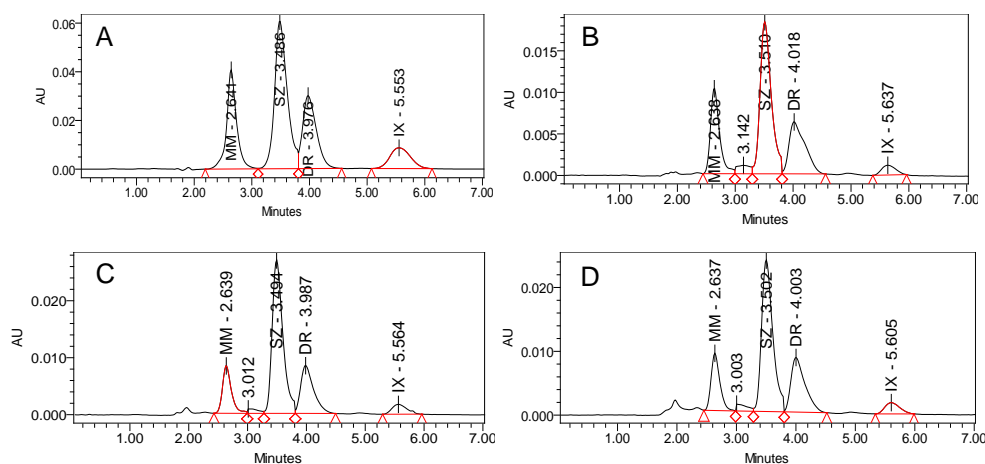


Figura 4.2: Cromatogramas. A: Patrón ($1 \mu\text{g mL}^{-1}$); B: Extracto de café; C: Extracto de bagazo; D: Extracto de bentonita.

Finalmente, en la [Figura 4.3](#), se exponen los cromatogramas obtenidos a partir de

extractos (30 min) de agua durante los experimentos de fotólisis y fotocátalisis.

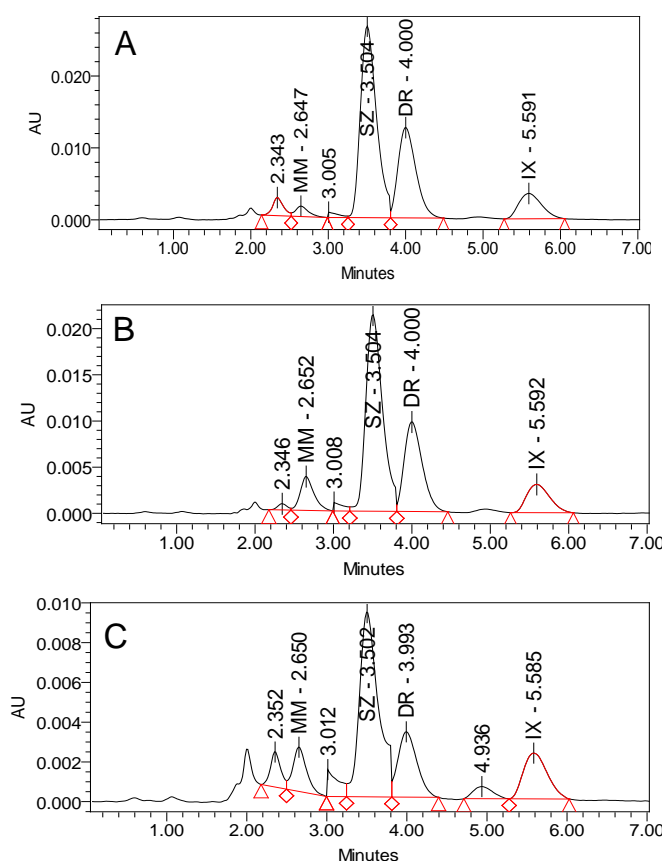


Figura 4.3: Cromatogramas obtenidos durante el experimento de fotocátalisis a los 30 min. A: Fotólisis; B: ZnO; C: TiO₂.

Se observa la presencia de nuevos picos debido muy probablemente a la presencia de metabolitos originados durante la fotorreacción.

4.2 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Con los valores experimentales obtenidos en los distintos ensayos se determinó el rendimiento de adsorción en término de porcentaje de herbicida adsorbido, así como la cantidad de herbicida adsorbida por unidad de masa de sólido adsorbente. Para ello se utilizaron las expresiones siguientes:

$$\text{Herbicida adsorbido (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100$$

$$q \text{ (mg / g)} = \frac{C_i - C_f}{m}$$

donde C_i es la concentración inicial de herbicida en la disolución (mg L^{-1}), C_f es la concentración final de herbicida en la disolución (mg L^{-1}) y m = concentración de

adsorbente empleada (g L^{-1}).

La [Tabla 4.1](#) resume los rendimientos de eliminación de los cuatro herbicidas estudiados con los tres materiales adsorbentes. Como se puede observar, los rendimientos de eliminación son bajos, siendo la bentonita el material que presenta mejores propiedades adsorbentes. Por ello fue necesario hacer un tratamiento posterior con fotocatalisis para conseguir eliminar los residuos de herbicidas.

Tabla 4.1: Rendimientos de eliminación de los herbicidas estudiados

Herbicida	Café	Bagazo	Bentonita
Metamitrón	5 %	10 %	20 %
Simazina	10 %	15 %	57,5 %
Diurón	7,5 %	7,5 %	12,5 %
Isoxabén	20 %	15 %	22,5 %

Con el fin de investigar el posible mecanismo de adsorción, los datos cinéticos experimentales se ajustaron por regresión no lineal, minimizando la función del error relativo medio (ARE, %), a varios modelos matemáticos. Entre estos modelos se incluyen la ecuación cinética de pseudo-primer orden, la ecuación cinética de pseudo-segundo orden, la ecuación de Elovich, la ecuación de difusión intraparticular y la ecuación de Bangham.

Ecuación cinética de primer orden. La ecuación para la cinética de pseudo-primer orden fue introducida por Lagergren y se obtiene suponiendo que cada molécula o ion de adsorbato retenido por el sólido adsorbente ocupa un único sitio activo. En la literatura es utilizada generalmente en la forma propuesta por Ho y McKay ([Khaled et al., 2009](#)):

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q)$$

donde q_e (mg/g) es la cantidad de herbicida adsorbido por gramo de adsorbente en el equilibrio (capacidad de adsorción), q (mg/g) cantidad de herbicida adsorbido por gramo de adsorbente a tiempo t (min) y k_1 es la constante cinética de pseudo-primer orden (min^{-1}). Tras integrar y aplicar la condición inicial (a $t = 0 \rightarrow q = 0$), se obtiene la forma integrada:

$$q = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 t})$$

Esta ecuación ha sido ampliamente usada durante las últimas décadas para

describir la cinética de la adsorción de contaminantes de disoluciones acuosas (Ofomaja y Naidoo, 2013).

Ecuación cinética de segundo orden. El modelo supone que cada molécula o ion de adsorbato es retenido ocupando dos sitios activos. La velocidad de adsorción se puede expresar como (Ho y McKay, 1999):

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q)^2$$

donde k_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden (g/mg·min).

Tras integrar y aplicar la condición inicial ($t = 0 \rightarrow q = 0$), se obtiene la forma integrada:

$$q = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$$

Ecuación de Elovich. La ecuación Elovich, presentada originalmente en 1939, se cumple en los procesos de adsorción química y es adecuado para sistemas con superficies adsorbentes heterogéneas. Los comportamientos cinéticos de muchos sistemas de adsorción con una leve tendencia de aumento han sido descritos adecuadamente por la ecuación Elovich (Feng-Chin *et al.*, 2013).

La ecuación viene dada por la expresión:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \cdot e^{-\beta \cdot q}$$

Integrando la ecuación con la condición inicial $t = 0 \rightarrow q = 0$, se obtiene:

$$q = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln t$$

donde α (mg/g·min) es la velocidad inicial de adsorción y β (g/mg) está relacionado con la superficie cubierta y la energía de activación por quimisorción.

Ecuación cinética de difusión intraparticular. El modelo de difusión intraparticular, propuesto por Weber y Morris (1963) se ha aplicado ampliamente para el análisis de la cinética de adsorción. La ecuación de la difusión intraparticular viene dada por la expresión:

$$q = k_i \cdot t^{1/2} + C$$

donde k_i es la constante de velocidad de difusión intraparticular ($\text{mg/g}\cdot\text{min}^{1/2}$) y C es una constante del modelo (mg/g). Si $C=0$ significa que la velocidad de adsorción está gobernada por la difusión intraparticular y ésta es la etapa controlante. Si $C \neq 0$ el mecanismo de adsorción es más complejo e implica más de una resistencia a la difusión del adsorbato hasta los centros activos de la superficie del adsorbente (Meseguer *et al.*, 2016).

Ecuación cinética de Bangham. El modelo de Bangham determina si la difusión a través de los poros del material adsorbente es la única que controla la velocidad de adsorción. El modelo puede ser representado por la siguiente ecuación (Pranab *et al.*, 2010):

$$\log \left\{ \log \left(\frac{C_i}{C_i - q \cdot m} \right) \right\} = \log \left(\frac{k_0 \cdot m}{2,303} \right) + \sigma \log(t)$$

donde k_0 (L/g) y σ (<1) son parámetros de la ecuación de Bangham.

El ajuste de datos experimentales a los diferentes modelos cinéticos y de isothermas se realizó por regresión no lineal mediante el procedimiento de prueba y error. Para ello, se utiliza la aplicación Solver de Microsoft Excel y se minimiza la función del error relativo medio (ARE):

$$ARE (\%) = \frac{100}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \left(\frac{|q_{exp} - q_{cal}|}{q_{exp}} \right)_f$$

donde n es el número de datos experimentales y q_{exp} y q_{cal} (mg/g) son las cantidades de herbicida adsorbidas por unidad de masa de adsorbente, medidas experimentalmente, y calculadas por el modelo, respectivamente.

