

IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



# Aplicación de la fotocatálisis solar: resultados y expectativas del proyecto

José Fenoll Serrano













IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.





PROBLEMA
PLAGUICIDAS
REMANENTES,
ENJUAGUES Y
LIMPIEZAS







LIFE

TECNOLOGIA

FOTOCATALISIS

SOLAR

EMPRESA PROTOTIPO







IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



# PROBLEMA PLAGUICIDAS













IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



## REMANENTES

- Márgenes de las plantaciones (sobredosis).
- Problemas de residuos o fitotoxicidad.

## **ENJUAGUES**

- Directamente al suelo (sin cultivo).
- Plataforma de lavado (depósitos protegidos con rejillas, balsas impermeables con grava). Evaporación.
- Problemas medioambientales.

## LIMPIEZAS

- Lavaderos industriales (ninguna precaución con las aguas).
- Zonas de llenado.
- Directamente al camino.
- Problemas medioambientales.













IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



## EMPRESA PROTOTIPOS













IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



Phytobac® es un sistema de Bayer para la degradación de plaguicidas basado en la tecnología del lecho biológico (biobed). El proceso se basa en el potencial descontaminante del suelo como consecuencia de la actividad de los microorganismos que contiene, para degrader los efluentes de los productos fitosanitarios en una zona segura (recipiente de hormigón). Ese sustrato, después de un tiempo, se utiliza como mejorador orgánico del suelo.















IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER
WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING
AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



Heliosec<sup>®</sup>. Sistema de Syngenta que consiste en un recipiente cubierto por plástico donde el efluente de aguas residuales se acumula. En este caso el proceso de evaporación produce la concentración del residuo de plaguicida. La cantidad residual es retirada por una empresa de gestión de residuos para su tratamiento final.



Sistemas ofrecen una solución incompleta porque hay una transferencia del problema (del agua al suelo o a una planta de residuos)













IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



## TECNOLOGÍA FOTOCATÁLISIS

**SOLAR** 













IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



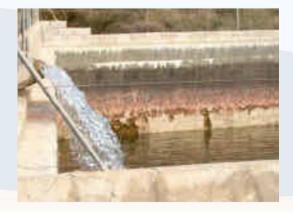
LIFE00 ENV/E/000483 - PPB COLREC: Recogida y reciclado de botellas de plástico de formulados comerciales de plaguicidas utilizando procesos avanzados de oxidación mediante luz solar. 01/10/2001 hasta 31/03/2004. Almeria.

- Recogida y trasporte de las botellas de plástico de formulados usados.
- Contrucción de una planta de reciclado.
- Integración de una planta de descontaminación para los remanentes de las botellas.

Ninguna planta de este tipo está operando después de la finalización del proyecto.

La empresa **Albaida Residuos**, coordinadora del proyecto, actualmente se dedica a la fabricación de compost a partir de residuos vegetales (http://albaidaresiduos.es/que hacemos.php).























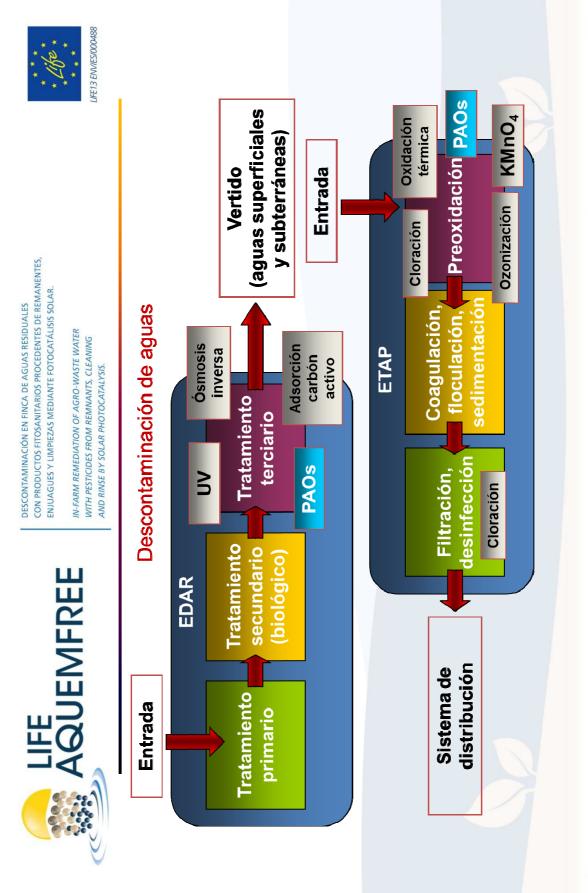
























IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER
WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING
AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



