



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

MÁSTER EN INGENIERÍA AMBIENTAL Y PROCESOS SOSTENIBLES

Estudio de contaminantes emergentes presentes en efluentes acuosos urbanos: Técnicas analíticas y tecnologías de tratamiento

Autor: Pedro Javier Guillermo López
Director: José Manuel Moreno Angosto
Codirector: José Antonio Fernández López

Cartagena, noviembre de 2020



Universidad
Politécnica
de Cartagena

TRABAJO FIN DE MÁSTER



Índice de Contenido

1. Introducción	1
1.1. La Importancia del Agua en el Planeta.....	1
1.2. Las Aguas Residuales Urbanas	3
1.3. Contaminantes Emergentes	5
1.4. La Problemática de los Contaminantes Emergentes y las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales.....	7
2. Objetivo.....	10
3. Revisión de los principales contaminantes emergentes y normativa	10
3.1. Marco histórico de los Contaminantes Emergentes	10
3.2. Impacto de la presencia de Contaminantes Emergentes en el Medioambiente.....	12
3.3. Clasificación de los Contaminantes Emergentes	15
3.3.1. Plaguicidas	15
3.3.2. Retardantes de llama.....	17
3.3.3. Hidrocarburos aromáticos policíclicos	18
3.3.4. Plastificantes.....	19
3.3.5. Surfactantes.....	19
3.3.6. Hormonas y esteroides	20
3.3.7. Productos de cuidado personal	21
3.3.8. Farmacéuticos	22
3.3.9. Drogas ilícitas	23
3.3.10. Nanopartículas	24
3.3.11. Perfluoroquímicos.....	25
3.3.12. Compuestos industriales y subproductos	26
3.4. Legislación Nacional y Europea	26
4. Técnicas para el análisis y la cuantificación de contaminantes emergentes en efluentes acuosos.....	30
4.1. Toma de muestras y su almacenamiento.....	31
4.2. Pre-tratamiento de las muestras	32
4.3. Técnicas de extracción.....	33
4.3.1. Extracción Líquido-Líquido (LLE).....	33
4.3.2. Extracción en Fase Sólida (SPE).....	35
4.4. Clean-Up	43
4.5. Determinación de Contaminantes Emergentes	43



5. Tecnologías de Tratamiento	50
5.1. Tecnologías de Cambio de Fase.....	51
5.1.1. Adsorción mediante Carbón Activado.....	51
5.1.2. Adsorción mediante Biocarbón.....	53
5.1.3. Adsorción en Nanotubos de Carbono.....	54
5.1.4. Adsorción mediante Minerales Arcillosos	56
5.1.5. Otros Adsorbentes.....	56
5.1.6. Tecnología de Membranas	58
5.1.7. Problemática y Perspectivas de Futuro de las Tecnologías de Cambio de Fase	61
5.2. Procesos Biológicos.....	62
5.2.1. Problemática y Perspectivas de Futuro de los Procesos Biológicos 64	
5.3. Procesos de Oxidación Avanzada.....	65
5.3.1. Ozonización (O ₃)	66
5.3.2. Luz Ultravioleta (UV).....	66
5.3.3. Fotocatálisis (TiO ₂)	67
5.3.4. El Proceso Fenton	67
5.3.5. H ₂ O ₂ /O ₃	68
5.3.6. O ₃ /UV.....	68
5.3.7. H ₂ O ₂ /UV.....	69
5.3.8. Perspectivas de futuro	69
6. Conclusiones	70
7. Bibliografía.....	73



Índice de Figuras

Figura 1. El ciclo hidrológico en la Tierra.....	2
Figura 2. Diagrama ilustrativo de las principales vías de afectación al ciclo hidrológico a causa del crecimiento económico y demográfico.....	2
Figura 3. Orígenes de las aguas residuales en entornos urbanos y sus posibles flujos.....	4
Figura 4. Principales fuentes emisoras de contaminantes emergentes y su destino.....	8
Figura 5. Anomalías en anfibios ocasionadas por la exposición a agroquímicos y antibióticos. Recuperado de: http://www.el1digital.com.ar/articulo/view/96239-demuestran-que-la-combinacion-de-agroquimicos-y-antibioticos-genera-nuevas-anomalias-en-anfibios	13
Figura 6. Estructura de los piretroides: esfenvalerato y permetrina	17
Figura 7. Estructura de los PBDEs: BDE-47 y BDE-100.	18
Figura 8. Estructura de los hidrocarburos aromáticos policíclicos: criseno y benzo[a]pireno.....	19
Figura 9. Estructura de los plastificantes: tris (2-cloroetil) fosfato y bisfenol A.	19
Figura 10. Estructura de los surfactantes: octaetilén glicol monododecil éter y nonilfenol.....	20
Figura 11. Estructura de las hormonas: estrona (E1) y hexestrol.....	21
Figura 12. Estructura de los productos de cuidado personal: triclosán y propilparabeno	22
Figura 13. Estructura de los productos farmacéuticos: ibuprofeno y paracetamol.....	23
Figura 14. Estructura de las drogas ilícitas: benzoilecgonina y norcocaína.	24
Figura 15. Estructura de las nanopartículas: ácido-polipirrol funcionalizado-núcleo de magnetita-nanopartículas de concha y fullereno C60.	24
Figura 16. Estructura de los perfluoroquímicos: ácido perfluorooctanoico y sulfonato de perfluorooctano.	26
Figura 17. Etapas fundamentales del proceso analítico de contaminantes emergentes en muestras acuosas.	31
Figura 18. Esquema general de las etapas de la extracción líquido-líquido.....	34
Figura 19. Microextracción Líquido-Líquido Dispersiva	34
Figura 20. Extracción en Fase Líquida	35
Figura 21. Procedimiento de Extracción en Fase Sólida.....	36
Figura 22. Cartucho del adsorbente polimérico Oasis HLB.....	38
Figura 23. Adsorción y desorción de los analitos por microextracción por fase sólida (fibra polimérica).	41
Figura 24. Extracción Magnética en Fase Sólida.	42
Figura 25. Esquema de la Cromatografía Líquida de Alta Eficacia.	45
Figura 26. Esquema de un equipo de Cromatografía de Gases.	46
Figura 27. Esquema de las etapas para la formación del plasma de acoplamiento inductivo.	47
Figura 28. Esquema de un espectrómetro de masas.	48
Figura 29. Nanotubos de pared simple (SWNT) y nanotubos multipared (MWNT).....	55



Figura 30. Tipos de membrana, tamaños de poro de las mismas y
contaminantes en agua representativos que son eliminados. 59



Índice de Tablas

Tabla 1. Tipos de plaguicidas clasificados de acuerdo con su toxicidad.	16
Tabla 2. Tipos de plaguicidas clasificados de acuerdo con su vida media.	16
Tabla 3. Tipos de plaguicidas clasificados de acuerdo a la familia química a la que pertenecen.	17
Tabla 4. Lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión, de conformidad con el artículo 8 ter de la Directiva 2008/105/CE (Extraída de la Decisión de Ejecución 2018/840/UE)	28
Tabla 5. Ejemplos representativos de recientes avances en herramientas analíticas para el análisis de CEs en muestras acuosas.....	49
Tabla 6. Eficiencia de eliminación de CEs con carbón activado procedente de diferentes fuentes.....	52
Tabla 7. Eficiencias de eliminación de CEs empleando biocarbón de diferentes tipos.....	54
Tabla 8. Eficiencias de eliminación de CEs con el empleo de otro tipo de adsorbentes.....	57
Tabla 9. Comparación de procesos biológicos realizados en diferentes plantas de tratamiento.	63



Resumen

En los últimos años el control de la contaminación de las aguas ha alcanzado a ser de interés prioritario, pero aun hoy día se desconoce en gran medida el potencial toxicológico de numerosos contaminantes en el medio acuático, y se precisa el desarrollo de tecnologías para el tratamiento de estos. En este contexto se sitúan los denominados contaminantes emergentes, que se tratan de sustancias químicas u otras sustancias que no se encuentran incluidas actualmente en programas de control rutinario, es decir, que no están reguladas, y aún así poseen el potencial de ocasionar efectos negativos en el medio ambiente y/o en la salud de los seres humanos.

Los contaminantes emergentes son definidos por la EPA como contaminantes de interés emergente, puesto que no son necesariamente productos químicos nuevos, sino que, de manera muy frecuente, se clasifican en este grupo contaminantes que han estado presentes en el medio ambiente durante años o décadas y, sin embargo, es ahora cuando se están evaluando su presencia, efectos (toxicidad) e importancia. Por tanto, los contaminantes también se pueden considerar emergentes si una nueva fuente o una nueva vía de introducción al medio ambiente ha sido descubierta. Así pues, los contaminantes emergentes incluyen una gran variedad de compuestos químicos naturales y sintéticos y pueden clasificarse atendiendo a diversos parámetros, pero la clasificación más recurrente hasta ahora es la que se realiza en función de sus usos. A día de hoy, los grupos más importantes que se diferencian atendiendo a este criterio son los siguientes: plaguicidas, retardantes de llama, hidrocarburos aromáticos policíclicos, plastificantes, surfactantes, hormonas y esteroides, productos de cuidado personal, farmacéuticos, drogas ilícitas, nanopartículas, perfluoroquímicos y compuestos industriales. Estos contaminantes comparten una característica muy importante, y es que, debido al uso tan frecuente de estos compuestos, se emiten continuamente al medio ambiente y son considerados pseudo-persistentes, por lo que no necesitan ser persistentes en el medio para causar efectos negativos. Esto hace que monitorear su presencia en el medio ambiente sea fundamental, especialmente en las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDARs), puesto que, a pesar de que están destinadas a tratar el agua para su descontaminación y su posterior uso, los contaminantes emergentes no son eliminados completamente en las mismas y sus efluentes suponen, por tanto, una de las principales vías de introducción de los mismos al medio ambiente.

Si bien, estos contaminantes se encuentran presentes en los efluentes de las EDARs y en los sistemas naturales en general a muy bajas concentraciones (del orden de ng/L o µg/L), por lo que, sumado al alto nivel de complejidad que conllevan las muestras medioambientales, para la cuantificación y el análisis de contaminantes emergentes se requiere el uso de metodologías y técnicas analíticas específicas, caracterizadas por su elevada sensibilidad y selectividad. En este sentido, destacan técnicas de análisis como la cromatografía de gases y la cromatografía líquida acopladas a un espectrómetro de masas (GC-MS y LC-MS, respectivamente), las cuales han evolucionado a lo largo de los últimos



años y han permitido una evaluación mucho más completa de dichos contaminantes ambientales.