Con el fin de determinar la evolución de la cantidad de herbicida adsorbida por unidad de masa de sólido adsorbente con el tiempo, se llevó a cabo el estudio cinético de la adsorción. En el caso del carbón activo no se han podido extraer datos significativos, ya que, para los cuatro compuestos, la adsorción es máxima a los 10 minutos. En la Figura 4.4 se observa la evolución de la cantidad de herbicida adsorbido por unidad de masa de sólido adsorbente (café, bagazo y bentonita) con respecto al tiempo de contacto.

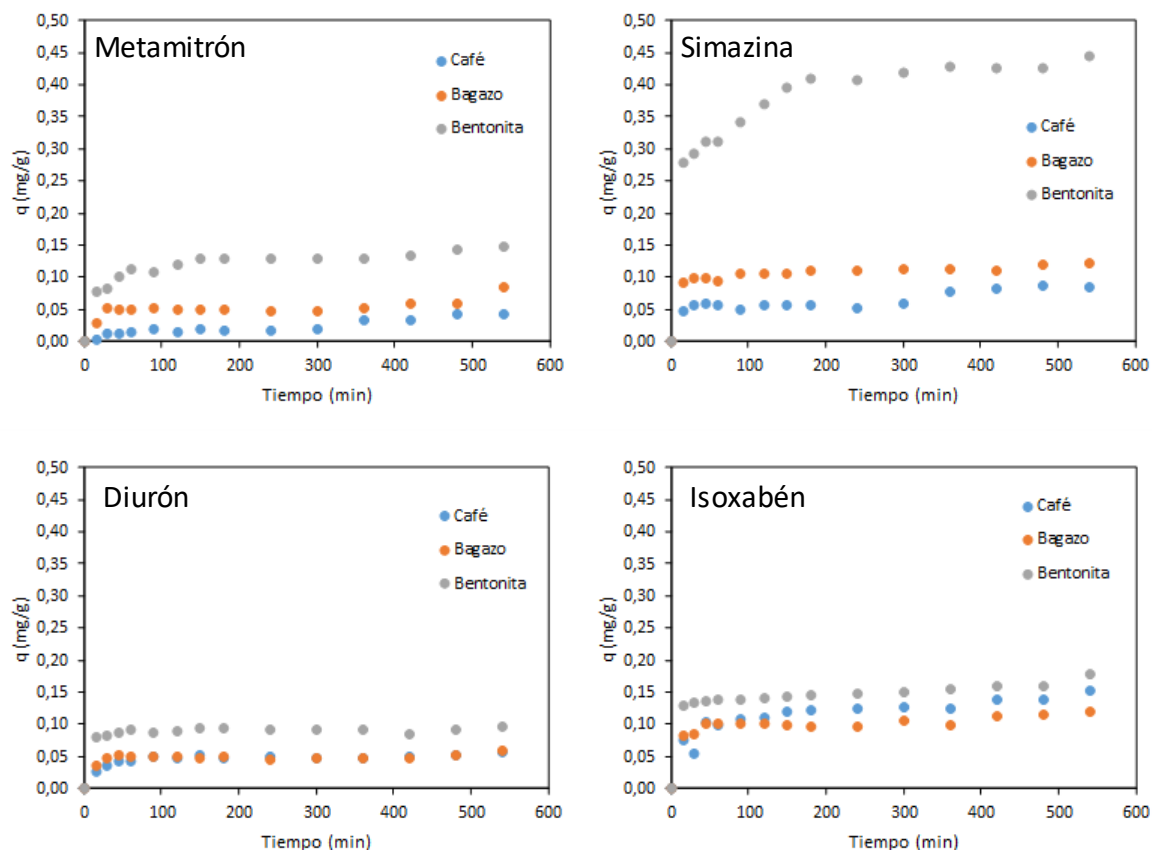


Figura 4.4: Cantidad adsorbida de cada herbicida por unidad de masa de sólido adsorbente frente al tiempo ($C_i = 0,4 \text{ mg L}^{-1}$, relación adsorbente/disolución = $0,5 \text{ g L}^{-1}$).

En la figura anterior se observa que, inicialmente, se produce un incremento relativamente rápido de la cantidad de herbicida adsorbido por unidad de masa de material adsorbente. Esto es debido a que inicialmente hay una mayor diferencia entre los valores de las concentraciones de herbicida en la disolución y en la superficie del adsorbente y los valores de concentraciones que les corresponden en el equilibrio. Por tanto, inicialmente el sólido dispone de más centros activos disponibles para la adsorción, permitiendo una rápida transferencia del adsorbato de la disolución al sólido adsorbente. A medida que las concentraciones en ambas fases se van acercando al equilibrio, la velocidad de transferencia de materia disminuye hasta alcanzar el equilibrio. El equilibrio se alcanza a tiempos relativamente bajos.

Si se realiza una comparación, se puede ver que para un mismo herbicida la capacidad de adsorción de los materiales estudiados sigue este orden: bentonita > bagazo > café. En cuanto a los herbicidas, los que mejor se adsorben son simazina e

isoxabén. Esto está relacionado con la solubilidad de los herbicidas en agua (Tabla 3.1). Simazina e isoxabén son poco solubles en agua y metamitrón y diurón muy solubles.

Con el fin de obtener información sobre el mecanismo de adsorción a partir de los datos experimentales, se llevó a cabo un ajuste a los modelos cinéticos siguientes: pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, Elovich, difusión intraparticular y Bangham. En las Figuras 4.5 a 4.8 se muestra el ajuste de los datos a los modelos mencionados para todas las combinaciones herbicida/material adsorbente estudiadas. Los resultados de los parámetros calculados para cada uno de los modelos cinéticos, así como el error relativo medio de los ajustes se recoge en las Tablas 4.1 a 4.4.

En el caso de diurón, se puede ver, tanto en la Figura 4.5 como en la Tabla 4.2, que los modelos se ajustan bastante bien a los datos experimentales. El ARE tiene un valor inferior al 10%, excepto en el caso de la adsorción en bagazo para la cinética de Elovich en la que el error relativo medio es del 17 %. Los valores de q_e predichos por los modelos de pseudo-primer y pseudo segundo orden son muy parecidos. Dichos valores también son similares a los valores obtenidos experimentalmente, aunque ligeramente inferiores. Un buen ajuste a la ecuación de Bangham implica que la etapa que controla el proceso de adsorción es la difusión del contaminante a través de los poros, mientras que el modelo de Elovich describe el fenómeno de quimisorción en superficies de adsorbente heterogéneas.

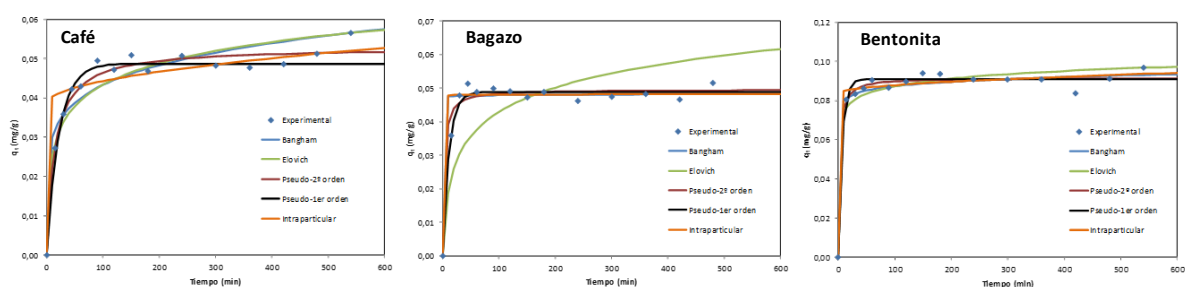
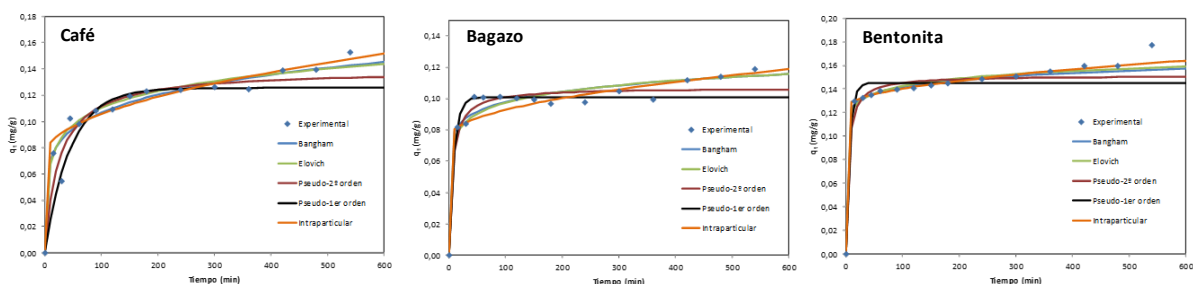


Figura 4.5: Cinética de adsorción de Diurón: Datos experimentales y ajuste a distintos modelos.

Tabla 4.2: Parámetros característicos de los diferentes modelos cinéticos usados y su error relativo medio en % correspondientes al herbicida Diurón.