Procesos convencionales: incapaces de eliminar los plaguicidas más persistentes sin alcanzar así el grado de pureza requerido por la ley.

Procesos avanzados de oxidación (PAOs): se generan especies altamente oxidantes que producen cambios profundos en la estructura química de los contaminantes













IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



## Procesos avanzados de oxidación: PAOs

AOPs fotoquímicos → energía luminosa, solar o artificial para generar HO· AOPs no fotoquímicos → otros tipos de energía para generar HO·

## Resumen de los principales procesos avanzados de oxidación

Procesos Fotoquímicos	Procesos no fotoquímicos
$UV/H_2O_2$	Oxidación electroquímica
$UV/O_3$	Procesos Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) y relacionados
Fotólisis del agua en el UV de vacío	Ozonización en medio alcalino (O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup> )
Foto-Fenton y relacionados	Ozonización con peróxido de hidrógeno (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Fotocatálisis heterogénea	Plasma no térmico
	Radiólisis γ, tratamiento con haces de e <sup>-</sup>
	Descarga electrohidráulica-ultrasonido
	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> UV/O <sub>3</sub> Fotólisis del agua en el UV de vacío  Foto-Fenton y relacionados



IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER
WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING
AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



## Ventajas de las tecnologías fotoquímicas

- Evita el uso de O<sub>3</sub>.
- Reduce costos operativos y de los riegos para la salud y el medio ambiente.
- Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma reacción en ausencia de luz.
- Evita cambios drásticos de pH.
- Aumenta la flexibilidad del sistema. Oxidantes.













DESCONTAMINACIÓN EN FINCA DE AGUAS RESIDUALES CON PRODUCTOS FITOSANITARIOS PROCEDENTES DE REMANENTES.

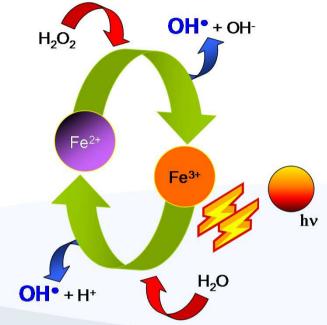
IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



## **Foto Fenton**

- Eliminación (mineralización completa) en un único proceso.
- Reactivos baratos.
- > Añadir continuamente peróxido de hidrógeno.
- Mantener condiciones ácidas.



















IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



## Fotocatálisis heterogénea

 $e^{-} + O_2 \rightarrow O_2^{-}$   $O_2^{-} + H_2O \rightarrow OH$ Contaminantes

Reducibles

Productos



Fotocatalizadores: óxidos metálicos semiconductores de banda ancha (TiO<sub>2</sub>, ZnO).















IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER
WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING
AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



## Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico

**pH**. Puede afectar a las propiedades superficiales del catalizador y a la estructura química del contaminante.

Características y concentración del catalizador. Una gran área superficial, un tamaño de partícula con distribución uniforme, la forma esférica de las partículas y la ausencia de porosidad interna, son consideradas características óptimas para un catalizador.

Naturaleza y concentración del contaminante. Los procesos suelen ser más eficientes si la concentración es media o baja.

Intensidad de la radiación. Es más relevante cuando se trabaja con luz solar.

Diseño del reactor (la geometría, la óptica, el tipo de flujo o la distribución de luz).

**Aditivos**. Inhibidores: cloruros, fosfatos y sulfatos. Aceleradores: oxígeno, peróxido de hidrógeno y ión peroxodisulfato.













IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



## RESULTADOS















**Tabla 1**: Propiedades físico-químicas de los compuestos estudiados.

Formulación comercial	Ingrediente activo	Fórmula molecular	Pm	Log K <sub>ow</sub> a pH 7, 20°C	Presión de vapor a 25°C (mPa)	Índice GUS	Solubilidad en agua a 20°C (mg L <sup>-1</sup> )
Epik 20 %	Acetamiprid	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> CIN <sub>4</sub>	222,7	0,8*	1,7x10 <sup>-4</sup>	0,94	2950
Borneo 11 %	Etoxazol	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> FNO <sub>2</sub>	359,4	5,52	0,007	0,25	0,07
Jalisco 10 %	Hexitiazox	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> CIN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	352,9	2,67	1,3x10 <sup>-3</sup>	0,03	0,1
Atominal 10 %	Piriproxifen	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>	321,4	5,37	1,3x10 <sup>-2</sup>	-0,27	0,37
Spintor 48 %	Spinosad-A	C <sub>41</sub> H <sub>65</sub> NO <sub>10</sub>	732,0	4,01	3,0x10 <sup>-5</sup>	-	235*
Spintor 48 %	Spinosad-D	C <sub>42</sub> H <sub>67</sub> NO <sub>10</sub>	746,0	4,53	2,0x10 <sup>-5</sup>	-	0,332*
Movento 15 %	Espirotetramat	C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>5</sub>	373,5	2,51	5,6x10 <sup>-6</sup>	-1,12	29,9
Envidor 24 %	Espirodiclofen	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	411,3	5,83	3,0x10 <sup>-4</sup>	-0,42	0,05
Couraze 20 %	Imidacloprid	$C_9H_{10}CIN_5O_2$	255,7	0,57	4,0x10 <sup>-7</sup>	3,76	610
Steward 30 %	Indoxacarb	$C_{22}H_{17}CIF_3N_3O_7$	527,8	4,65	0,006	0,13	0,2
Apolo 50 %	Clofentezin	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	303,2	3,1	1,4x10 <sup>-3</sup>	-	0,002
Flash 5 %	Fenpiroximato	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	421,5	5,01	0,01	-1,0	0,023
Stroby 50 %	Kresoxim Metil	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>	313,4	3,4	2,3x10 <sup>-3</sup>	-0,09	2,0
Furabel 10 %	Penconazol	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	284,2	3,72	0,366	1,36	73
Arius 25 %	Quinoxifen	C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> FNO	308,1	4,66	0,012	-0,93	0,047
Rufast 7,5 %	Acrinatrina	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>5</sub>	541,4	6,3	4,4x10 <sup>-5</sup>	-1,10	0,0022
Decis 1,5 %	Deltametrina	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	505,2	4,6	0,0000124	-4,26	0,0002
Switch 25 %	Fludioxonil	$C_{12}H_{6}F_{2}N_{2}O_{2}$	248,2	4,12	3,9x10 <sup>-4</sup>	-2,67	1,8
Calypso 48 %	Tiacloprid	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> CIN <sub>4</sub> S	252,7	1,26	3,0x10 <sup>-7</sup>	0,14	184
Actara 25 %	Tiametoxam	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> CIN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S	291,7	-0,13	6,6x10 <sup>-6</sup>	3,82	4100
Atemi 10 %	Ciproconazol	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> CIN <sub>3</sub> O	291,8	3,09	0,026	3,10	93
Switch 37,5 %	Ciprodinil	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>	225,3	4	5,1x10 <sup>-1</sup>	1,11	13
Score 25 %	Difenoconazol	$C_{19}H_{17}CI_{2}N_{3}O_{3}$	406,3	4,36	3,3x10 <sup>-5</sup>	0,90	15,0
Ridomil Gold 46,5 %	Metalaxil(-M)	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	279,3	1,71	3,3	1,71	26000
Flint 50 %	Trifloxistrobin	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	408,4	4,5	3,4x10 <sup>-4</sup>	0,19	0,61
Plenum 50 %	Pimetrozina	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O	217,2	-0,19	4,2x10 <sup>-3</sup>	0,65	270
Sencor 70 %	Metribuzin	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> OS	214,3	1,65	0,121	2,57	1165
Titus 25 %	Rimsulfuron	$C_{14}H_{17}N_5O_7S_2$	431,4	-1,46	8,9x10 <sup>-4</sup>	3,23	7300
Altacor 35 %	Clorantraniliprol	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> BrCl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	483,2	2,86	6,3x10 <sup>-9</sup>	4,22	0,88
Signum 26,7 %	Boscalida	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	343,2	2,96	0,00072	2,66	4,6
Systhane Forte 24 %	Miclobutanil	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> CIN <sub>4</sub>	288,8	2,89	0,198	3,30	132
Signum 6,7 %	Piraclostrobin	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> BrClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	387,8	3,99	2,6x10 <sup>-5</sup>	0,06	1,9
Oberon 24 %	Espiromesifen	C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	370,5	4,55	7,0x10 <sup>-3</sup>	-0,30	0,13
Fenos 24 %	Flubendiamida	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> F <sub>7</sub> IN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	682,4	4,14	0,1	3,98	0,029
Karate Zeon 10 %	λ-cihalotrin	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> CIF <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	449,9	5,5	0,0002	-3,28	0,005
Clorex 48 %	Clorpirifos Etil	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS	350,9	4,7	1,43	0,17	1,05
Teppeki 50 %	Flonicamida	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> F₃N₃O	229,2	-0,24	9,4x10 <sup>-4</sup>	0,16	5200
Ortiva 25 %	Azoxistrobin	$C_{22}H_{17}N_3O_5$	403,4	2,5	1,1x10 <sup>-7</sup>	2,65	6,7
Bravo 72 %	Clortalonil	C <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	265,9	2,94	0,076	0,62	0,81
Goal 24 %	Oxifluorfen	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> CIF <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	361,7	4,86	0,026	0,26	0,116
Stomp LE 33 %	Pendimetalina	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	281,3	5,2	1,94	-0,41	0,33
Kerb Flo 40 %	Propizamida	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO	256,1	3,3	0,0267	1,80	9
Alverde 24 %	Metaflumizona	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	506,4	4,6	2,32x10 <sup>-8</sup>	-1,05	0,0018



IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5
Acetamiprid	Imidacloprid	Acrinatrina	Clorantraniliprol	Lambda-cihalotrin
Etoxazol	Indoxacarb	Deltametrina	Flubendiamida	Clorpirifos-etil
Hexitiazox	Clofentezin	Tiacloprid	Pimetrozina	Flonicamida
Piriproxifen	Fenpiroximato	Tiametoxam	Espiromesifen	Metaflumizona
Spinosad	Kresoxim-metil	Ciproconazol	Boscalida	Azoxistrobin
Espirotetramat	Penconazol	Ciprodinil	Piraclostrobin	Clotalonil
Espirodiclofen	Quinoxifen	Fludioxinil	Microbutanil	Oxifluorfen
		Difeconazol	Rinsulfuron	Pendimetalina
		Metalaxil(-M)	Metribuzin	Propizamida
		Trifloxistrobin		

Todos los plaguicidas del Grupo 1 se utilizan en cultivos de cítricos, además de en otros cultivos.

Todos los plaguicidas del Grupo 2 se utilizan en cultivo de vid, además de en otros cultivos.

Todos los plaguicidas del Grupo 3 se utilizan en cultivos de frutales, además de en otros cultivos.

Todos los plaguicidas del Grupo 4 se utilizan en cultivo de tomate, además de en otros cultivos.

Todos los plaguicidas del Grupo 5 se utilizan en cultivos hortícolas, además de en otros cultivos.













IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



## DESARROLLO DE METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS PLAGUICIDAS ESTUDIADOS EN AGUAS









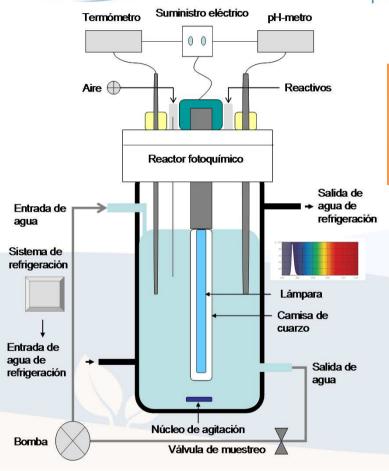






IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.





## OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO

- > Tipo de catalizador
- Concentración de catalizador
- Concentración de oxidante
- **>** ...













IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



## THIAMETHOXAM --- TiO<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> → ZnO \_\_\_\_ ZnO + Na₂S₂O₂ IMIDACLOPRID **ACETAMIPRID** Tiempo de reacción (min)

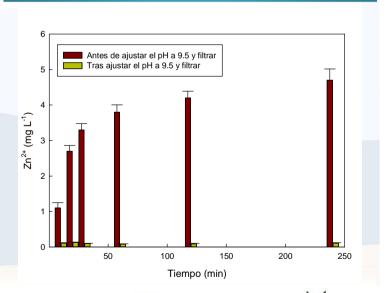
## Evolución de residuos de plaguicidas durante el proceso fotocatalítico

## ZnO y TiO<sub>2</sub> P25 Degussa

Mayor eficacia
Luz solar y artificial
Distintos tipos de
aguas

Inconveniente ZnO:
Toxicidad del Zn<sup>2+</sup>
debida a la
fotodisolución de
ZnO en medio básico

#### Concentración de Zn<sup>2+</sup> en agua













IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.





## TiO<sub>2</sub> P25 Degussa/oxidante

**Oxidante** 

Ensayos Verano: julio-agosto 2015

Ensayo Invierno: noviembre-diciembre 2015