Por otro lado, en lo que respecta a la clara necesidad de eliminar este tipo de contaminantes de los efluentes acuosos para suprimir sus efectos nocivos, resulta necesario identificar, evaluar y desarrollar otras tecnologías para el tratamiento de aguas que permitan la correcta eliminación de este grupo de contaminantes, y hacerlo además de una manera económica y eficiente. De acuerdo con esto, las tecnologías no convencionales de tratamiento de aguas a día de hoy pueden dividirse en tecnologías de cambio de fase, tratamiento biológico y procesos de oxidación avanzada, y estas han ido evolucionando a lo largo del tiempo como resultado del desarrollo de nuevas técnicas, las cuales son analizadas en el presente trabajo junto con todos los aspectos mencionados anteriormente acerca de este tipo de contaminantes de tanta relevancia.

Palabras clave

Contaminantes emergentes; Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDARs); técnicas de análisis; tecnologías de cambio de fase; tratamiento biológico; procesos de oxidación avanzada.



Abstract

In recent years, water pollution control has become a priority interest, but even today, the toxicological potential of many pollutants in the aquatic environment is largely unknown, and the development of technologies for their treatment is needed. In this context are the so-called emerging contaminants, which are chemicals or other substances that are not currently included in routine control programs, that is, they are not regulated, and yet have the potential to cause negative effects on the environment and/or human health.

Emerging contaminants are defined by the EPA as contaminants of emerging interest, since they are not necessarily new chemicals, but very often are classified in this group contaminants that have been present in the environment for years or decades and yet it is now that their presence, effects (toxicity) and significance are being evaluated. Therefore, contaminants can also be considered emerging if a new source or a new pathway to the environment has been discovered. Thus, emerging contaminants include a wide variety of natural and synthetic chemical compounds and can be classified according to various parameters, but the most recurrent classification is according to their uses. Nowadays, the most important groups that are differentiated according to this criterion are the following: pesticides, flame retardants, polycyclic aromatic hydrocarbons, plasticizers, surfactants, hormones and steroids, personal care products, pharmaceuticals, illicit drugs, nanoparticles, perfluorochemicals and industrial compounds. These contaminants share a very important characteristic, and it is that, due to the so frequent use of these compounds, they are continuously emitted to the environment and are considered pseudo-persistent, so they do not need to be persistent in the environment to cause negative effects. This makes monitoring their presence in the environment fundamental, especially in Wastewater Treatment Plants (WWTPs), since, despite the fact that they are intended to treat the water for decontamination and subsequent use, the emerging contaminants are not completely eliminated in them and their effluents are therefore one of the main ways of introducing them into the environment.

However, these contaminants are present in the effluents of the WWTPs and in natural systems in general at very low concentrations (of the order of ng/L or µg/L). Therefore, in addition to the high level of complexity involved in environmental samples, the use of specific analytical methodologies and techniques, characterized by their high sensitivity and selectivity, is required for the quantification and analysis of emerging contaminants. In this sense, we can highlight analytical techniques such as gas chromatography and liquid chromatography coupled to a mass spectrometer (GC-MS and LC-MS, respectively), which have evolved over recent years and have allowed a much more comprehensive assessment of these environmental pollutants.

On the other hand, regarding the clear need to eliminate this type of pollutants from aqueous effluents in order to suppress their harmful effects, it is necessary to identify, evaluate and develop other technologies for water treatment that allow the correct elimination of this group of pollutants, and to do so in an economic



and efficient way. According to this, non-conventional water treatment technologies nowadays can be divided into phase change technologies, biological treatment and advanced oxidation processes, and these have evolved over time as a result of the development of new techniques, which are analysed in this work along with all the aspects mentioned above about this type of pollutants of such relevance.

Keywords

Emerging contaminants; Wastewater Treatment Plants (WWTPs); analytical techniques; phase changing technologies; biological treatment; advanced oxidation processes.



1. Introducción

1.1. La Importancia del Agua en el Planeta

El agua representa hasta un 71% de la superficie de la Tierra y se trata de un recurso indispensable para la supervivencia no solo de nuestra especie, sino de todas las formas de vida. Si bien, la existencia de los seres humanos depende de la disponibilidad de agua potable, la cual resulta ser cada vez más escasa. Del total del agua presente en la corteza terrestre, en torno a un 96% se trata de agua salada, siendo el porcentaje restante agua dulce. A su vez, del total de esta agua dulce, alrededor del 68% estaría confinada en la nieve y glaciares, y solo alrededor del 30% restante se encuentra en el suelo, de tal modo que las fuentes de agua dulce presentes en la superficie terrestre, como podrían ser lagos y ríos suponen solamente una ínfima parte del 1% del total del agua presente en la Tierra. Sin embargo, aún en vista de esta escasez, los ríos y lagos siguen siendo con mucha diferencia la fuente de agua más recurrida por la población mundial diariamente (USGS, 2019).

Por otra parte, cabe destacar que los ecosistemas acuáticos se encuentran muy degradados si los comparamos con los terrestres, lo que afecta a una inmensa cantidad de hábitats y especies, así como a la especie humana, que como ya se ha comentado depende de la disponibilidad de esta agua en condiciones de agua potable. Así, el uso de agua no apropiada supone un problema de gran índole, y se estima que incluso el uso de saneamientos no efectivos, aguas insalubres u otros problemas de higiene representan hasta un 3,1% de los fallecimientos en el planeta. Este problema se agrava sobre todo en países que aún se encuentran en vías de desarrollo, donde alrededor de 2500 millones de personas no pueden acceder a saneamientos adecuados, pues hasta el 80% de aguas residuales se llegan a descargar a los sistemas acuáticos sin ser tratadas previamente (USGS, 2019).

Además del problema que se acaba de exponer sobre el vertido de aguas residuales, los impactos causados por los seres humanos sobre el ciclo hidrológico son diversos, y aunque la contaminación puede proceder de fuentes naturales, son las fuentes antropogénicas las que causan un mayor impacto sobre este. Dicho ciclo consiste en que el agua de la Tierra se encuentra en movimiento de manera constante, a través de los cambios de estado (Figura 1), y la vida en la Tierra depende de este.



Figura 1. El ciclo hidrológico en la Tierra

Dichos impactos sobre el ciclo del agua pueden consistir en usos comerciales o domésticos, o bien en cambios en la topografía de la superficie terrestre, como por ejemplo la edificación de nuevas ciudades o especies cultivadas para la agricultura. El empleo de los bienes hídricos para el riego y para usos en la industria o municipales modifican tanto cuantitativa como cualitativamente el ciclo hídrico. Además, según los pronósticos (FAO, 2017), se estima para el año 2050 un incremento de la población mundial de 2400 millones de personas, lo cual requerirá un aumento de la producción agrícola del 60% para satisfacer la creciente demanda de alimentos y establecer cierta seguridad alimentaria. En consecuencia, de forma generalizada, la escasez de agua generará una competencia por los recursos hídricos disponibles aún más acentuada, apareciendo lo que se denomina estrés hídrico (Figura 2), que, además, como se ha expuesto, resultará probablemente en una mayor contaminación de los recursos disponibles.

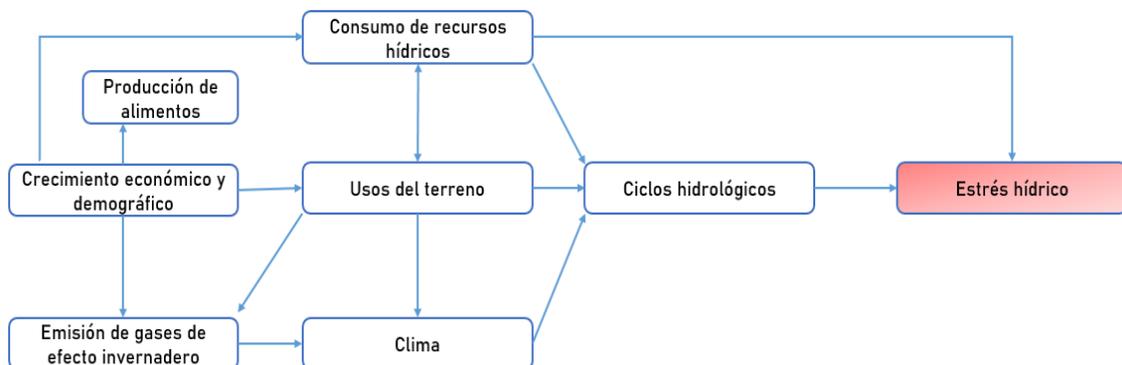


Figura 2. Diagrama ilustrativo de las principales vías de afectación al ciclo hidrológico a causa del crecimiento económico y demográfico

En vista de lo anterior, el incremento del agua consumida por las industrias y por la agricultura se traduce en el incremento de la escasez de recursos hídricos limpios para emplearse como agua potable, por lo que inevitablemente la



solución pasa por conseguir un uso estos recursos más racional y eficiente, de manera que se consiga lo que se denomina un desarrollo sostenible, en el que el cierre del ciclo del agua sea total, o al menos parcial.

Sin embargo, para conseguir tal fin, la contaminación de las aguas resulta un factor crucial, pues su calidad se ve altamente afectada por problemas como la presencia de algunos microorganismos, de compuestos tóxicos de origen químico, de trazas de metales, de la incorporación de especies no endémicas, o bien de alteraciones en la temperatura, salinidad o acidez de las propias aguas.

De acuerdo con lo anterior, se dice que el empleo de pesticidas a nivel mundial supera los 2 millones de toneladas métricas al año, mientras que las actividades relacionadas con la industria suponen la descarga a medios acuáticos de en torno a 400 millones de toneladas de fangos tóxicos, disolventes, metales pesados u otras clases de residuos también anualmente. Además, en el mercado se introducen miles de productos químicos cada año, lo que contribuye a que aún a día de hoy no se conozca con exactitud la relevancia del deterioro de la calidad en aguas de todo el planeta (UNEP, 2012).

El desarrollo tecnológico siempre ha ido enfocado a conseguir el progreso económico y social, dejando de lado el medioambiente, por lo que se ha tendido a hacer un uso no sostenible del mismo. Sin embargo, esta situación parece estar cambiando durante los últimos años, y concretamente el control de la contaminación de las aguas alcanza a ser de interés prioritario mayormente en los países industrializados y otros que se encuentran en desarrollo. De este modo, a fin de evitar costes demasiado elevados realizando acciones de descontaminación en los propios medios acuáticos, se ha optado por tomar medidas de prevención de contaminación. Así, para conseguir una adecuada gestión y la limitación de la liberación de sustancias peligrosas y contaminantes a los medios acuáticos, se ha optado por establecer leyes acerca de la emisión de agua residual a través de las autoridades competentes y actuar, en su caso, sobre la propia fuente contaminante, por ejemplo, mediante la instalación de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDARs), que a lo largo de los años han experimentado un notable crecimiento y desarrollo, tanto en número como en lo que a aspectos técnicos se refiere.