MODELO	Parámetros	Adsorbentes		
		Café	Bagazo	Bentonita
PSEUDO-PRIMER ORDEN	q_e (mg/g)	$4,87 \cdot 10^{-2}$	$4,89 \cdot 10^{-2}$	$9,09 \cdot 10^{-2}$
	k'_1 (min^{-1})	$4,52 \cdot 10^{-2}$	$8,76 \cdot 10^{-2}$	$1,45 \cdot 10^{-1}$
	ARE (%)	3,89	2,78	2,68
PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	q_e (mg/g)	$5,29 \cdot 10^{-2}$	$4,96 \cdot 10^{-2}$	$9,16 \cdot 10^{-2}$
	k'_2 (g/mg min)	1,34	7,60	5,26
	ARE (%)	3,32	4,59	2,14
ELOVICH	α (mg/g.min)	$1,91 \cdot 10^{-2}$	$6,22 \cdot 10^{-3}$	$3,53 \cdot 10^2$
	β (g/mg)	126,91	95,27	179,28
	ARE (%)	6,85	17,00	3,72
DIFUSIÓN INTRAPARTICULAR	k_i (mg/g.min ^{0.5})	$5,84 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^{-5}$	$4,30 \cdot 10^{-4}$
	C (mg/g)	$3,84 \cdot 10^{-2}$	$4,78 \cdot 10^{-2}$	$8,36 \cdot 10^{-2}$
	ARE (%)	7,69	4,87	2,89
BANGHAM	k_0 (L/g)	$5,23 \cdot 10^{-2}$	$1,21 \cdot 10^{-1}$	$1,92 \cdot 10^{-1}$
	σ	$1,64 \cdot 10^{-1}$	$3,63 \cdot 10^{-3}$	$3,98 \cdot 10^{-2}$
	ARE (%)	7,00	4,83	2,56

En el caso de isoxabén, se observa que, tanto en la [Figura 4.6](#) como en la [Tabla 4.3](#), los modelos se ajustan bastante bien a los datos experimentales.

**Figura 4.6:** Cinética de adsorción de Isoxabén: Datos experimentales y ajuste a distintos modelos.

El ARE tiene un valor inferior al 10 % en todos los casos. En esta ocasión también se observa que los valores de q_e predichos por los modelos de pseudo-primer y pseudo segundo orden son muy parecidos. Dichos valores también son similares a

los valores obtenidos experimentalmente, aunque ligeramente inferiores. Los mejores ajustes se obtienen con la bentonita, que es también el material adsorbente que ha mostrado un mayor porcentaje de eliminación de herbicidas.

Tabla 4.3: Parámetros característicos de los diferentes modelos cinéticos usados y su error relativo medio en % correspondientes al herbicida Isoxabén.

MODELO	Parámetros	Adsorbentes		
		Café	Bagazo	Bentonita
PSEUDO-PRIMER ORDEN	q_e (mg/g)	$1,26 \cdot 10^{-1}$	$1,01 \cdot 10^{-1}$	$1,45 \cdot 10^{-1}$
	k'_1 (min ⁻¹)	$2,21 \cdot 10^{-2}$	$1,11 \cdot 10^{-1}$	$1,50 \cdot 10^{-1}$
	ARE (%)	9,40	4,58	5,18
PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	q_e (mg/g)	$1,39 \cdot 10^{-1}$	$1,07 \cdot 10^{-1}$	$1,51 \cdot 10^{-1}$
	k'_2 (g/mg.min)	$2,86 \cdot 10^{-1}$	1,54	1,57
	ARE (%)	8,08	4,89	3,87
ELOVICH	α (mg/g.min)	$6,93 \cdot 10^{-2}$	1,38	$4,60 \cdot 10^2$
	β (g/mg)	53,73	97,76	108,18
	ARE (%)	6,69	4,66	2,09
DIFUSIÓN INTRAPARTICULAR	k_i (mg/g.min ^{0.5})	$3,18 \cdot 10^{-3}$	$1,79 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-3}$
	C (mg/g)	$7,37 \cdot 10^{-2}$	$7,48 \cdot 10^{-2}$	$1,24 \cdot 10^{-1}$
	ARE (%)	8,01	4,37	1,02
BANGHAM	k_0 (L/g)	$1,20 \cdot 10^{-1}$	$1,65 \cdot 10^{-1}$	$2,90 \cdot 10^{-1}$
	σ	$1,88 \cdot 10^{-1}$	$9,99 \cdot 10^{-2}$	$6,45 \cdot 10^{-2}$
	ARE (%)	6,55	4,28	1,94

En el caso de metamitrón, tanto en la [Figura 4.7](#) como en la [Tabla 4.4](#), se puede ver que todos los modelos se ajustan bien a los datos experimentales para la bentonita; sin embargo, para el café, ninguno de los modelos presenta un buen ajuste, con valores del ARE superiores al 24 %. Esto está muy relacionado con el bajo rendimiento de eliminación de este herbicida cuando se utiliza café como adsorbente, que es sólo del 5 %. En el caso del bagazo, sólo los modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden se ajustan a los datos experimentales, con valores del ARE de 7,97 % y 9,39 % respectivamente.

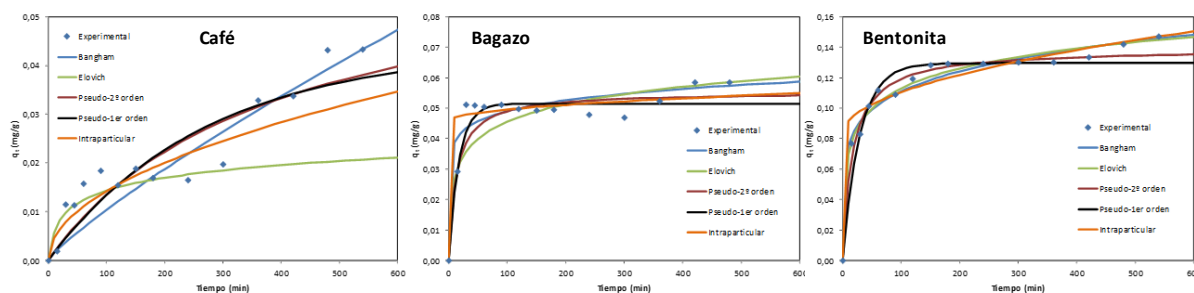


Figura 4.7: Cinética de adsorción de Metamitrón: Datos experimentales y ajuste a distintos modelos.

Tabla 4.4: Parámetros característicos de los diferentes modelos cinéticos usados y su error relativo medio en % correspondientes al herbicida Metamitrón.

MODELO	Parámetros	Adsorbentes		
		Café	Bagazo	Bentonita
PSEUDO-PRIMER ORDEN	q_e (mg/g)	$4,33 \cdot 10^{-2}$	$5,14 \cdot 10^{-2}$	$1,29 \cdot 10^{-1}$
	k'_1 (min ⁻¹)	$3,70 \cdot 10^{-3}$	$5,63 \cdot 10^{-2}$	$3,40 \cdot 10^{-2}$
	ARE (%)	24,15	7,97	5,26
PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	q_e (mg/g)	$6,50 \cdot 10^{-2}$	$5,53 \cdot 10^{-2}$	$1,39 \cdot 10^{-1}$
	k'_2 (g/mg.min)	$4,02 \cdot 10^{-2}$	1,38	$4,31 \cdot 10^{-1}$
	ARE (%)	23,74	9,39	3,77
ELOVICH	α (mg/g.min)	$1,69 \cdot 10^{-3}$	$2,07 \cdot 10^{-2}$	$7,34 \cdot 10^{-2}$
	β (g/mg)	265,51	121,41	52,81
	ARE (%)	36,87	10,65	3,30
DIFUSIÓN INTRAPARTICULAR	k_i (mg/g.min ^{0.5})	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$3,68 \cdot 10^{-4}$	$2,76 \cdot 10^{-3}$
	C (mg/g)	$7,44 \cdot 10^{-5}$	$4,58 \cdot 10^{-2}$	$8,27 \cdot 10^{-2}$
	ARE (%)	30,05	10,42	5,40
BANGHAM	k_0 (L/g)	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$7,82 \cdot 10^{-2}$	$1,32 \cdot 10^{-1}$
	σ	$8,59 \cdot 10^{-1}$	$1,04 \cdot 10^{-1}$	$1,77 \cdot 10^{-1}$
	ARE (%)	24,18	10,46	3,40

Finalmente, para simazina, tanto en las [Figura 4.8](#) como en la [Tabla 4.5](#), se puede ver que todos los modelos se ajustan bien a los datos experimentales para bagazo y bentonita; sin embargo, para café no se consiguen buenos ajustes con ninguno de los modelos, siendo el modelo de difusión intraparticular el que menor valor del ARE

presenta (9,42 %).

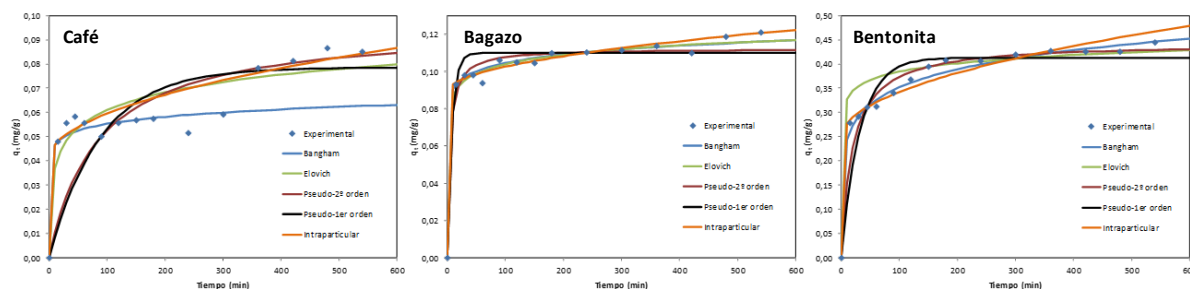


Figura 4.8: Cinética de adsorción de Simazina: Datos experimentales y ajuste a distintos modelos.

Tabla 4.5: Parámetros característicos de los diferentes modelos cinéticos usados y su error relativo medio en % correspondientes al herbicida Simazina.