800 litros de agua

100 ppb de cada plaguicida









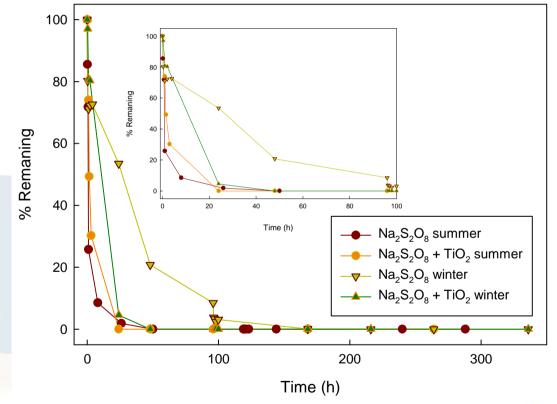




IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



#### Acetamiprid











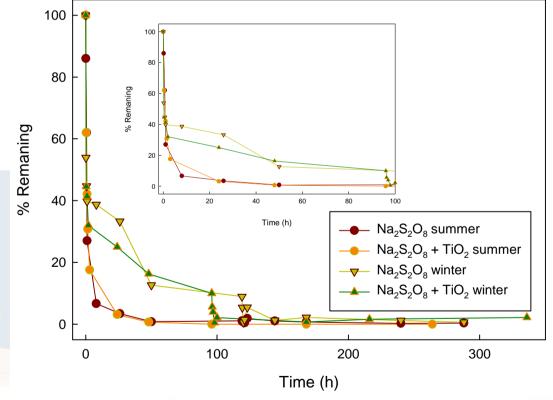




IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



#### Fenpyroximate











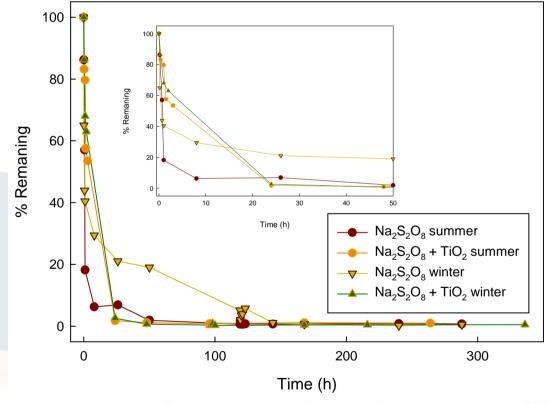




IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



#### Flubendiamide











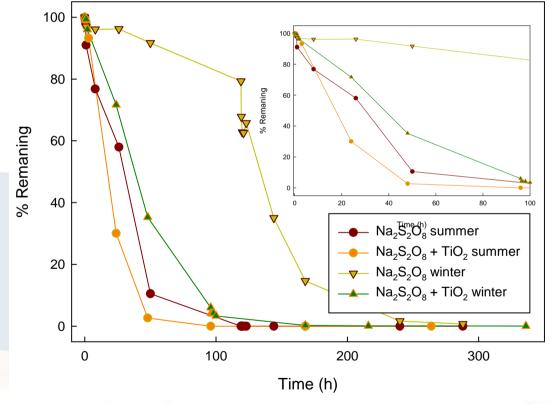




IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



#### Flonicamid







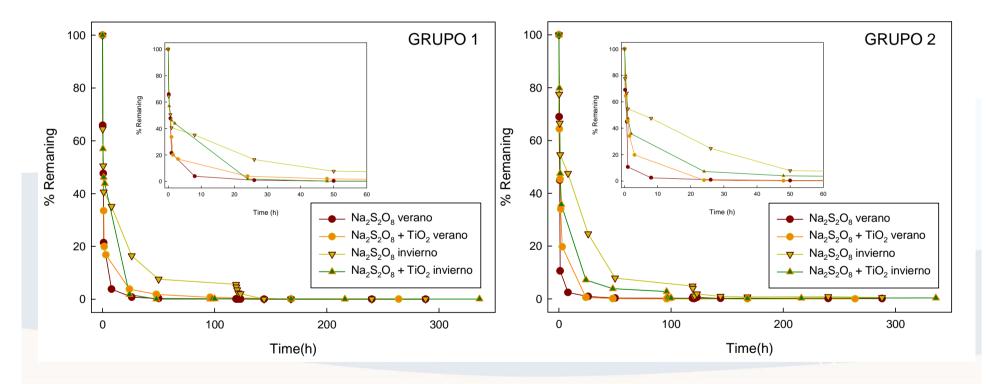
















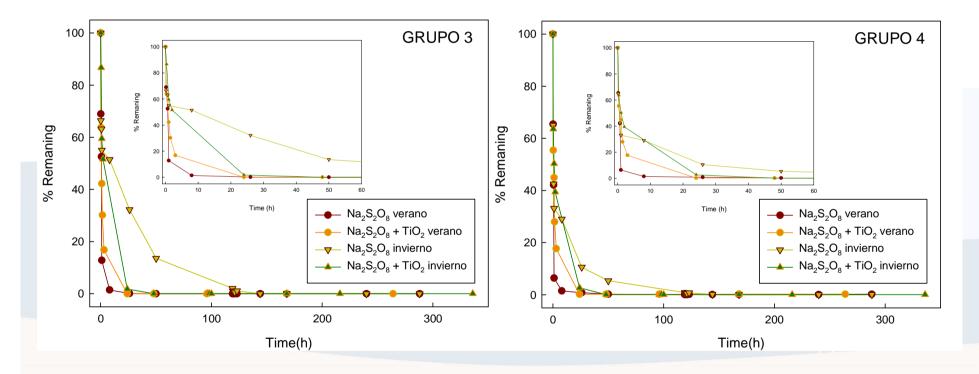
















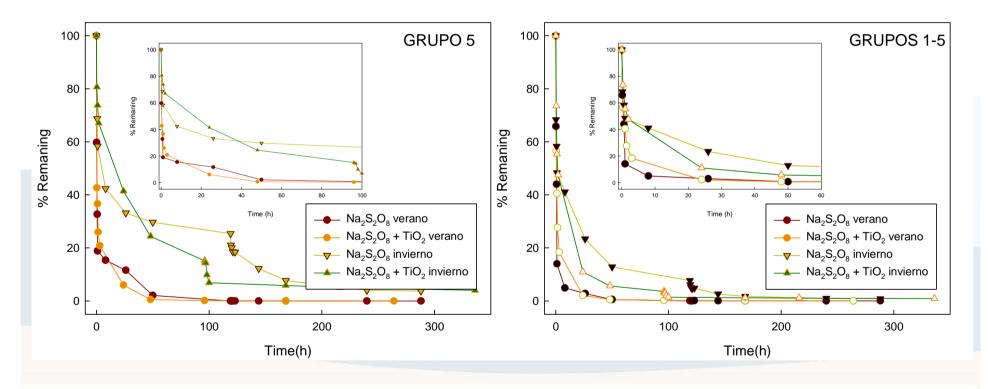






















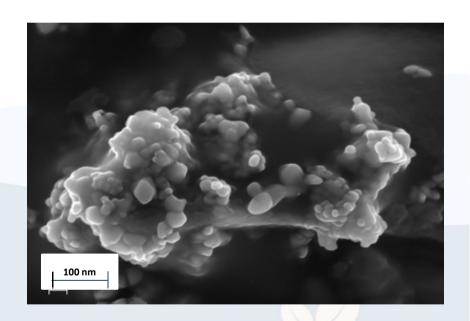


IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



## TiO<sub>2</sub> P25 Degussa (75% A:25% R)

Composición	
TiO <sub>2</sub> (%)	100