1.2. Las Aguas Residuales Urbanas

Generalmente, el agua residual urbana se compone tanto de aguas de origen doméstico como industrial, además de las escorrentías. A su vez, las aguas domésticas pueden tener diversos orígenes, los cuales son principalmente zonas residenciales, institucionales, comerciales y recreativas. Esta estructuración puede apreciarse en la Figura de abajo (Figura 3):

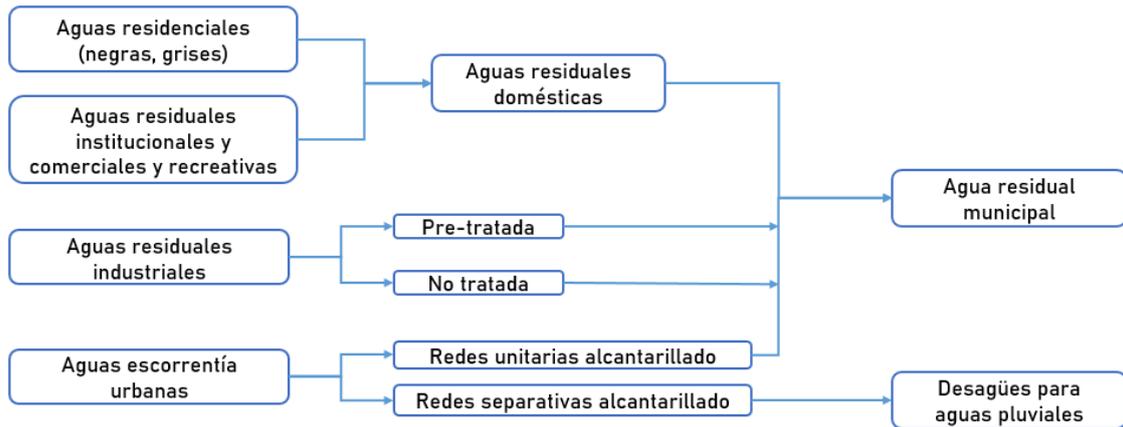


Figura 3. Orígenes de las aguas residuales en entornos urbanos y sus posibles flujos.

Cabe destacar que, en el caso del agua procedente de zonas residenciales, esta también puede contener aguas de origen industrial. Normalmente esto suele suceder en el caso de pequeñas industrias. En las zonas rurales, por su parte, la contaminación de las aguas residuales suele ir asociada exclusivamente a patógenos de origen fecal.

Por otro lado, cuando se trata de alcantarillados de redes unitarias, las aguas de escorrentía de las calles se mezclan con las aguas residuales domésticas e industriales, y todo el conjunto del agua residual municipal es dirigida por el mismo alcantarillado a la EDAR urbana del municipio en cuestión. En cambio, cuando se trata de redes separativas de alcantarillado, las aguas pluviales o de escorrentía no se mezclan con la red de agua municipal, sino que circulan por un alcantarillado independiente que las conduce hasta los desagües para aguas pluviales. En el caso del agua de escorrentía la contaminación de la misma puede provenir del arrastre de sustancias como fertilizantes, pesticidas o materia suspendida.

En cuanto efluentes domésticos, dado que el agua potable es utilizada con múltiples fines, la contaminación de la misma puede deberse a fuentes muy diversas. Estas aguas de desecho, a su vez, se clasifican en dos tipos: las “aguas negras”, que hacen referencia a las aguas fecales, y las “aguas grises”, que proceden de los baños y la cocina, por ejemplo. Estos tipos de aguas se canalizan de forma combinada o separada, siendo más común esta última opción en el caso de comunidades más ricas.

Por último, en lo que respecta a las industrias, el consumo de agua y, por tanto, la emisión de aguas residuales a causa del consumo de las mismas depende en gran medida de cada proceso en específico. Asimismo, según el tipo de industria la composición de los efluentes residuales acuosos variará ampliamente, y es además muy común la presencia de diversos tipos de microcontaminantes en este tipo de aguas, los cuales suponen un problema añadido para las EDARs urbanas, que pueden no estar preparadas para tratar dicha contaminación, resultando en una reducción de la eficiencia de depuración y en sobrecostes. Además, otro inconveniente inherente a este tipo de aguas residuales es que con frecuencia están sometidas a acusadas variaciones y fluctuaciones en lo que



respecta a las cargas contaminantes y caudal, puesto que en las industrias suele haber cambios en la producción o actividad a lo largo del día, de la semana, del mes o incluso dependiendo de la temporada o la situación en que se encuentre la empresa. A fin de evitar reducciones en la efectividad de las EDARs urbanas y otros tipos de problemas ocasionados por este motivo, se dispone de tanques de homogeneización para paliar estas fluctuaciones (OMS, 2013).

Respecto a la composición del agua residual, esta se caracteriza generalmente por los contaminantes contenidos en ella, que son principalmente los siguientes:

- **Sólidos sedimentables:** son de origen doméstico o procedentes de escorrentías. Su relevancia radica en que pueden ocasionar depósitos de fangos o condiciones anaerobias en las instalaciones o incluso en el medio acuático al que se destina el efluente.
- **Materia orgánica (DBO) y Nitrógeno-Kjeldahl:** Son de origen doméstico e industrial y unas concentraciones elevadas de estos puede ocasionar que se produzca un consumo excesivo de oxígeno, lo cual puede derivar en condiciones anaerobias, malos olores o incluso un desajuste ecológico.
- **Microorganismos patógenos:** provienen principalmente de los hogares y suponen un riesgo importante, ya que pueden ocasionar enfermedades como el cólera.
- **Nitrógeno y Fósforo:** Unas cantidades demasiado elevadas de estos nutrientes pueden provocar el crecimiento de manera descontrolada de algas en aguas superficiales (eutrofización). Además, la muerte de dichas algas supondría a su vez un incremento de la materia orgánica. Pueden provenir de las escorrentías, o bien ser de origen doméstico, rural o industrial.
- **Sólidos totales disueltos (sales):** Se deben sobre todo a intrusiones de agua salada, aunque también pueden ser de origen industrial. Cuando los niveles de estos son demasiado elevados, el uso de estas aguas para riego o acuicultura es restringido.
- **Micro-contaminantes (metales pesados y compuestos orgánicos):** Proceden de diversas fuentes, desde los hogares hasta las industrias e incluyendo las escorrentías (generalmente debido a pesticidas). Estos compuestos orgánicos son no biodegradables, y podrían ser tóxicos, mutágenos o carcinógenos para personas, animales y plantas incluso a muy bajas concentraciones. Además, algunos tienen la capacidad de bioacumularse en las cadenas tróficas.

1.3. Contaminantes Emergentes

Entre los diferentes contaminantes, el presente trabajo se centra en los denominados contaminantes emergentes (CEs), que se tratan generalmente de microcontaminantes orgánicos con orígenes naturales o sintéticos, aunque en los últimos años se están teniendo en cuenta también como contaminantes emergentes los nanomateriales, que pueden estar basados tanto en carbono como en metales.



Estos contaminantes presentan la capacidad ocasionar efectos negativos en la salud humana y los ecosistemas una vez han llegado al medio ambiente, y son cada vez de mayor interés, hasta el punto de que su estudio aparece constantemente hoy en día en las investigaciones principales de los organismos que se dedican a la protección de la salud pública y el medio ambiente más importantes. Entre estas reconocidas organizaciones destacan la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Unión Europea (UE), la Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (EPA) o el Programa Internacional de Seguridad Química (IPCS). A estas se añade además la comunidad científica, que ha estudiado los CE desde hace ya décadas, pero que ha intensificado el número de publicaciones lanzadas sobre los mismos estos últimos años de manera muy acentuada.

Una definición más precisa de CE es la sugerida por la EPA, que sustituyó el término “Contaminantes Emergentes” por “Contaminantes de Interés Emergente” puesto que los CE no son necesariamente productos químicos nuevos, sino que, de manera muy frecuente, se clasifican en este grupo contaminantes que han estado presentes en el medio ambiente durante años o décadas y, sin embargo, es ahora cuando se están evaluando su presencia, efectos (toxicidad) e importancia. Así, según la EPA, los contaminantes de interés emergente se definen como sustancias químicas u otras sustancias que no se encuentran incluidas actualmente en programas de control rutinario, es decir, que no están reguladas, puesto que han sido detectadas recientemente en el medio ambiente y se ha descubierto que las mismas pueden causar potencialmente efectos nocivos tanto en la salud humana como en el medio ambiente (EPA, 2020).

Además, cabe destacar que los CE pueden seguir suponiendo un peligro aun incluso una vez se hayan establecido las medidas pertinentes para conseguir la eliminación o al menos la reducción de las emisiones de los mismos una vez descubiertos. Esto se debe a que muchos de ellos presentan gran ubicuidad en el medio ambiente, y además algunos tienen la capacidad de ser transportados largas distancias.

Los CE abarcan una gran variedad de compuestos que presentan diferentes estructuras y usos. El interés en estos radica principalmente en que la mayoría han sido catalogados como disruptores endocrinos o presentan riesgo de toxicidad, lo cual supone que estar expuesto a los mismos podría desembocar en alteraciones en el desarrollo, reproducción, crecimiento o incluso en el comportamiento de los seres vivos (Stuart et al., 2012).

En lo que respecta al marco normativo, la directiva 2013/39/UE (Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea) se trata de la directiva que modifica a la Directiva Marco del Agua 2000/60/EC en lo referente a los compuestos y sustancias peligrosas prioritarias presentes en el medio acuático. Así, con esta directiva se amplía la lista de sustancias prioritarias hasta 45, de las que solamente 21 han sido identificadas como peligrosas. Como se ha mencionado anteriormente, los contaminantes emergentes se tratan de



sustancias que actualmente no están reguladas, pero que están siendo evaluadas en la actualidad, y conforme se avance en el análisis del potencial riesgo que puedan suponer tanto para la salud humana como para el medioambiente, pueden ser consideradas para futuras regulaciones y ser incluidas de esta manera en la citada lista de sustancias peligrosas prioritarias.

Es importante destacar que con esta directiva 2013/39/UE se ha establecido un marco de actuación comunitario a objeto de proteger las aguas superficiales, costeras, subterráneas y de transición. De esta manera se pretende prevenir la contaminación de estas aguas, promover un uso sostenible de las mismas, restaurar los ecosistemas acuáticos que se encuentran en decadencia y reducir los posibles efectos adversos que puedan ser ocasionados por una sequía o inundación.

Además de este problema que se presenta a causa del limitado grupo de sustancias peligrosas prioritarias que se incluyen en las actuales legislaciones, se presenta otro inconveniente o carencia de las mismas, y esta es que en dicho grupo se incluyen productos de transformación y metabolitos. Esto supone un inconveniente debido a que, una vez que este tipo de contaminantes son liberados al medioambiente, tienen la posibilidad de experimentar cambios estructurales debido a diversos procesos bióticos o bien no bióticos, incluyendo la fotólisis, la hidrólisis o la biotransformación. Según Kümmerer (2011), se ha demostrado en determinados estudios que la existencia en el medioambiente de metabolitos y productos de transformación pueden ser potencialmente más bioacumulables, recalcitrantes y tóxicos que los contaminantes precursores.