MODELO	Parámetros	Adsorbentes		
		Café	Bagazo	Bentonita
PSEUDO-PRIMER ORDEN	q_e (mg/g)	$7,85 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-1}$	$4,13 \cdot 10^{-1}$
	k'_1 (min^{-1})	$1,13 \cdot 10^{-2}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$3,11 \cdot 10^{-2}$
	ARE (%)	22,67	4,88	7,87
PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	q_e (mg/g)	$9,65 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-1}$	$4,45 \cdot 10^{-1}$
	k'_2 (g/mg.min)	$1,23 \cdot 10^{-1}$	2,06	$1,17 \cdot 10^{-1}$
	ARE (%)	19,55	3,30	4,36
ELOVICH	α (mg/g.min)	$3,47 \cdot 10^{-2}$	$1,06 \cdot 10^2$	$1,32 \cdot 10^3$
	β (g/mg)	95,03	136,50	40,32
	ARE (%)	12,61	2,10	7,28
DIFUSIÓN INTRAPARTICULAR	k_i (mg/g.min ^{0.5})	$1,88 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$9,46 \cdot 10^{-3}$
	C (mg/g)	$4,07 \cdot 10^{-2}$	$8,89 \cdot 10^{-2}$	$2,48 \cdot 10^{-1}$
	ARE (%)	9,42	1,76	3,32
BANGHAM	k_0 (L/g)	$1,01 \cdot 10^{-1}$	$2,06 \cdot 10^{-1}$	$4,56 \cdot 10^{-1}$
	σ	$7,69 \cdot 10^{-2}$	$6,63 \cdot 10^{-2}$	$2,03 \cdot 10^{-1}$
	ARE (%)	10,11	1,95	2,35

Tras el análisis global de los datos, el adsorbente con el que se han obtenidos mejores resultados es bentonita, siendo el que ha proporcionado mayores rendimientos de eliminación de los herbicidas (Tabla 4.1) y el que ha presentado un

buen ajuste a todos los modelos cinéticos para los cuatro herbicidas estudiados (Tablas 4.2 a 4.5).

Dado que no se consigue la eliminación total de los herbicidas, se debe continuar el tratamiento del agua, habiéndose escogido para ello el proceso de fotocátalisis heterogénea, utilizando como materiales semiconductores TiO_2 y ZnO junto con una fuente de energía renovable como es la luz solar.

4.3 CINÉTICA DE DEGRADACIÓN MEDIANTE FOTOCATÁLISIS SOLAR

De acuerdo con Konstantinou y Albanis (2003), la oxidación fotocatalítica de un gran número de contaminantes orgánicos en agua, incluyendo los plaguicidas, sigue la cinética de Langmuir-Hinshelwood (L-H), según la siguiente ecuación:

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{(1 + KC)}$$

donde r es el coeficiente de mineralización, C es la concentración del compuesto, k es la constante de velocidad y K es su coeficiente de adsorción. Cuando la concentración inicial C_0 es muy pequeña (en el rango de ppb), muchos autores han aproximado la cinética L-H a una expresión de primer orden tal como se expone a continuación:

$$r = \frac{dC}{dt} = kC = kKC$$

cuya integración, conduce a la siguiente ecuación:

$$C_t = C_0 e^{-k't} \text{ o lo que es lo mismo } \ln \frac{C_0}{C_t} = k'kt = k't$$

siendo k' (en unidades de tiempo⁻¹) la constante de velocidad aparente de primer orden. La representación gráfica de C_t frente al tiempo (t) origina una línea recta de pendiente negativa. La pendiente de esta recta corresponde a la constante de velocidad aparente para la degradación de los contaminantes orgánicos. A partir de aquí, se puede calcular el tiempo de desaparición (TD), el cual viene dado por la expresión:

$$TD_x = \frac{\ln \frac{100}{(100 - X)}}{k}$$

donde X concreta el porcentaje de desaparición debido a la degradación del herbicida. De acuerdo con el modelo anterior, en la [Figura 4.9](#) se muestran las curvas de degradación obtenidas para cada compuesto.

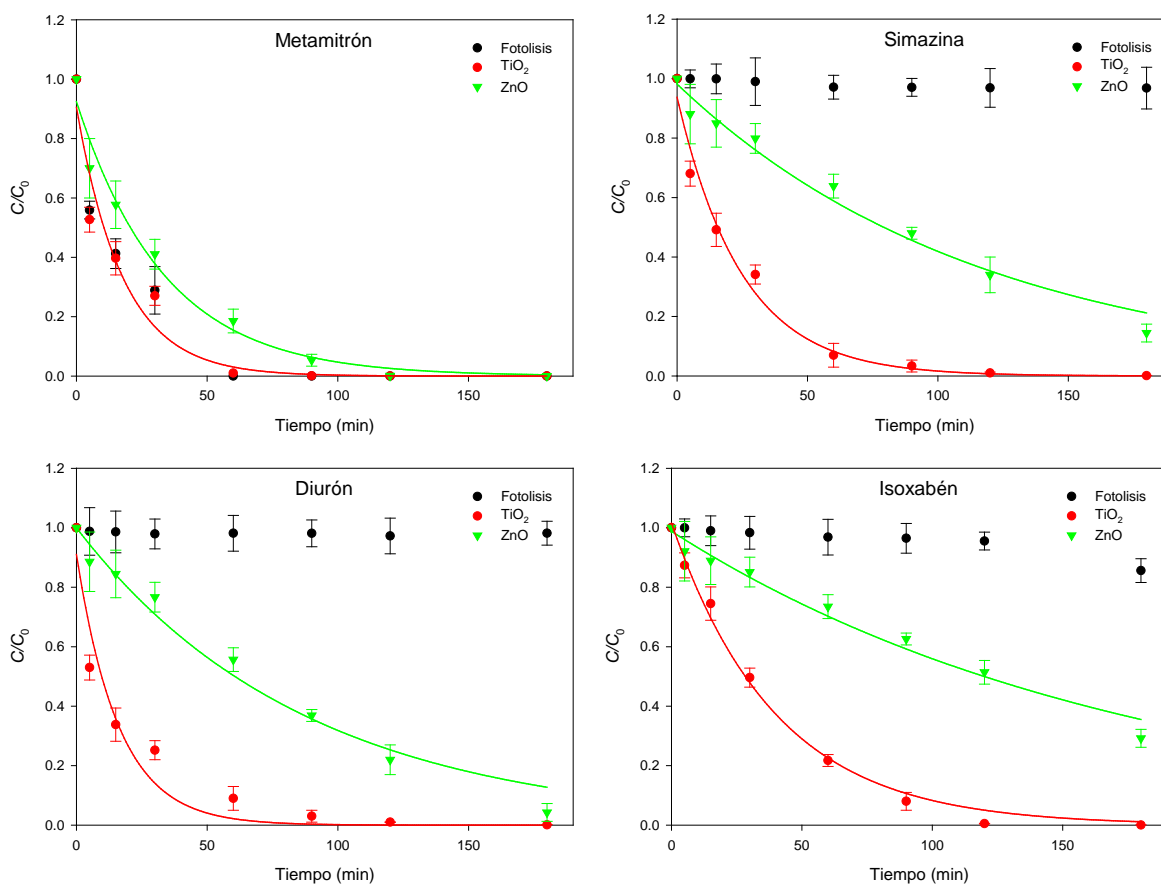
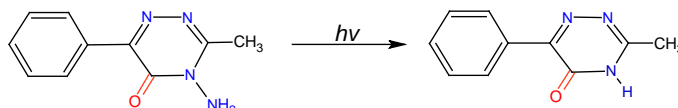


Figura 4.9: Curvas de degradación de los herbicidas durante el proceso fotocatalítico.

Como se puede observar, la degradación de simazina, diurón e isoxabén es prácticamente nula en ausencia de catalizador tras 180 minutos. Por el contrario, metamitrón presenta una evolución muy similar a la obtenida en presencia de TiO_2 , incluso superior a la de ZnO . Este herbicida se descompone rápidamente por acción de la luz mediante desaminación, dando lugar al desamino-metamitrón ([Roberts, 1998](#)).

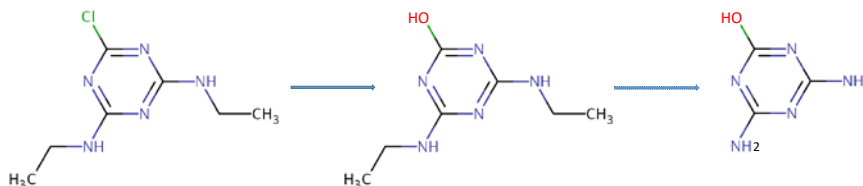


Por otra parte, se observa en todos los casos una mayor degradación al emplear TiO_2 frente a ZnO . La fase cristalina, el tamaño de partícula y el área superficial del catalizador juegan un papel fundamental en la eficacia del proceso fotocatalítico. En

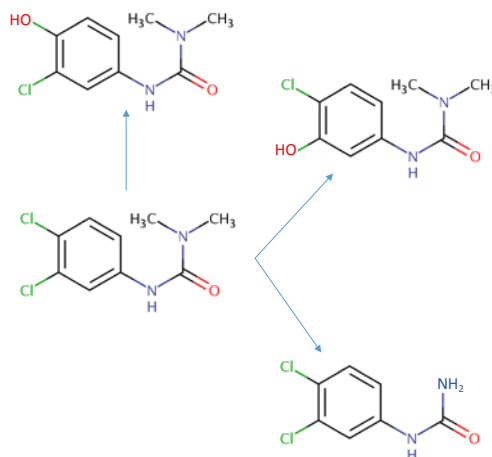
el caso del TiO_2 , la anatasa tiene la mejor actividad fotocatalítica (Banerjee *et al.*, 2006) que rutilo, probablemente debido a un área específica superior (Xu *et al.*, 2011) una mayor separación entre bandas (Tang *et al.*, 1993) y a diferencias de tiempos de vida de los fotoportadores (Xu *et al.*, 2011). Ambos fotocatalizadores presentan una energía de banda prohibida similar (3,1 eV). Sin embargo, el TiO_2 tiene mayor área superficial y menor tamaño de partícula que el ZnO , lo que le confiere mayor capacidad de adsorción de los solutos sobre su superficie.