Proveedor	Nippon Aerosil Co Ltd
Banda prohibida (eV)	3.0
Tamaño de partícula (nm)	32
BET Area superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	55



























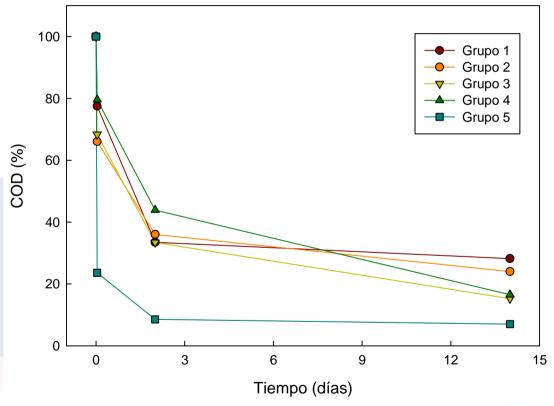




IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



## EVOLUCIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO DISUELTO (COD)











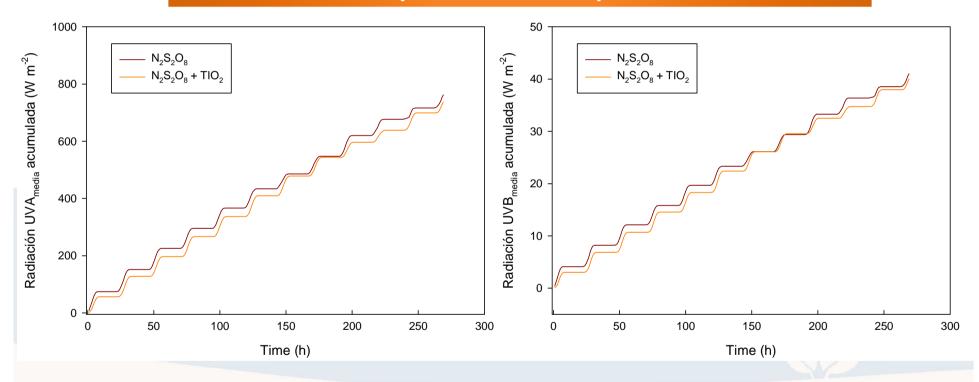




IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



## Indicador del tiempo necesario del proceso fotocatalítico











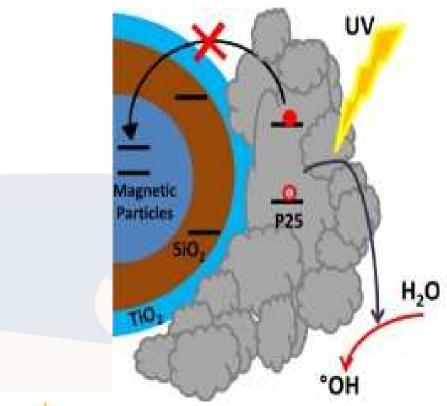




IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



#### **INVESTIGACIONES FUTURAS**



**Materiales soportados** 

Núcleo magnético de ferrita

TiO<sub>2</sub>













IN-FARM REMEDIATION OF AGRO-WASTE WATER WITH PESTICIDES FROM REMNANTS, CLEANING AND RINSE BY SOLAR PHOTOCATALYSIS.



# MUCHAS GRACIAS POR SUATENCIÓN