1.4. La Problemática de los Contaminantes Emergentes y las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales

Precisamente es en las propias EDARs donde encontramos una de las principales fuentes de emisiones contaminantes para el medio ambiente y los seres humanos, a pesar de que, como ya se ha expuesto, son indispensables hoy en día para lograr el objetivo de satisfacer las necesidades hídricas de la población mundial actual y futura, así como conseguir un desarrollo sostenible. Este hecho se debe a que si en estas estaciones no se dispone de los medios tecnológicos necesarios para eliminar determinados tipos de contaminantes previamente presentes en las aguas residuales (como pueden ser los contaminantes emergentes), dichos contaminantes regresan al medio y, bien a través de la cadena alimenticia o bien a través de la propia agua potable, a los humanos. En la Figura de abajo (Figura 4) se muestran las principales vías de transmisión que tienen los contaminantes procedentes de los efluentes y fangos de depuradora hasta los seres humanos.

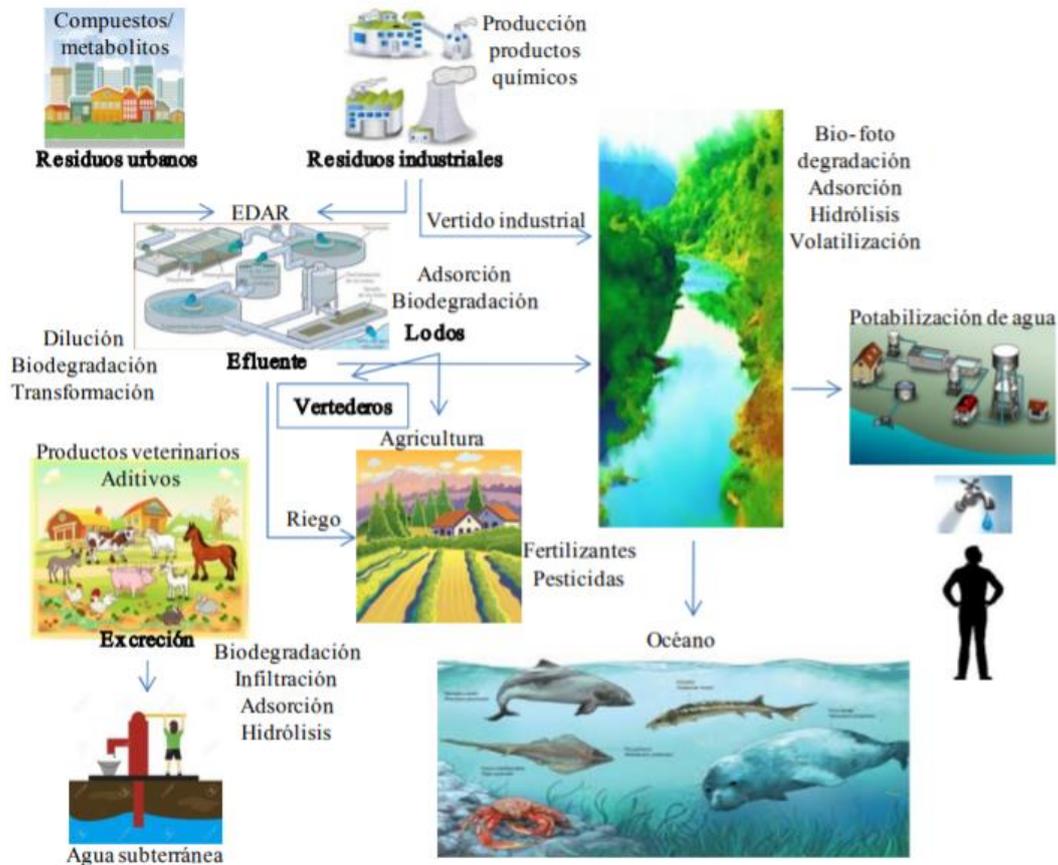


Figura 4. Principales fuentes emisoras de contaminantes emergentes y su destino.

A pesar de que en el apartado anterior se hizo mención a los enormes avances tecnológicos que han experimentado las EDARs a lo largo de los años, aún hoy día las EDARs son construidas principalmente con el objetivo de eliminar o reducir contaminantes como sólidos en suspensión, bacterias, metales pesados u otros patógenos y no se encuentran capacitadas para eliminar contaminantes orgánicos en específico.

De manera muy general, el tratamiento que se ha llevado tradicionalmente y aún en la actualidad en las EDARs es el siguiente: en primer lugar, se procede a realizar un pretratamiento, donde con el desbaste se consigue la separación física de los sólidos en suspensión más grandes, para después reducir el contenido de sólidos más pequeños, mediante un desarenado, y el de grasas y aceites con un desengrasado. A continuación, se lleva a cabo el tratamiento primario, donde para reducir más aún el contenido de sólidos suspendidos, se lleva a cabo una sedimentación en el denominado decantador primario. Es en este punto donde se añadirían además reactivos químicos para reducir o suprimir las concentraciones de metales disueltos por medio de reacciones de precipitación. En la siguiente etapa (tratamiento secundario) el agua residual es destinada a un reactor biológico, donde se consigue la reducción de la materia orgánica presente. El tratamiento secundario que se emplea con más frecuencia en la mayoría de EDARs urbanas se denomina de fangos o lodos activos, y trata de un proceso biológico aerobio que es seguido de una decantación secundaria



para separar la masa biológica resultante (fangos), la cual es tratada posteriormente mediante digestión anaerobia y es neutralizada para proceder a su descarga o reutilización. Por último, adicionalmente se lleva a cabo el tratamiento terciario, que permite que el efluente resultante de la EDAR no sea simplemente vertido a cauces naturales, sino que la carga contaminante reducida es tal que el agua resultante puede ser empleada como un recurso hídrico alternativo (agua regenerada). Estos tratamientos pueden ser muy variados (filtración, radiación ultravioleta, ósmosis inversa, ozono, oxidación avanzada etc.), y su implementación dependerá principalmente de los costos de inversión y de los usos posteriores que pretenda darse al agua regenerada, para adaptarse así a la calidad exigida por la legislación vigente para dichos fines (Barceló & Petrovic, 2008).

De esta manera, en muchas EDARs se están implementando estos tratamientos avanzados. No obstante, no todas estas técnicas avanzadas van orientadas a la eliminación de contaminantes emergentes, además de que esto depende de otros muchos factores. Por tanto, el simple hecho de implementar dichos tratamientos en la planta no supone la eliminación de los mismos (Kümmerer, 2011). Los contaminantes emergentes pueden estar presentes en los efluentes de las EDARs o en los fangos producidos en ellas en muchas ocasiones incluso en altas concentraciones (del orden de miles de $\mu\text{g/L}$ o $\mu\text{g/kg}$). Así, para tratar de manera adecuada estos contaminantes resulta necesario estudiar las fuentes, los flujos en su trayectoria, el destino y los efectos de los mismos tanto en los medios que desembocan como en los seres vivos.

Los factores de los que dependen las EDARs para eliminar, no solo los contaminantes emergentes, sino los contaminantes en general, son muy diversos. Estos pueden ser, además de la propia tecnología con la que cuenta la EDAR, la persistencia biológica del contaminante en sí, las condiciones del proceso (temperatura), el tiempo de residencia de los fangos o el de retención hidráulica, etc.

Además, cada uno de estos factores pueden ser más o menos relevante dependiendo de la naturaleza del contaminante en cuestión. Por ejemplo, se ha demostrado que el tiempo de retención hidráulica es uno de los parámetros más relevantes para la eliminación de los compuestos lipofílicos y otros compuestos hidrofílicos (surfactantes) ya que la adsorción de estos contaminantes a los sólidos en suspensión permite que sean eliminados posteriormente en el proceso de decantación. Sin embargo, cuando se trata de la eliminación de compuestos muy polares (como pueden ser fármacos) la transformación o mineralización biológicas resulta mucho más relevante (Barceló & Petrovic, 2008).

En definitiva, como hemos podido comprobar, la eliminación de los contaminantes y, más concretamente, de los contaminantes emergentes en las EDARs no resulta nada sencillo, y su correcto tratamiento depende de numerosos factores, comenzando incluso por el escaso conocimiento que se tiene de la gran mayoría de ellos.



2. Objetivo

En vista de la situación expuesta, el presente trabajo se presenta como una profunda. Para ello éste se divide principalmente en tres partes, donde la primera consistirá en identificar y describir los principales contaminantes emergentes descubiertos hasta la fecha que presentan problemas en las EDARs urbanas.

En segundo lugar, el siguiente problema que se presenta es que, debido a las bajas concentraciones a las que están presentes en los sistemas naturales, para la cuantificación y el análisis de contaminantes emergentes se requiere el uso de metodologías y técnicas analíticas específicas, caracterizadas por su elevada sensibilidad y selectividad. En este aspecto es donde se centra la segunda parte del trabajo, en la que se profundiza en el estudio de estas técnicas y métodos.

Por último, ya que queda clara la necesidad de eliminar este tipo de contaminantes de los efluentes acuosos para suprimir sus efectos nocivos, el objetivo de la tercera parte de esta revisión es establecer cuáles son las tecnologías de tratamiento más convenientes para eliminarlos o reducirlos en la medida de lo posible, de manera que se incide en las ventajas e inconvenientes de cada técnica o medida, así como en su especificidad para determinados contaminantes emergentes en concreto.

3. Revisión de los principales contaminantes emergentes y normativa

3.1. Marco histórico de los Contaminantes Emergentes

Tras la publicación en 1962 de Rachel Carson de su famoso libro llamado "Primavera Silenciosa" (Carson, 1962), la preocupación de la comunidad científica y del público en general por los posibles inconvenientes del uso de algunos productos químicos empezó a ser real. Esto se debe a que el libro informaba sobre los efectos perjudiciales del uso indiscriminado de plaguicidas como puede ser el diclorodifeniltricloroetano (DDT) para las aves en particular, pero también para el medio ambiente en general. Tras esto, otros científicos comenzaron a poner en duda la seguridad del uso de algunos productos químicos.

A finales de los años 60 y principios de los 70, los científicos especializados en el medio ambiente se centraron en los contaminantes industriales y agrícolas (como los bifenilos policlorados y el DDT), y apenas unos cuantos científicos apuntaron a una nueva fuente de contaminación asociada a las actividades humanas, como es el consumo de drogas, y la posterior liberación de esas drogas y sus metabolitos en el medio ambiente. Stumm-Zollinger y Fair publicaron en 1965 el primer informe conocido que señala que las hormonas esteroides no se eliminan completamente mediante el tratamiento de las aguas residuales. Posteriormente, en 1976 se detectó ácido clofibrico en las aguas subterráneas (Garrison et al., 1976) y un año más tarde se informó de la presencia de ácido salicílico en los efluentes de aguas residuales (Hignite y Azarnoff, 1977). Sin embargo, a pesar de estos primeros hallazgos, la problemática de los productos farmacéuticos y los esteroides en los vertidos de



aguas residuales no recibió el cuidado necesario hasta llegada la década de los 90, cuando se vinculó la presencia de hormonas esteroides sintéticas y naturales en las aguas residuales con los efectos negativos en la reproducción de los peces que habitan aguas abajo de los vertidos (Purdom et al, 1994). Esto, a su vez, implicaba no solo posibles inconvenientes para el medio ambiente, sino también para la salud humana, y fueron estos factores cruciales los que llevaron a la comunidad científica a prestar especial interés en estos hallazgos.