Por otra parte, el principal problema de la utilización de ZnO estriba en que sufre fotodisolución bajo irradiación, principalmente a pHs ácidos, con liberación de Zn^{2+} (Kudo y Miseki, 2009). Esto es debido al ataque de los enlaces Zn-O por los huecos (h^+) fotogenerados en el proceso de acuerdo con la siguiente ecuación: $\text{ZnO} + 2h^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

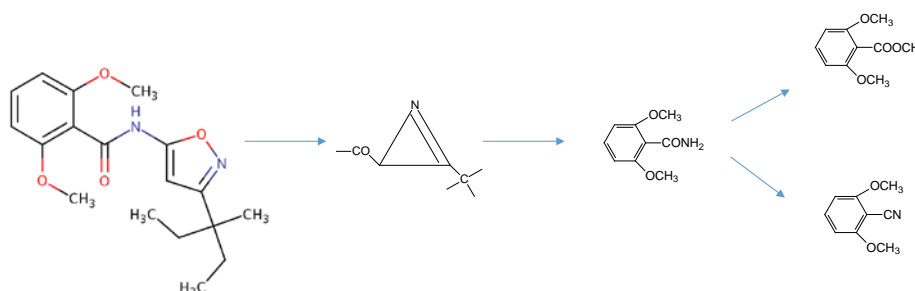
La principal ruta de degradación de simazina en presencia de luz, se produce mediante hidroxilación, con sustitución del átomo de Cl por un grupo OH, seguido de un proceso de desalquilación (Roberts, 1998).



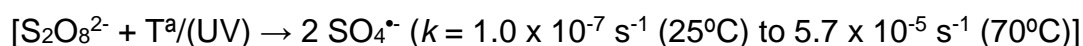
En el caso de diurón, la principal vía de degradación, por acción de la luz UV, se produce vía hidroxilación, al igual que simazina y en menor proporción mediante desmetilación (Roberts, 1998).



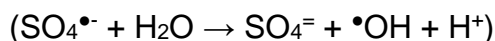
Finalmente, determinados autores han demostrado que la degradación fotoquímica de isoxabén se inicia con la ruptura del enlace N-O y posterior cierre del anillo de azirina (cuya estructura corresponde a la de un ciclopropano con un grupo metileno sustituido por un átomo de nitrógeno) formado, dando lugar al oxazol correspondiente como producto mayoritario. A partir de este intermedio y por ruptura de la unión benzamida-isoxazol se originan otros metabolitos como dimetoxi benzamida, benzonitrilo y el metil éster correspondiente (Roberts, 1998).



Por otra parte, además del efecto del catalizador, el papel del oxidante es muy importante en el proceso fotocatalítico, ya que la recombinación e-/h+ es uno de los principales problemas durante el proceso de fotocatalisis heterogénea (Quiroz *et al.*, 2011). El persulfato ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), además de actuar como aceptor de electrones ($\text{S}_2\text{O}_8^= + e^- \rightarrow \text{SO}_4^= + \text{SO}_4^{\bullet-}$) y reducir en consecuencia la recombinación, puede ser activado por efecto de la temperatura, radiación UV y metales de transición, dando lugar al radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($E_0=2.6$ V), con un potencial de oxidación muy superior al $\text{S}_2\text{O}_8^=$, de acuerdo con la siguiente reacción:



Además, se produce la formación de nuevos radicales $\bullet\text{OH}$ (Matzek y Carter, 2016):



Hay que destacar el hecho de que la activación mediante luz UV no es un método apropiado para aplicaciones industriales, debido al elevado coste y a la necesidad de complejos equipos. Sin embargo, en aplicaciones de fotocatalisis solar si resulta adecuado, ya que se emplea una fuente de energía renovable u gratuita como es la luz solar.

Es cierto que la absorción máxima del $\text{S}_2\text{O}_8^=$ se produce a 254 nm, aunque hay que tener en cuenta también la intensidad de radiación. Aunque la longitud de onda más apropiada para activar el persulfato sea 254 nm, debido a que los tiempos de reacción

son menores en comparación con otras, también se ha observado que diferentes contaminantes orgánicos reducen su concentración usando 365 nm aunque a menor velocidad (Lin y Wu, 2014). Además, en nuestro caso es destacable que la temperatura alcanzada por el agua durante el experimento fue de 46 ± 2 °C y la intensidad luminosa de 29 ± 2 °C, $W m^{-2}$, lo que contribuye de manera importante en la activación del persulfato.

En las Tablas 4.6 a 4.9 se muestran los parámetros estadísticos obtenidos tras el ajuste mediante el modelo cinético de primer orden.

Tabla 4.6: Parámetros estadísticos derivados del ajuste de metamitrón.

METAMITRÓN	$C_t = C_0 e^{-kt}$				
	R^2	C_0	$K (min^{-1})$	$S_{y/x}$	$TD_{50}/TD_{90} (min)$
TiO ₂	0,941**	0,91	0,064	0,14	11/36
ZnO	0,943**	0,99	0,041	0,17	17/56

** ($p < 0,05$); *** ($p < 0,001$); $S_{y/x}$: Error Estándar de Estimación

Tabla 4.7: Parámetros estadísticos derivados del ajuste de simazina.

SIMAZINA	$C_t = C_0 e^{-kt}$				
	R^2	C_0	$K (min^{-1})$	$S_{y/x}$	$TD_{50}/TD_{90} (min)$
TiO ₂	0,988***	0,92	0,039	0,07	18/59
ZnO	0,980***	1,00	0,009	0,07	54/245

** ($p < 0,05$); *** ($p < 0,001$); $S_{y/x}$: Error Estándar de Estimación

Tabla 4.8: Parámetros estadísticos derivados del ajuste de diurón.

DIURÓN	$C_t = C_0 e^{-kt}$				
	R^2	C_0	$K (min^{-1})$	$S_{y/x}$	$TD_{50}/TD_{90} (min)$
TiO ₂	0,953**	0,76	0,039	0,13	18/59
ZnO	0,967**	1,05	0,014	0,13	50/165

** ($p < 0,05$); *** ($p < 0,001$); $S_{y/x}$: Error Estándar de Estimación

Tabla 4.9: Parámetros estadísticos derivados del ajuste de isoxabén.

ISOXABÉN	$C_t = C_0 e^{-kt}$				
	R ²	C ₀	K (min ⁻¹)	S _{y/x}	TD ₅₀ /TD ₉₀ (min)
TiO ₂	0,955**	1,11	0,036	0,16	19/64
ZnO	0,978***	1,00	0,006	0,05	116/384

** ($p < 0,05$); *** ($p < 0,001$); S_{y/x}: Error Estándar de Estimación

Como se puede observar, los valores de R son >0,94, los de S_{y/x} < 0,18 y los de C₀ son muy próximos a 1 (0,76-1,11) en todos los casos, lo que indica la bondad del modelo utilizado. Con respecto a las constantes de degradación, se aprecia que son mayores en todos los casos para el TiO₂. Para este catalizador oscilan entre 0,036 min⁻¹ para isoxabén y 0,064 min⁻¹ para metamitrón, mientras que, para el ZnO, varían entre 0,006 y 0,041 min⁻¹ para los mismos compuestos. De acuerdo con los valores calculados de k, los TD₅₀ variaron entre 11-19 min en el caso del TiO₂ y 17-116 min para ZnO. Por lo tanto, en ambos casos, podemos establecer el siguiente orden de degradación: Metamitrón > Simazina ≈ Diurón > Isoxabén.

5. CONCLUSIONES

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

- *La determinación analítica de los herbicidas estudiados (metamitrón, isoxabén, diurón y simazina) en agua, mediante LLE-HPLC-DAD permitió la correcta identificación y cuantificación de los compuestos objeto de estudio de manera fiable, rápida y con esfuerzo razonable.*
- *Tras testar un amplio grupo de materiales adsorbentes de distinto origen, finalmente se seleccionaron cuatro de ellos en función de su grado de adsorción inicial (> 20 %). Los materiales seleccionados para los ensayos posteriores fueron bagazo cervecero, residuos de café, bentonita y carbón activo.*
- *De todos ellos, el carbón activo fue, con diferencia, el más efectivo, ya que, los cuatro herbicidas seleccionados, desaparecen del agua en menos de 10 minutos, si bien hay que destacar el elevado coste de su regeneración. Por otra*

parte, de los tres restantes, bentonita, material natural compuesto fundamentalmente por montmorillonita (arcilla del grupo de las esmectitas) fue el más efectivo. De acuerdo con los resultados obtenidos en el proceso de adsorción, se puede establecer el siguiente orden de efectividad de los adsorbentes ensayados: carbón activo >>> bentonita > residuos de café ~ bagazo cervecero.