Otro de los casos más relevantes fue el de la publicación en 1996 del libro titulado “Nuestro futuro robado”, escrito por Theo Colborn y colaboradores, en el que se afirmaba que algunos productos químicos podían presentar una actividad de disrupción endocrina. Esto es, si dichos productos alcanzan determinadas concentraciones o dosis pueden producir en la humanidad y en la fauna silvestre efectos adversos para el desarrollo, la neurología, la reproducción y la inmunidad.

Desde la publicación de estos libros, la industria ha producido numerosos compuestos nuevos para mejorar la calidad de vida en general. El uso de estos compuestos ha permitido aumentar la productividad agrícola y mejorar la salud animal para alimentar a la población en aumento que también vive más tiempo y también ayudan a hacer nuestra vida más fácil.

Sin embargo, la presencia de contaminantes en el medio sigue siendo en la actualidad un problema de mayor interés si cabe. Esto puede ser debido en gran medida a las mejoras en la instrumentación analítica, pues se han conseguido técnicas y equipos nuevos y perfeccionados, como pueden ser la cromatografía de gases o la líquida, junto con la espectrometría de masas, que permiten detectar y cuantificar estos nuevos compuestos a niveles de traza. Esto ha supuesto que se abra una amplia gama de contaminantes no detectados anteriormente y presentes en diferentes matrices, como el agua, el suelo, los tejidos, la sangre, los alimentos o la leche materna (Corcellas et al, 2012; Goldstein et al, 2014; Bao et al, 2015). Por consiguiente, se puede afirmar también que a día de hoy las conclusiones más recientes y relevantes acerca de la presencia en el medio ambiente de los contaminantes emergentes se atribuyen a estas mejoras, y es así como los científicos han empezado a conocer esta nueva familia de contaminantes que, como se ha indicado anteriormente, han sido definidos por la EPA de la siguiente manera:

Los contaminantes emergentes son cualquier sustancia química sintética o natural o cualquier microorganismo que no se supervisa comúnmente en el medioambiente pero que tiene la capacidad potencial de introducirse en el mismo y provocar así efectos ecológicos negativos conocidos o presuntos en la salud humana. En algunos casos, es probable que la liberación de sustancias químicas emergentes o contaminantes microbianos en el medioambiente se haya estado produciendo a lo largo de un tiempo muy prolongado, pero puede que no se haya llegado a reconocer hasta una vez se hayan desarrollado métodos de detección nuevos lo suficientemente precisos. En el resto de casos, la síntesis de productos químicos nuevos o las alteraciones en el empleo y la



eliminación de los productos químicos que ya existían pueden suponer la creación de fuentes nuevas de esos contaminantes. Así, un contaminante también puede ser "emergente" debido al descubrimiento de una nueva fuente o una nueva vía para los seres humanos (EPA, 2020).

3.2. Impacto de la presencia de Contaminantes Emergentes en el Medioambiente

Como hemos podido comprobar, la contaminación del medio acuático debido a la presencia de contaminantes emergentes en el mismo se trata de un problema que resulta preocupante debido a las pruebas, cada vez más evidentes, de que la exposición a estos compuestos supone efectos en la salud y la reproducción de los seres humanos y otros seres vivos. Esto es debido a que los recursos hídricos actúan como una especie de "sumidero" para diversos tipos de contaminación. Por consiguiente, el medio acuático (aguas marinas, aguas subterráneas, arroyos o ríos) es muy susceptible a los efectos que pueden causar los contaminantes.

Se ha comentado anteriormente que una de las fuentes principales de contaminantes emergentes proviene de las aguas residuales sin tratar y también incluso de los efluentes de las EDARs, por lo que gran parte de las investigaciones llevadas a cabo hasta la fecha se han concentrado en esta fuente de emisión. Esto se debe a que prácticamente la totalidad de las EDARs no se diseñaron para el tratamiento de este tipo de compuestos, y la mayor parte de los contaminantes emergentes, así como sus metabolitos, tienen la posibilidad de escapar e introducirse en el medioambiente por medio de los efluentes de estas estaciones de tratamiento.

Una de las cuestiones en torno a los contaminantes emergentes que más atención ha recibido desde la última década es la alteración endocrina, debido a que estos compuestos alteran el sistema endocrino al imitar, bloquear o también alterar la función de las hormonas, afectando a la salud humana y a las especies animales. Además, los contaminantes emergentes son sustancias exógenas que interfieren con las hormonas normales en concentraciones muy bajas en el cuerpo humano (Ozaki, 2004). Esto implica que, aunque los contaminantes emergentes puedan encontrarse a muy bajas concentraciones en los efluentes, se han detectado efectos adversos en la biota acuática y, por lo tanto, también pueden tener efectos negativos en la salud de los humanos (Gomes & Lester, 2003). La principal vía de exposición, tanto para los seres humanos como para los animales, es la ingesta de contaminantes emergentes a través del consumo de alimentos y bebidas, que conduce a la bioacumulación y la biomagnificación, especialmente hacia las especies que se encuentran en el nivel superior de la cadena alimentaria. Por ejemplo, en el caso de las aves y los mamíferos marinos que se alimentan de peces, se ha descubierto que pueden contener concentraciones de contaminantes orgánicos persistentes (COP) muchas veces superiores a las de los peces de los que se alimentan (Damstra et al, 2002).

En muchos estudios se ha informado acerca de las pruebas que evidencian que las anomalías observadas en organismos acuáticos pueden ser debidas a los



contaminantes emergentes (Figura 5). Por ejemplo, en Florida se llevó a cabo un estudio sobre caimanes jóvenes en los que se observaron desorganización de los tejidos reproductivos y proporciones anormales de estrógeno y testosterona (Guillette et al., 1994), y Purdom y colaboradores informaron en 1994 sobre las anomalías sexuales observadas en los peces que viven cerca de los vertederos de aguas residuales.

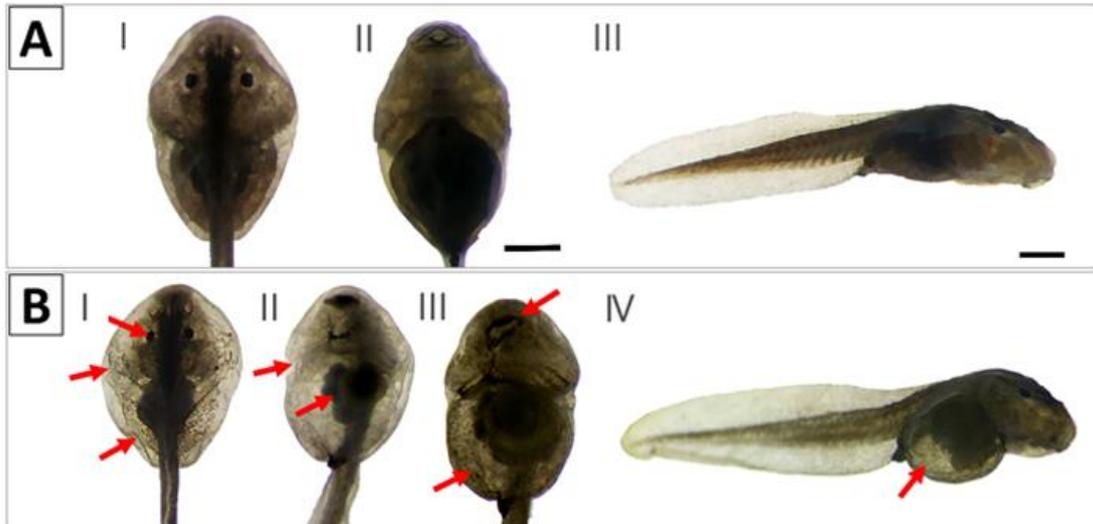


Figura 5. Anomalías en anfibios ocasionadas por la exposición a agroquímicos y antibióticos. Recuperado de: <http://www.el1digital.com.ar/articulo/view/96239-demuestran-que-la-combinacion-de-agroquimicos-y-antibioticos-genera-nuevas-anomalias-en-anfibios>

Además, los contaminantes emergentes son sustancias exógenas que presentan otros numerosos efectos adversos (Damstra et al, 2002), los cuales han sido ampliamente estudiados en los animales. Sin embargo, los efectos directos en los seres humanos todavía se debaten y requieren más estudios. A pesar de esto, los estudios realizados ya sugieren que la exposición humana a los contaminantes emergentes puede conllevar efectos muy graves sobre su salud, pues en dichos estudios se informó de una disminución del recuento de espermatozoides masculinos, un aumento del cáncer de intestino, próstata, ovario y mama y alteraciones de las multifunciones reproductivas. Además, preocupan de manera significativa los fetos y recién nacidos por ser más vulnerables (Sharpe & Irvine, 2004; Joffe, 2001).

A pesar de lo anterior, es cierto que hasta hace relativamente poco la mayoría de investigadores se han centrado en los denominados contaminantes prioritarios, que ya se encontraban legislados, pero que, a pesar de haber sido reducidos o prohibidos por su toxicidad y peligrosidad, todavía se encuentran en los peces, las aves y los mamíferos (estas sustancias pueden ser, por ejemplo, PCB, dioxinas o plaguicidas organoclorados). Además, en los estudios sobre los efectos crónicos de ciertos contaminantes emergentes que se llevaron a cabo en el pasado las concentraciones utilizadas eran por lo general mucho más altas que las que se encuentran típicamente en las muestras ambientales. Por consiguiente, a fin de conseguir resultados más precisos, sigue siendo necesario continuar con el estudio de los contaminantes emergentes no solo en seres humanos, sino también en el resto de animales.



Hoy en día se utilizan concentraciones más cercanas a las que se pueden medir en el medioambiente para conseguir resultados más realistas. Pero, además, cabe destacar que en estos ensayos no solo la concentración del contaminante en cuestión es relevante, sino también las especies utilizadas y sus respectivas sensibilidades al compuesto. Teniendo en cuenta estas consideraciones, la evaluación de los riesgos y los efectos ecotoxicológicos asociados a los contaminantes emergentes ha mejorado notablemente en los últimos 10 años de investigación, y poco a poco se están atenuando los problemas asociados a la falta de datos.

Si bien, aún queda un largo camino por delante teniendo en cuenta la amplitud de compuestos que abarcan los contaminantes emergentes y que esta lista aumenta constantemente. Actualmente se está prestando más atención a las sustancias que son persistentes y que también se descargan o difunden en el medio ambiente, aunque se produzcan en niveles bajos. Entre estas se puede decir que a día de hoy destacan los estudios realizados sobre productos farmacéuticos y los productos de cuidado personal, que son los que se están publicando en mayor número. Estas sustancias pueden afectar al crecimiento, la reproducción y el desarrollo de los organismos del ecosistema.

En lo que respecta a los farmacéuticos, la Unión Europea ha publicado directrices para la evaluación del riesgo ambiental (ERA) de los medicamentos humanos, las cuales son exigidas a todas las empresas fabricantes durante la producción del medicamento (EMA, 2006; EMA, 2013). Esta evaluación consta de tres fases: un examen inicial en el que se estiman los niveles de exposición al medicamento en función del potencial de bioacumulación y persistencia en el entorno, la identificación del destino del medicamento y de sus efectos potenciales en el medio acuático y, por último, una evaluación ampliada y perfeccionada de los riesgos. Por consiguiente, los objetivos principales de esta ERA son identificar las medidas necesarias para minimizar el riesgo de liberación de estos medicamentos y etiquetar de manera apropiada los mismos para una correcta eliminación de los mismos.

Por otra parte, cabe destacar que, además de los productos de cuidado personal y los fármacos, otros de los contaminantes emergentes que se están estudiando con mayor frecuencia ahora mismo en aguas residuales municipales son las hormonas estrogénicas. Dado que el sistema endocrino en sí es muy complejo, en estas sustancias se halla un campo de investigación enorme a la vez que complicado. Lo que sí se conoce con certeza es que los estrógenos naturales y sintéticos pueden ser biológicamente reactivos incluso a niveles bajos, de nanogramos por litro, llegando a presentar una potencia perturbadora que puede ser varios miles de veces superior a la de otras sustancias químicas como el nonilfenol (Nghiem et al, 2004).

No obstante, como se verá en el siguiente apartado, estos son solo algunos de los grupos de contaminantes emergentes que han sido más estudiados en los últimos años, pero existen infinidad de compuestos considerados contaminantes



emergentes de igual relevancia y que también precisan de una atención mayor y de más urgencia a causa de la falta de datos ecotoxicológicos y ambientales.

3.3. Clasificación de los Contaminantes Emergentes

Como hemos visto, los contaminantes emergentes incluyen una gran variedad de compuestos químicos naturales y sintéticos que se consideran peligros potenciales. Los contaminantes emergentes incluyen compuestos como los productos de cuidado personal, los productos farmacéuticos, las sustancias químicas alteradoras del sistema endocrino, los esteroides, las hormonas, los surfactantes y sus metabolitos, los pesticidas, los aditivos industriales, los nanomateriales, los retardantes de llama, los aditivos de la gasolina etc. Así, podemos ver que se trata de un grupo bastante más amplio, y más aun teniendo en cuenta que todavía no se dispone de conocimientos suficientes sobre todos los contaminantes emergentes existentes.

Cabe destacar que los productos de cuidado personal y los productos farmacéuticos son ejemplos típicos de contaminantes emergentes que han estado presentes en las aguas superficiales desde hace mucho tiempo, pero cuya presencia sólo se ha identificado recientemente.

Por tanto, podemos observar que el término "CE" es bastante amplio e incluye una gran variedad de contaminantes químicos, por lo que a veces puede resultar confuso realizar la categorización de los mismos. Por este motivo, a pesar de que los contaminantes emergentes pueden clasificarse atendiendo a diversos parámetros, la clasificación más recurrente hasta ahora es la que se realiza en función de sus usos (Barceló, 2003). La lista de contaminantes emergentes que se muestra a continuación atiende a este criterio, e incluye los grupos más importantes tenidos en cuenta hasta la fecha. Si bien, es cierto que es necesario tener siempre presente que esta lista no es fija, sino que a medida que la industria siga desarrollando nuevos compuestos en los próximos años se incluirán nuevos contaminantes emergentes en la misma.

Por último, es importante mencionar además que algunos contaminantes emergentes pueden clasificarse en más de uno de estos grupos.

3.3.1. Plaguicidas

Un plaguicida o pesticida es definido según la legislación europea como una sustancia química (sintética o de origen natural) que es destinada a eliminar, neutralizar, disuadir o ejercer un efecto de control sobre un organismo nocivo a través de medios químicos o biológicos. Este tipo de productos son empleados comúnmente en agricultura, en las zonas urbanas y en diversas industrias. Por ello, estos productos han sido detectados con frecuencia a lo largo de los años, además de en las EDARs, sobretudo en aguas subterráneas.

A causa de la regulación a la cual han sido sometidos, los plaguicidas han sido estudiados durante décadas y, consecuentemente, el conocimiento que se tiene acerca de su presencia y destino en el medio acuático es más que razonable. Si bien, la preocupación principal en torno a ellos en los últimos años se focaliza en sus metabolitos, que son los productos obtenidos como resultado de su



degradación, y que han sido hasta relativamente muy poco tiempo ignorados casi en su totalidad y, sin embargo, ahora se ha comprobado que pueden llegar a presentar incluso mayor toxicidad que los compuestos a través de los cuales son generados (Sinclair & Boxall, 2003)

Por ejemplo, el glifosato es uno de los herbicidas más usado en el mundo, y como consecuencia de su degradación microbiana genera amino metilfosfónico (AMPA), el cual ya ha sido estudiado y se comprobó que muy probablemente puede ser cancerígeno y presenta otros afectos adversos para los seres humanos. Además, la solubilidad tan alta en agua que presentan tanto el glifosato como su metabolito ha supuesto que analizarlos sea muy complicado (Kolpin, 2006).

En cuanto a la clasificación de los plaguicidas, estos pueden ser clasificados principalmente de tres formas:

- Según el peligro que supongan o su grado de toxicidad aguda. Esta es definida como la capacidad de provocar un daño agudo a la salud como consecuencia de su exposición a lo largo de un periodo de tiempo considerado relativamente corto. Esta clasificación fue establecida por la Organización Mundial de la Salud (OMS) en 1978 (López-Carrillo, 1993) y algunos ejemplos de esta se muestran en la Tabla de abajo (Tabla 1):

Tabla 1. Tipos de plaguicidas clasificados de acuerdo con su toxicidad.

Clase	Toxicidad	Ejemplos
Clase IA	Extremadamente peligrosos	Paratión, dieldrín
Clase IB	Altamente peligrosos	Eldrín, diclorvos
Clase II	Moderadamente peligrosos	DDT, Clordano
Clase III	Ligeramente peligrosos	Malatión

- Según su vida media, los plaguicidas se pueden clasificar de la siguiente manera (Tabla 2) (Briggs, 1992):

Tabla 2. Tipos de plaguicidas clasificados de acuerdo con su vida media.

Persistencia	Vida media	Ejemplos
No persistente	Hasta 12 días	Malatión, diazinón, carbarilo, diametrín
Moderadamente persistente	Semanas	Paratión, Iannate
Persistente	De 1 a 18 meses	DDT, aldrín, dieldrín
Permanentes	De varios meses	Productos hechos a partir de mercurio, plomo, arsénico

- Según su estructura química, los plaguicidas pueden ser clasificados en una gran variedad de familias, siendo esta la clasificación más amplia, como podemos observar en la Tabla 3:



Tabla 3. Tipos de plaguicidas clasificados de acuerdo a la familia química a la que pertenecen.

Familia química	Ejemplos
Organoclorados	DDT, aldrín, endosulfán, endrín
Organofosforados	Bromophos, diclorvos, malatión
Carbamatos	Carbaryl, methomyl, propoxur
Tiocarbamatos	Ditiocarbamato, mancozeb, maneb
Piretroides	Cypermethrin, fenvalerato, permetrín
Derivados bupiridilos	Cloromequat, diquat, paraquat
Derivados del ácido fenoxiacético	Dicloroprop, piclarm, silvex
Derivados cloronitrofenólicos	DNOC, dinoterb, dinocap
Derivados de triazinas	Atrazine, ametryn, desmetryn, simazine
Compuestos orgánicos del estaño	Cyhexatin, dowco, plictrán
Compuestos inorgánicos	Arsénico pentóxido, obpa, fosfito de magnesio, cloruro de mercurio, arsenato de plomo, bromuro de metilo, antimonio, mercurio, selenio, talio y fósforo blanco
Compuestos de origen botánico	Rotenona, nicotina, aceite de canola

En cuanto a los tipos de biocidas, que son plaguicidas que están destinados a matar organismos vivos, también encontramos diversos grupos, como pueden ser los desinfectantes, los insecticidas, conservantes, avicidas, molusquicidas, alguicidas, piscicidas, roenticidas y acaricidas. En lo referente a los insecticidas, cabe destacar que una vez fueron prohibidos los compuestos organoclorados y organofosforados, se desarrollaron nuevas familias de los mismos (piretroides y neonicotinoides) y estos están actualmente en el punto de mira de los toxicólogos, puesto que se está especulando con su posible toxicidad (Henry et al., 2012). De acuerdo con esto, la EPA ha añadido en los últimos años algunos piretroides como la permetrina, que es mostrada en la Figura de abajo (Figura 6), en la lista de candidatos a contaminantes de interés emergente (EPA, 2017) para estudiar así los que se encuentran en el agua potable y que sean regulados en el futuro.

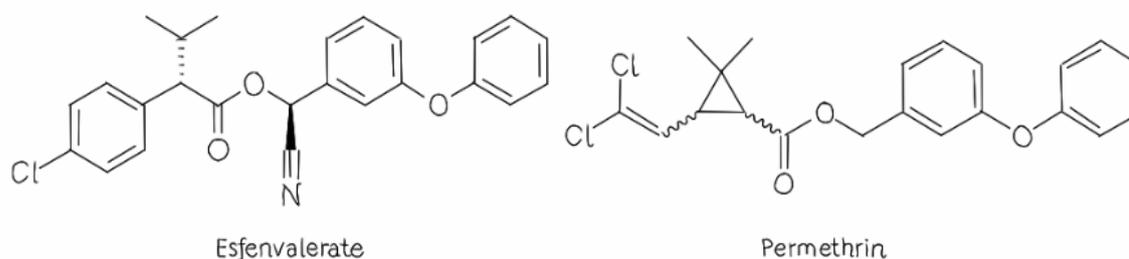


Figura 6. Estructura de los piretroides: esfenvalerato y permetrina

3.3.2. Retardantes de llama

Se denomina retardantes de llama a aquellas sustancias que permiten retrasar o incluso impedir la combustión. Estos compuestos se utilizan principalmente en plásticos, textiles, circuitos eléctricos y espumas de muebles para reducir su

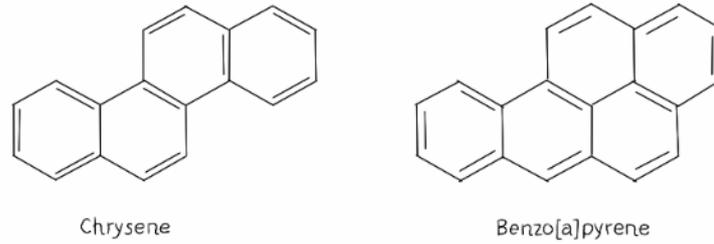


Figura 8. Estructura de los hidrocarburos aromáticos policíclicos: criseno y benzo[a]pireno.