- Los herbicidas con mayor capacidad de adsorción son simazina e isoxaben, comprobándose que existe una relación directa con su solubilidad en agua, ya que simazina e isoxabén son poco solubles en agua y metamitrón y diuron, muy solubles.
- En función de los datos experimentales obtenidos en el experimento de adsorción, ajustados a distintos modelos, en términos generales, se puede afirmar, que el modelo cinético de pseudo primer orden presenta una validez adecuada en la mayoría de los casos.
- El empleo de catalizadores fotoquímicos en fase heterogénea (ZnO y TiO_2), especialmente TiO_2 , en combinación con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como oxidante, aumenta de manera considerable, la velocidad de degradación de todos los herbicidas estudiados en comparación con el proceso fotolítico (ausencia de catalizador). La degradación de simazina, diurón e isoxabén es prácticamente nula en ausencia de catalizador tras 180 minutos, mientras que metamitrón presenta una evolución muy similar a la obtenida en presencia de TiO_2 , e incluso superior a la de ZnO .
- El modelo cinético de pseudo primer orden explica, de manera satisfactoria, la degradación fotocatalítica de los distintos herbicidas en ambos tratamientos.
- Por último, y teniendo en cuenta que la Región de Murcia se caracteriza por un elevado consumo de fitosanitarios y una escasez de agua continuada en el tiempo, el empleo de materiales semiconductores como TiO_2 y oxidantes ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), 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, y sostenible para la eliminación de residuos de plaguicidas en aguas, sobre todo, en el sureste español, caracterizado por recibir más de 3000 h de luz solar al año.

Agradecimientos

Al Dr. D. Simón Navarro García por su inestimable ayuda y acertada dirección en la realización de esta Memoria. Su disponibilidad permanente y su experiencia han hecho posible la elaboración de este estudio.

A la Dra. Dña. Mercedes Llorens Pascual Del Riquelme por su inestimable ayuda en la co-dirección de esta memoria y su apoyo.

Al Dr. D. Gabriel Pérez Lucas, por su colaboración, apoyo, sugerencias y conocimientos.

A todos los profesores de la universidad de Murcia y a la facultad de Química en especial, por concederme su apoyo y compartir sus conocimientos académicos, así como su acertado asesoramiento en el presente trabajo, por su tiempo, dedicación y amistad durante mi formación como futuro profesional.

A todas las personas que de una u otra manera estuvieron a mi lado, que me enseñaron y me dieron ánimo.

6. BIBLIOGRAFÍA

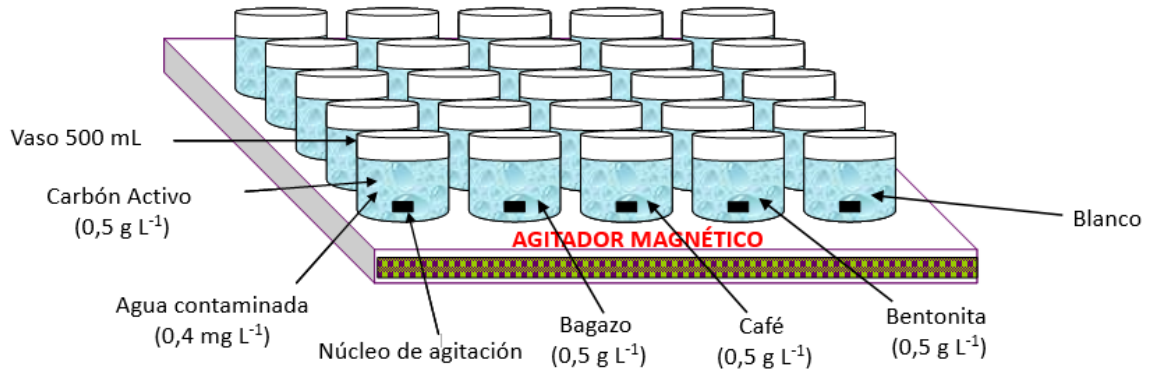
- AERU (Agriculture & Environment Research Unit) at the University of Hertfordshire, 2018. The Pesticide Properties DataBase (PPDB), <http://www.herts.ac.uk/aeru/footprint>.
- Ahmed, S., Rasul, M.G., Brown, R., Hashib, M.A. 2011. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *J. Environ. Manag.*, 92, 311-330.
- Ahmed, M.J., 2017. Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 50, 1–10.
- Albanis, T.A., Hela, D.G., Sakellarides, T.M., Konstantinou, I.K. 1998. Monitoring of pesticides residues and their metabolites in surface and underground waters of Imathia (N. Greece) by means of solid-phase extraction disk and gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, 823, 59-71.
- Al-Ekabi, M., Serpone, N. 1988. Kinetic-studies in heterogeneous photocatalysis .1. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous-solutions over TiO₂ supported on a glass matrix. *J. Phys. Chem.*, 92, 5726-5731.
- Anpo, M., Yamashita, H. 1996. Photochemistry of Surface Species Anchored on Solid Surfaces. 117-164 pp. En: *Surface Photochemistry* (Ed. M. Anpo). Wiley Publishing Inc., Indianapolis, USA.
- Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.C., García-Río, L. 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 123, 247-260.
- 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.
- Baris, R.D., Cohen, S.Z., Barnes, N.L., Lam, J., Ma, Q. 2010. Quantitative analysis of over 20 years of golf course monitoring studies. *Environ. Toxicol. Chem.*, 29, 1224-1236.
- Bear, J., Cheng, A. 2010. Modeling groundwater flow and contaminant transport. Springer. New York, USA.
- Bhatnagar, A., Minocha, A.K., 2006. Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water—A review. *Indian J. Chem. Technol.* 13, 203–217.
- Carey, J.H., Lawrence, J., Tosine, H.M. 1976. Photodegradation of PCBs in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 16, 697-701.
- Cooper, K. 1991. Effects of pesticides on wildlife, En: *Handbook of pesticide toxicology. Vol. I. General principles.* Hayes Jr W. J. y Laws Jr E. R. Eds., Academic Press, Inc., New York,

- pp. 463-496.
- Denver, J.M., Tesoriero, A.J., Barbaro, J.R. 2009. Trends and transformation of nutrients and pesticides in a coastal plain aquifer system, United States. *J. Environ. Qual.*, 39, 154-167.
- 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.
- Domenech, H., Jardim, F., Litter, M. 2001. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En: *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea* (Blesa, M.A. Ed.). CYTED, Buenos Aires, Argentina. pp 3-25.
- EOI (Escuela de Organización Industrial). 2014. Informe de vigilancia tecnológica: Tendencias en tecnologías del agua. Fundación EOI, Madrid, España (www.eoi.es).
- Escudero, J., 2015. Regeneración de aguas contaminadas por plaguicidas (sustancias prioritarias y preferentes), con elevado potencial de lixiviación, mediante fotocátalisis solar heterogénea. Tesis Doctoral. Universidad de Murcia.
- Fava, L., Orrù, M.A., Scardala, S., Alonzo, E., Fardella, M., Strumia, C., Martinelli, A., Finocchiaro, S., Previtiera, M., Franchi, A., Cala, P., DAVIS, M., Bártoli, D., Sartori, G., Broglia, L., Funari, E. 2010. Pesticides and their metabolites in selected Italian groundwater and surface water used for drinking. *Ann. Ist. Super. Sanita*, 46, 309-316.
- Feng-Chin W., Ru-Ling T., Ruey-Shin J. 2013. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chem. Eng. J.* 150, 366-373.
- Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, C.M., Flores, P. 2009. Multiresidue Analysis of Pesticides in Soil by High-Performance Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry. *J. AOAC Int.* 92, 1566-1575.
- Fenoll J., Hellín, P., Martínez, C. M., Flores, P., Navarro, S. 2011. Determination of 48 pesticides and their main metabolites in water samples by employing sonication and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta*. 85, 975-982.
- Frische, K., Schwarzbauer, J., Ricking, M. 2010. Structural diversity of organochlorine compounds in groundwater affected by an industrial point source. *Chemosphere*, 81, 500-508.
- Glaze, W.H. 1987. Drinking-Water Treatment with Ozone *Environ. Sci. Technol.*, 21, 224-230
- Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H. 1987. The Chemistry of Water-Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen-Peroxide and Ultraviolet-Radiation *Ozone Sci. & Technol.* 9, 335-352.
- Ho, Y.S., McKay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes, *Proc. Biochem.* 34, 451-465.
- Huang, C.P., Dong, C., Tang, Z. 1993. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Manag.*, 13, 361-377.
- Huntscha, S., Singer, H., Canonica, S., Schwarzenbach, R.P., Fennert, K. 2008. Input dynamics and fate in surface water of the herbicide metolachlor and of its highly mobile transformation product metolachlor. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 5507-5513.
- Ibarz, A. 2005. Operaciones unitarias en la ingeniería de alimentos. Mundi-Prensa.
- Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A. y Abdelwahab, O. 2009. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. *J. Hazard. Mat.*, 165, 100-110.
- Konstantinou, I.K., Albanis, T.A. 2003. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Appl. Catal. B: Environ.*, 42, 319-335.
- Kudo, A., Miseki, Y. 2009 Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem Soc Rev* 38: 253-278.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M. 1993. Photochemical Processes for Water-Treatment. *Chem. Rev.*, 93, 671-698.
- Lin, C.C., Wu, M.S., 2014. UV/S₂O₈²⁻ process for degrading polyvinyl alcohol in aqueous solutions. *Chem. Eng. Process* 85, 209-215.
- Madrid, A. 2009. Energías renovables: Fundamentos, tecnologías y aplicaciones. AMV ediciones. Madrid, España.