En lo que respecta a sus propiedades, los hidrocarburos aromáticos policíclicos son compuestos que presentan elevada resistencia a la degradación y además pueden ser tóxicos. Se ha reportado que varios de ellos son cancerígenos, mutagénicos y teratogénicos, y esto los ha llevado a que la Unión Europea ya haya incluido algunos de ellos en la lista de contaminantes prioritarios (Guzzella et al., 2011).

3.3.4. Plastificantes

Los plastificantes o plastificadores son aditivos que se utilizan para suavizar los materiales a los que se añaden (normalmente mezclas de plástico u hormigón). Concretamente, los plastificadores para el plástico se emplean para suavizar el producto final e incrementar así su flexibilidad y durabilidad, de manera que sirven para múltiples propósitos, que pueden ir desde productos médicos y de consumo hasta la industria automotriz (Cadogan & Howick, 2010).

Si bien, la introducción de los productos plásticos en el medio ambiente ha sido y es una de las mayores preocupaciones debido a su toxicidad y persistencia en el mismo. Estas propiedades son atribuidas precisamente por los aditivos que contienen, especialmente los plastificantes a los que se hace referencia en este apartado.

En la actualidad, los plastificantes que podemos encontrar son numerosos (entre otros, podemos encontrar los ftalatos y los adipatos, los organofosfatos y los trimelitatos). En la Figura de abajo (Figura 9) se muestra la estructura de este tipo de compuestos.

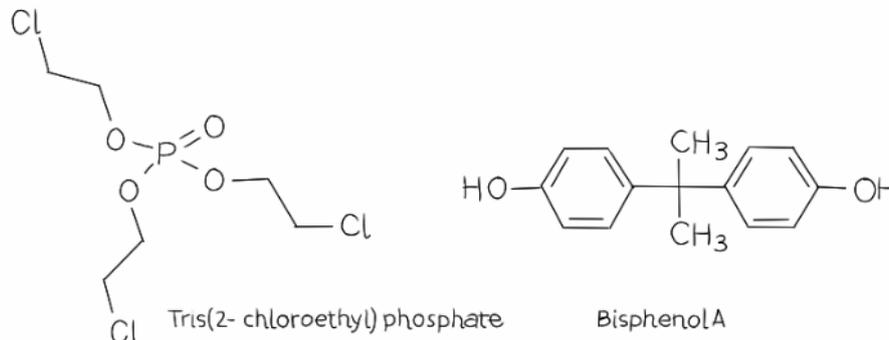


Figura 9. Estructura de los plastificantes: tris (2-cloroetil) fosfato y bisfenol A.

3.3.5. Surfactantes

Los surfactantes son compuestos generalmente anfífilos y presentan tanto grupos hidrofóbicos como hidrofílicos, como se muestra en la Figura 10. Estas



sustancias son también denominadas tensoactivos o tensioactivos y se emplean para disminuir la tensión superficial entre dos fases. Entre estos, destacan dos importantes tipos de tensoactivos aromáticos: tensoactivos no iónicos del tipo alquilfenolpolietoxilado (APEO) y aniónicos del tipo sulfonato alquilbenceno lineal (LAS) y (Terzić et al., 2008).

La aplicación principal de estos es como emulsionante y se usa fundamentalmente en la fabricación de jabones, detergentes o champús (Rosen & Kunjappu, 2012). Asimismo, son importantes en otras aplicaciones industriales, como pueden ser: la producción de recubrimientos, de celulosa y papel, de aceites combustibles, de metales, de textiles, o plásticos (Becerril, 2009)

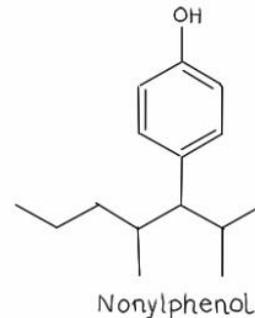
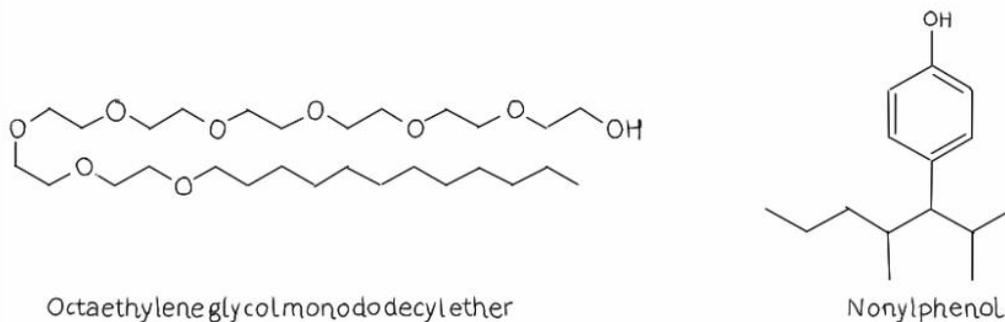


Figura 10. Estructura de los surfactantes: octaetilén glicol monododecil éter y nonilfenol

Estos compuestos son de los contaminantes emergentes más presentes en los efluentes de las EDARs, puesto que el uso de los productos mencionados se da principalmente en zonas urbanas e industriales. Entre ellos destacan los APEO, debido a que en las EDARs son parcialmente degradados aeróbicamente y se ha demostrado que los productos obtenidos en este proceso de descomposición, que son fundamentalmente octil y nonil fenoles, pueden tener efectos cancerígenos (Scott & Jones, 2000).

3.3.6. Hormonas y esteroides

Los compuestos estrógenos (hormonas) son producidos de forma natural por el ser humano (por ejemplo, hormonas sexuales como la testosterona o estrógenos como la progesterona), pero estos también pueden ser sintéticos (por ejemplo, andrógenos como la oxandrolona o estrógenos como el dietilestilbestrol, que se utiliza como anticonceptivo). Además, el uso de la terapia hormonal ha aumentado notablemente en los últimos años tanto en los seres humanos como en la ganadería. Tanto los andrógenos como los estrógenos llegan al medio ambiente a través de los efluentes de aguas residuales de las EDARs, donde estos no se llegan a eliminar de forma completa, y ejercen así como disruptores endocrinos (Writer et al., 2010). Por consiguiente, los esteroides y las hormonas naturales y sintéticas se encuentran en los afluentes y efluentes de las aguas residuales como esteroides activos libres y pueden causar un impacto muy negativo en la salud humana y animal.



Ya en 1994 Purdom y colaboradores publicaron un artículo que indicaba que la presencia de este tipo de sustancias químicas en el agua había provocado el hermafroditismo de los peces a causa de sus propiedades para causar alteraciones endocrinas. Actualmente, entre los estrógenos más estudiados podemos encontrar estrógenos sintéticos como el 17- α -etinilestradiol, y los estrógenos naturales 17- β -estradiol, estrone y estriol; mientras que, en cuanto a los andrógenos, podemos destacar la nandrolona y oxandrolona (compuestos sintéticos), y androstenoide y testosterona (compuestos naturales) como los compuestos más estudiados, debido a su elevada presencia tanto en aguas superficiales como subterráneas (Aydin & Talinli, 2013).

La estructura de las hormonas se muestra con dos ejemplos en la Figura de abajo (Figura 11).

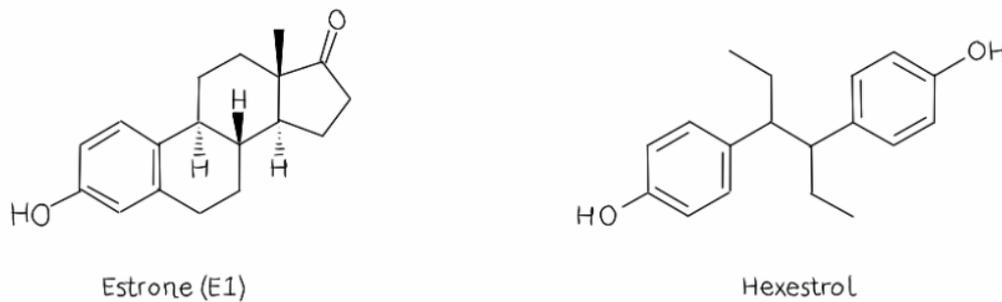


Figura 11. Estructura de las hormonas: estrona (E1) y hexestrol.

3.3.7. Productos de cuidado personal

Los productos de cuidado personal (PCP) hacen referencia a una amplia gama de compuestos químicos que se incluyen en una enorme diversidad de productos empleados a diario para el cuerpo humano, es decir, son productos no consumibles como alimentos, sino que se aplican sobre el cuerpo. Así, estos ingredientes activos se encuentran presentes en productos como pueden ser cosméticos, champús, pastas de dientes, protectores solares, productos para el cuidado de la piel, jabones, fragancias o repelentes de insectos. Pero su uso se extiende incluso a ámbitos como la industria textil o la producción de plásticos entre otras.

El problema principal de este tipo de productos es que se utilizan de manera desmesurada hoy en día, debido a que no se prescriben como productos farmacéuticos, sino que su comercialización es libre. De esta manera, a través de su uso regular en el día a día, su liberación o introducción al medio ambiente es continua, y se clasifican como compuestos pseudopersistentes (Barceló & Petrovic, 2007). Así, Los PCPs y los correspondientes metabolitos de estos se introducen en las aguas residuales urbanas y llegan a las EDARs, donde son eliminados solamente de manera parcial. Un pequeño grupo de estos, los más lipofílicos, quedan retenidos en los fangos de depuración, y la mayor parte de los mismos es liberada al medioambiente por medio del efluente resultante (Nieto et al., 2009).



Durante los últimos años, la incertidumbre e inquietud por los efectos nocivos que posiblemente tanto estos compuestos como sus productos de transformación podrían provocar en el ecosistema han aumentado notablemente (Bester, 2009). Para conseguir hacerse una idea del volumen que puede encontrarse en el medioambiente de este tipo de compuestos, cabe destacar que, según la compañía “Persistence Market Research” (2017), en el año 2015 la industria de los productos de cuidado personal ya movía en todo el mundo un capital de alrededor de 465.000 millones de dólares, cifra que se estima que en este año 2020 sobrepase los 500.000 millones.

Los compuestos que se engloban dentro del grupo de los PCPs son clasificados generalmente según su función, las cuales son muy diversas. Por ejemplo, algunos se utilizan como antimicrobianos (biocidas), como filtros UV, como conservantes o en fragancias. Cabe destacar que, además, debido a los avances en nanotecnología, últimamente se están sustituyendo compuestos clásicos de los PCPs por nanomateriales que cumplen con su misma función, aunque estos también pueden ser nocivos para la salud y el medioambiente, como se verá más adelante.