- Malato, S., Fernández-Ibáñez, O., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W. 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today*, 147, 1-59.
- Matzek L.W., Carter K.E., 2016. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review. *Chemosphere* 151, 178-188.
- Meseguer V.F., Ortuño J.F., Aguilar M.I., Pinzón-Bedoya M.L., Lloréns M., Sáez J., Pérez-Marín A.B. 2016. "Biosorption of cadmium (II) from aqueous solutions by natural and modified non-living leaves of *Posidonia oceanica*". *Environ. Sci. Pollut. Res*, 23, 24032-24046.
- Mills, A., Le Hunte, S. 1997. An overview of semiconductor photocatalysis. *J.Photochem. Photobiol. A*, 108, 1-35.
- Morrison, S.R. 1980. "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes". Editorial Plenum Press. Nueva York, EEUU.
- Ofomaja, A. E., Naidoo, E. B. 2013. Kinetics, Equilibrium, and Comparison of Multistage Batch Adsorber Design Models for Biosorbent Dose in Metal Removal from Wastewater. *Indus. Eng. Chem. Res.*, 52, 5513-5521.
- ONU 2014. Objetivos de Desarrollo del Milenio. Informe de 2014.
- Petrovic, M., Radjenovic, J., Barceló, D. 2011. Advanced Oxidation Processes (AOPs) applied for wastewater and drinking water treatment. Elimination of pharmaceuticals. *The Holistic Approach to Environment* 1, 63-74.
- Pranab B., Ashma B., Makhan L., Paruchuri G. 2010. Adsorptive separation of Ginsenoside from aqueous solution by polymeric resins: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J.*, 161, 34-45.
- Quiroz, M.A., Bandala, E.R., Martínez-Huitle, C.A., 2011. Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media, in: M. Stoytcheva (Ed.), *Pesticides – Formulations, effects, fate*, InTech, pp. 685-705
- Ribeiro, A.R., Nunes, O.C., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T., 2013. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environ. Int.* 75, 33-51.
- Roberts, T. (Ed.) 1998. *Metabolic Pathways of Agrochemicals. Herbicides and Plant Growth Regulators* The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Sadegh, H., Ali Gomaa, A.M., Gupta, V.K., Makhoulouf, A.S.H., Shahryari-ghoshekandi, R., Nadagouda, M.N., Sillanpää, M., Megiel, E. 2017. The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment. *J. Nanostruc. Chem.* 7, 1–14.
- Singh, N.B., Nagpal, G., Agrawal, S., Rachna. 2018. Water purification by using adsorbents: A review. *Environ. Technol. Inn.*, 11, 187-240.
- Stanley E. Manahan. 1994. *Environmental Chemistry, Sixth Edition, Water Treatment*. CRC Press LLC, Florida 33431, 223.
- Tang, H., Berger, Schmid, P.E., Levy, F., Burri, G. 1993. Photoluminescence in TiO₂ anatase single-crystals. *Solid State Commun.* 87, 847-850.
- Tomlin C.D.S. (Ed). 2009. *The Pesticide Manual*, 15th ed. British Crop Protection Council: Surrey, United Kingdom.
- Tuncel, S.G., Oztas, N.B., Erduran, M.S. 2008. Air and groundwater pollution in an agricultural region of the Turkish Mediterranean coast. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 58, 1240-1249.
- UNESCO. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. 2003. *World Water Development Report. World Water Assessment Program*, Roma.
- Vela N., Pérez-Lucas G., Fenoll J., Navarro S., 2017. Recent overview on the abatement of pesticide residues in water by photocatalytic treatment using TiO₂, in: M. Janus (Ed.), *Titanium Dioxide*. Intech, Croatia, pp. 147-177.
- Xu, M., Gao, Y., Moreno, E. M., Kunst, M., Muhler, M., Wang, Y., Idriss, H., Wöll C. 2011. Photocatalytic activity of bulk TiO₂ anatase and rutile single crystals using infrared absorption spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* 106, 138-148.
- Zaharia, C., Suteu, D. 2012. *Textile Organic Dyes-Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents*, InTech, Rijeka, Croatia.

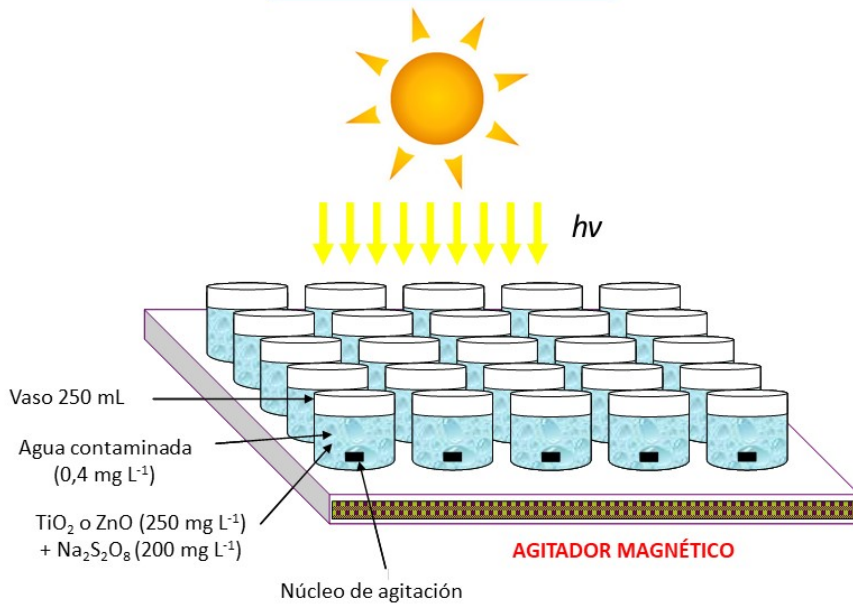
ANEXO I: PROTOCOLO EXPERIMENTAL

ADSORCIÓN



Muestreo: 0-540 min (n= 3)

FOTOCATÁLISIS SOLAR



Muestreo: 0, 5, 15, 30, 60, 90 y 180 min (n = 3)

ANEXO II: RESULTADOS ADSORCIÓN

Tiempo	Ce	DE	Ca	Ca/Ce	Tiempo	Ce	DE	Ca	Ca/Ce
Diurón					Isoxaben				
Café									
0	0,40	0	0	0	0	0,40	0	0	0
15	0,39	0,0431	0,014	0,035	15	0,36	0,0164	0,038	0,105
30	0,38	0,1030	0,018	0,047	30	0,37	0,0235	0,027	0,073
45	0,38	0,0298	0,021	0,056	45	0,35	0,0144	0,051	0,147
60	0,38	0,0492	0,021	0,057	60	0,35	0,0185	0,049	0,140
90	0,38	0,0586	0,025	0,066	90	0,35	0,0095	0,054	0,156
120	0,38	0,0725	0,024	0,063	120	0,35	0,0159	0,055	0,159
150	0,37	0,0830	0,025	0,068	150	0,34	0,0086	0,060	0,176
180	0,38	0,0731	0,023	0,062	180	0,34	0,0136	0,062	0,182
240	0,37	0,0391	0,025	0,068	240	0,34	0,0023	0,062	0,184
300	0,38	0,0916	0,024	0,064	300	0,34	0,0065	0,063	0,187
360	0,38	0,0070	0,024	0,064	360	0,34	0,0026	0,062	0,185
420	0,38	0,0075	0,024	0,065	420	0,33	0,0010	0,069	0,210
480	0,37	0,0155	0,026	0,068	480	0,33	0,0146	0,070	0,211
540	0,37	0,0269	0,028	0,076	540	0,32	0,0016	0,076	0,236
Bagazo									
0	0,40	0	0	0	0	0,40	0	0	0
15	0,38	0,0488	0,018	0,047	15	0,36	0,0041	0,041	0,114
30	0,38	0,0375	0,024	0,063	30	0,36	0,0049	0,042	0,117
45	0,37	0,0544	0,026	0,068	45	0,35	0,0109	0,051	0,145
60	0,38	0,0122	0,024	0,065	60	0,35	0,0168	0,050	0,144
90	0,38	0,0117	0,025	0,066	90	0,35	0,0113	0,051	0,145
120	0,38	0,0287	0,024	0,065	120	0,35	0,0023	0,050	0,144
150	0,38	0,0238	0,024	0,063	150	0,35	0,0058	0,050	0,142
180	0,38	0,0375	0,024	0,065	180	0,35	0,0081	0,048	0,138
240	0,38	0,0110	0,023	0,061	240	0,35	0,0091	0,049	0,139
300	0,38	0,0039	0,024	0,063	300	0,35	0,0004	0,052	0,151
360	0,38	0,0048	0,024	0,064	360	0,35	0,0179	0,050	0,142
420	0,38	0,0081	0,023	0,062	420	0,34	0,0202	0,056	0,163
480	0,37	0,0028	0,026	0,069	480	0,34	0,0247	0,057	0,166
540	0,37	0,0356	0,029	0,079	540	0,34	0,0049	0,060	0,175
Bentonita									
0	0,40	0	0	0	0	0,40	0	0	0
15	0,36	0,0337	0,040	0,112	15	0,34	0,0079	0,065	0,194
30	0,36	0,0331	0,042	0,116	30	0,33	0,0101	0,066	0,199
45	0,36	0,0291	0,043	0,121	45	0,33	0,0087	0,068	0,203
60	0,35	0,0073	0,045	0,128	60	0,33	0,0091	0,069	0,210
90	0,36	0,0061	0,043	0,122	90	0,33	0,0003	0,070	0,211
120	0,36	0,0117	0,045	0,127	120	0,33	0,0084	0,070	0,214
150	0,35	0,0054	0,047	0,134	150	0,33	0,0102	0,072	0,218
180	0,35	0,0218	0,047	0,133	180	0,33	0,0170	0,073	0,222
240	0,35	0,0048	0,045	0,128	240	0,33	0,0129	0,074	0,228
300	0,35	0,0103	0,046	0,128	300	0,32	0,0036	0,076	0,233
360	0,35	0,0078	0,045	0,128	360	0,32	0,0021	0,078	0,241
420	0,36	0,0274	0,042	0,117	420	0,32	0,0083	0,080	0,249

480	0,35	0,0308	0,046	0,129	480	0,32	0,0001	0,080	0,250
540	0,35	0,0185	0,048	0,138	540	0,31	0,0083	0,089	0,285
Metamitrón					Simazina				
Café									
0	0,40	0	0	0	0	0,40	0	0	0
15	0,40	0,0160	0,001	0,002	15	0,38	0,0700	0,024	0,064
30	0,39	0,0456	0,006	0,015	30	0,37	0,1813	0,028	0,075
45	0,39	0,0358	0,006	0,014	45	0,37	0,0644	0,029	0,079
60	0,39	0,0429	0,008	0,020	60	0,37	0,1124	0,028	0,075
90	0,39	0,0381	0,009	0,024	90	0,37	0,1858	0,025	0,067
120	0,39	0,0475	0,008	0,020	120	0,37	0,1317	0,028	0,075
150	0,39	0,0423	0,009	0,024	150	0,37	0,1592	0,028	0,077
180	0,39	0,0375	0,009	0,022	180	0,37	0,1339	0,029	0,077
240	0,39	0,0525	0,008	0,021	240	0,37	0,0504	0,026	0,069
300	0,39	0,0323	0,010	0,025	300	0,37	0,1747	0,030	0,080
360	0,38	0,0173	0,016	0,043	360	0,36	0,0235	0,039	0,108
420	0,38	0,0252	0,017	0,044	420	0,36	0,0325	0,041	0,113
480	0,38	0,0272	0,022	0,057	480	0,36	0,0709	0,043	0,122
540	0,38	0,0108	0,022	0,057	540	0,36	0,0134	0,043	0,119
Bagazo									
0	0,40	0	0	0	0	0,40	0	0	0
15	0,39	0,0090	0,015	0,038	15	0,35	0,0827	0,046	0,131
30	0,37	0,0221	0,026	0,068	30	0,35	0,0144	0,049	0,140
45	0,37	0,0146	0,025	0,068	45	0,35	0,0486	0,049	0,140
60	0,37	0,0123	0,025	0,067	60	0,35	0,0258	0,047	0,133
90	0,37	0,0005	0,026	0,068	90	0,35	0,0014	0,053	0,153
120	0,38	0,0040	0,025	0,066	120	0,35	0,0240	0,053	0,151
150	0,38	0,0052	0,025	0,066	150	0,35	0,0812	0,052	0,151
180	0,38	0,0108	0,025	0,066	180	0,35	0,0752	0,055	0,159
240	0,38	0,0096	0,024	0,064	240	0,34	0,0564	0,055	0,160
300	0,38	0,0124	0,023	0,062	300	0,34	0,0692	0,056	0,162
360	0,37	0,0094	0,026	0,070	360	0,34	0,0078	0,057	0,166
420	0,37	0,0222	0,029	0,079	420	0,35	0,0865	0,055	0,159
480	0,37	0,0275	0,029	0,079	480	0,34	0,0525	0,059	0,174
540	0,36	0,0016	0,042	0,118	540	0,34	0,0020	0,061	0,178
Bentonita									
0	0,40	0	0	0	0	0,40	0	0	0
15	0,36	0,0120	0,038	0,106	15	0,26	0,0547	0,139	0,535
30	0,36	0,0192	0,041	0,115	30	0,25	0,0628	0,146	0,574
45	0,35	0,0109	0,051	0,145	45	0,24	0,0915	0,156	0,636
60	0,34	0,0177	0,056	0,163	60	0,24	0,0821	0,156	0,639
90	0,35	0,0089	0,054	0,158	90	0,23	0,0098	0,170	0,741
120	0,34	0,0011	0,060	0,175	120	0,22	0,0317	0,184	0,855
150	0,34	0,0029	0,064	0,191	150	0,20	0,1223	0,197	0,971
180	0,34	0,0004	0,065	0,193	180	0,20	0,0419	0,204	1,042
240	0,34	0,0092	0,065	0,193	240	0,20	0,0453	0,203	1,032
300	0,34	0,0065	0,065	0,194	300	0,19	0,0276	0,210	1,102
360	0,33	0,0125	0,065	0,195	360	0,19	0,0270	0,214	1,146
420	0,33	0,0019	0,067	0,200	420	0,19	0,0036	0,213	1,135
480	0,33	0,0062	0,071	0,216	480	0,19	0,0631	0,213	1,135
540	0,33	0,0163	0,074	0,226	540	0,18	0,0296	0,223	1,255

ANEXO III: RESULTADOS FOTOCATÁLISIS

Tiempo	C/C ₀ Fotolisis	DE	C/C ₀ TiO ₂	DE	C/C ₀ ZnO	DE
METAMITRÓN						
0	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
5	0,5591	0,0300	0,5270	0,0420	0,7001	0,1000
15	0,4123	0,0500	0,3967	0,0560	0,5771	0,0800
30	0,2887	0,0800	0,2702	0,0320	0,4103	0,0503
60	0,0000	0,0000	0,0100	0,0010	0,1855	0,0421
90	0,0000	0,0000	0,0012	0,0001	0,0535	0,0201
120	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0015	0,0000
180	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000
SIMAZINA						
0	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
5	0,9993	0,0312	0,6807	0,0420	0,8808	0,1000
15	0,9991	0,0501	0,4914	0,0560	0,8497	0,0802
30	0,9899	0,0822	0,3410	0,0320	0,7989	0,0515
60	0,9711	0,0415	0,0695	0,0407	0,6387	0,0407
90	0,9707	0,0305	0,0334	0,0222	0,4796	0,0222
120	0,9689	0,0650	0,0100	0,0012	0,3398	0,0601
180	0,9681	0,0707	0,0016	0,0006	0,1444	0,0311
DIURÓN						
0	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
5	0,9878	0,0812	0,5300	0,0420	0,8858	0,1000
15	0,9861	0,0705	0,3379	0,0560	0,8449	0,0823
30	0,9793	0,0511	0,2519	0,0320	0,7667	0,0501
60	0,9816	0,0609	0,0900	0,0300	0,5567	0,0422
90	0,9815	0,0450	0,0300	0,0020	0,3686	0,0201
120	0,9726	0,0613	0,0100	0,0015	0,2197	0,0512
180	0,9819	0,0402	0,0011	0,0003	0,0426	0,0011
ISOXABÉN						
0	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
5	0,9997	0,0314	0,8738	0,0420	0,9212	0,1000
15	0,9900	0,0523	0,7451	0,0560	0,8894	0,0800
30	0,9833	0,0550	0,4960	0,0320	0,8511	0,0511
60	0,9685	0,0605	0,2173	0,0201	0,7350	0,0402
90	0,9646	0,0514	0,0800	0,0210	0,6262	0,0201
120	0,9554	0,0307	0,0051	0,0011	0,5139	0,0411
180	0,8560	0,0416	0,0001	0,0002	0,2918	0,0301

ANEXO IV: ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Figuras

Figura 1.1: Distribución del agua en la Tierra.	4
Figura 1.2: Ventas medias (2011/ 15) de fitosanitarios en la UE-28, incluyendo a Noruega y Suiza.	11
Figura 1.3: Representación esquemática de la adsorción de una molécula.....	16
Figura 1.4: Aplicaciones posibles de la ozonización y los AOPs en el tratamiento de aguas residuales y potables	19
Figura 1.5: Representación esquemática de las principales etapas involucrados en los PAOs.....	19
Figura 1.6: Resumen de los procesos fotocatalíticos en fase homogénea y heterogénea.....	21
Figura 1.7: Excitación esquemática de una partícula de material semiconductor con luz UV.	24
Figura 4.1: Espectros de adsorción de los herbicidas estudiados.	30
Figura 4.2: Cromatogramas. A: Patrón 1 ppm; B: Extracto de café; C: Extracto de bagazo; D: Extracto de bentonita.	30
Figura 4.3: Cromatogramas obtenidos durante el experimento de fotocatalisis a los 30 min. A: Fotolisis; B: ZnO; C: TiO ₂	31
Figura 4.4: Cantidad adsorbida de cada herbicida por unidad de masa de sólido adsorbente frente al tiempo.	35
Figura 4.5: Cinética de adsorción de Diurón: Datos experimentales y ajuste a distintos modelos... ..	36
Figura 4.6: Cinética de adsorción de Isoxabén: Datos experimentales y ajuste a distintos modelos.	37
Figura 4.7: Cinética de adsorción de Metamitrón: Datos experimentales y ajuste a distintos modelos.	39
Figura 4.8: Cinética de adsorción de Simazina: Datos experimentales y ajuste a distintos modelos.	40
Figura 4.9: Curvas de degradación de los herbicidas durante el proceso fotocatalítico.	42

Tablas

Tabla 1.1: Principales contaminantes en el ecosistema acuático.....	9
Tabla 1.2: Factores que afectan a la adsorción y efectos que producen	18
Tabla 1.3: Resumen de los principales PAOs.....	20
Tabla 1.4: Ventajas de los procesos avanzados de oxidación	20
Tabla 3.1: Principales propiedades físico-químicas de los herbicidas estudiados.	26
Tabla 3.2: Características del café y bagazo	28

Tabla 3.3: Propiedades físico-químicas y energías de banda prohibida de los fotocatalizadores estudiados	28
Tabla 4.1: Rendimientos de eliminación de los herbicidas estudiados.	32
Tabla 4.2: Parámetros característicos de los diferentes modelos cinéticos usados y su error relativo medio en % correspondientes al herbicida Diurón.	37
Tabla 4.3: Parámetros característicos de los diferentes modelos cinéticos usados y su error relativo medio en % correspondientes al herbicida Isoxabén.	38
Tabla 4.4: Parámetros característicos de los diferentes modelos cinéticos usados y su error relativo medio en % correspondientes al herbicida Metamitrón.....	39
Tabla 4.5: Parámetros característicos de los diferentes modelos cinéticos usados y su error relativo medio en % correspondientes al herbicida Simazina.	40
Tabla 4.6: Parámetros estadísticos derivados del ajuste de Metamitrón.	45
Tabla 4.7: Parámetros estadísticos derivados del ajuste de Simazina.	45
Tabla 4.8: Parámetros estadísticos derivados del ajuste de Diurón.....	45
Tabla 4.9: Parámetros estadísticos derivados del ajuste de Isoxabén.....	46