La estructura de dos ejemplos de compuestos activos que se incluyen en productos de cuidado personal es mostrada abajo (Figura 12).

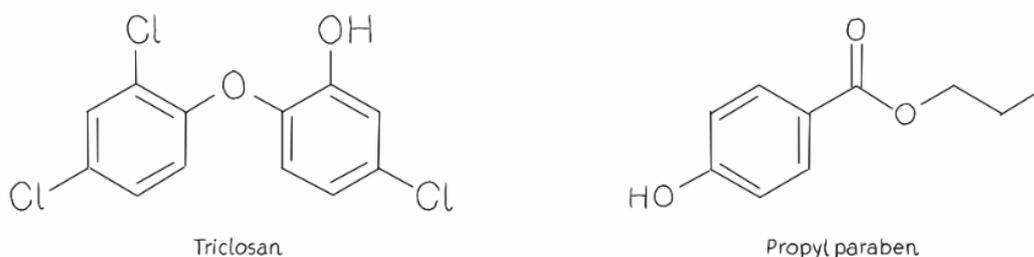


Figura 12. Estructura de los productos de cuidado personal: triclosán y propilparabeno

3.3.8. Farmacéuticos

Los productos farmacéuticos pueden ser sustancias químicas tanto naturales como artificiales y se utilizan en medicamentos de venta con receta y en medicamentos veterinarios. Por consiguiente, estos productos entran en el medioambiente como resultado del propio uso humano o veterinario, pero también debido a las descargas industriales.

Este tipo de productos tienen fundamentalmente un uso terapéutico, y se clasifican precisamente según este criterio. Así, podemos clasificar los productos farmacéuticos en: antibióticos, analgésicos, anticonvulsivos, antihistamínicos, antidiabéticos, betabloqueantes, antidepresivos, reguladores de lípidos, citostáticos, estimulantes y medios de contraste de rayos X.

Como podemos observar, los productos farmacéuticos también son liberados continuamente al medio ambiente y suponen un peligro para el mismo y para la salud de las personas. Además, no son eliminados fácilmente en las EDARs y, consecuentemente, acaban llegando a aguas superficiales e incluso aguas de consumo humano, lo que supone la exposición de los seres humanos a su



toxicidad y efectos nocivos de manera crónica. Esto ocurre especialmente con los fármacos que actúan como disruptores endocrinos (Ternes et al., 2001).

Para comprender mejor su posible nivel de presencia en el medio ambiente, debemos considerar el consumo medio mundial anual de productos farmacéuticos de 15 g per cápita, que se eleva a 50-150 g en los países desarrollados (Zhang et al., 2008). Además, las citadas mejoras en lo que respecta a las técnicas e instrumentación analíticas han permitido detectar estos compuestos a niveles de traza, lo que ha supuesto que la atención sobre este tipo de compuestos se haya disparado aún más en los últimos años en todo el mundo. Concretamente, lo que preocupa en mayor medida en lo que respecta a estos productos farmacéuticos ha sido que se hallaran varios de ellos (como el ácido clofíbrico, el ibuprofeno, el diclofenaco o la carbamacepina) incluso en aguas potables (Delgado, 2011).

Es importante mencionar, asimismo, que los productos resultantes de la transformación de estas sustancias también pueden ser persistentes en el medioambiente. Por ejemplo, en muchas ocasiones se ha informado de la existencia de metabolitos del ibuprofeno en aguas residuales. Por tanto, lo anterior indica que el conocimiento de las rutas metabólicas de cada compuesto en específico es completamente necesario para confirmar o descartar el origen de su toxicidad (Fent et al., 2006).

La estructura de dos compuestos farmacéuticos es mostrada a continuación (Figura 13).

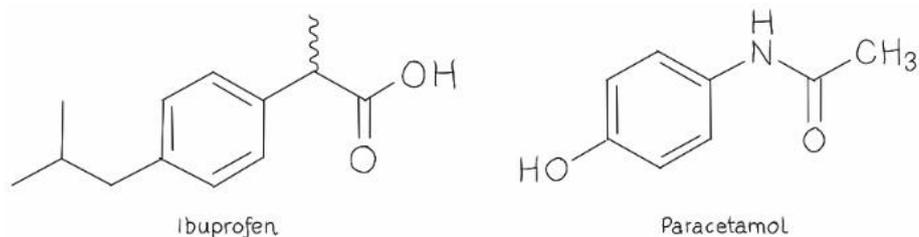


Figura 13. Estructura de los productos farmacéuticos: ibuprofeno y paracetamol.

3.3.9. Drogas ilícitas

Tanto las drogas ilícitas como sus metabolitos pueden ser considerados contaminantes emergentes, los cuales entran a la red de agua residuales a través de dos vías: como drogas inalteradas por el desecho deliberado o accidental por parte de los laboratorios que fabrican este tipo de sustancias clandestinamente, o bien son sus metabolitos activos los que se liberan al medio a través de los humanos tras haber sido consumidas ilegalmente, es decir, debido a la liberación de sudor, saliva o, principalmente, por su excreción. Las drogas ilícitas, así como sus metabolitos, son extremadamente recalcitrantes a la eliminación por los tratamientos convencionales biológicos y fisicoquímicos que se llevan a cabo en las EDARs, siendo preciso utilizar procesos o técnicas más avanzadas que veremos más adelante en este trabajo, pero que, debido a su elevado coste, la mayor parte de las estaciones de tratamiento no los han



incorporado, lo cual se traduce en que las drogas y sus metabolitos son emitidos con los efluentes de las EDARs y alcanzan así a las aguas superficiales y, consecuentemente, a veces al agua potable (Valcárcel et al, 2012).

Algunos de los contaminantes de drogas ilícitas que más destacan por haber sido investigados en mayor medida son los siguientes: la heroína, la anfetamina, la metanfetamina, la morfina, la cocaína y sus metabolitos como la benzoilecgonina o norcocaína (Figura 14) (van Nuijs et al., 2011). A pesar de que los niveles de concentración en las aguas superficiales de estas drogas y sus metabolitos sea del orden de nanogramos por litro, no es para nada descartable que tengan posiblemente efectos perjudiciales en la salud de los seres humanos y la fauna, especialmente cuando se tratan de poblaciones vulnerables (Valcárcel et al, 2012).

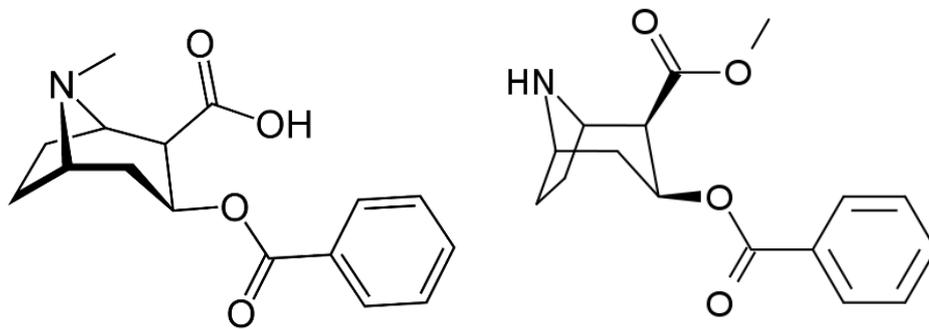


Figura 14. Estructura de las drogas ilícitas: benzoilecgonina y norcocaína.

3.3.10. Nanopartículas

Los nanomateriales o las nanopartículas son materiales que presentan una estructura diseñada a nanoescala, es decir, que al menos en una de sus dimensiones presentan un tamaño del orden de 1 a 100 nm (Figura 15). Son el resultado de una nueva área interdisciplinaria de investigación y actividad industrial llamada nanotecnología, la cual ha crecido muy rápidamente en la última década en todo el mundo.

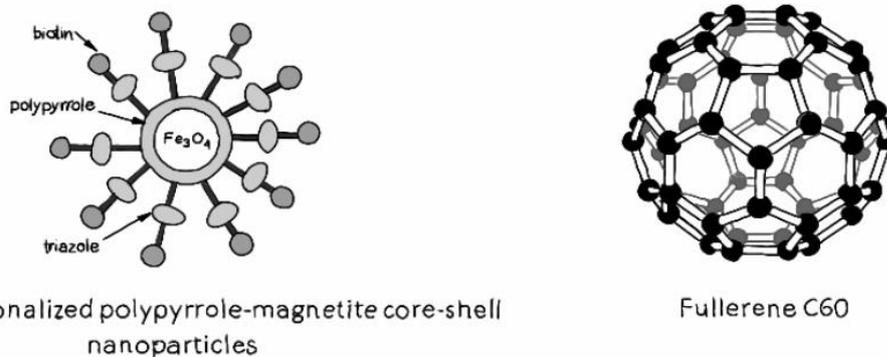


Figura 15. Estructura de las nanopartículas: ácido-polipirrol funcionalizado-núcleo de magnetita-nanopartículas de concha y fullereno C60.

Los nanomateriales se pueden presentar de forma natural (como podría ser el caso de las cenizas de un volcán), ser un subproducto accidental de un proceso



industrial (por ejemplo, los subproductos de una mala combustión), o pueden ser manufacturados, es decir diseñados de manera intencionada con unas propiedades específicas que son muy diferentes a las que presenta el mismo material, pero en un tamaño no nano. En este último caso, los nanomateriales pueden presentar propiedades como alta resistencia, baja permeabilidad, estabilidad térmica y alta conductividad. Por ello, sus campos de aplicación son muy amplios, y entre ellos destacan la electrónica, las farmacéuticas, la biomedicina, la cosmética (se utilizan en los productos de cuidado personal, por ejemplo, las nanopartículas de TiO_2 se emplean en protectores solares), el sector energético o aplicaciones catalíticas (Guzmán et al., 2006).

A pesar de que la nanotecnología surge con el objetivo de aportar importantes beneficios a la sociedad, existe un elevado riesgo asociado a la emisión de nanopartículas al medioambiente y sus efectos sobre la salud humana son constantemente cuestionados. Esto se debe a que, independientemente de su origen, estos materiales presentan una alta reactividad química y actividad biológica, a lo que se suma que tienen una superficie activa relativamente grande. Esto supone que pueden entrar en el cuerpo y en las células más fácilmente que otras partículas más grandes. No obstante, es cierto que la información que se dispone acerca de su toxicidad y los daños que pueden causar en el medio es todavía limitada (Wiesner et al., 2009).

3.3.11. Perfluoroquímicos

Los perfluoroquímicos se tratan de compuestos químicos antropogénicos (o sintéticos) que son empleados en la fabricación de productos resistentes al calor, el agua, el aceite o la grasa. Estos compuestos químicos han sido detectados en numerosas matrices ambientales, incluyendo las aguas residuales e incluso potables. A pesar de que sus impactos en la salud humana y el medioambiente no se conocen todavía con certeza, se dice que son bioacumulativos, persistentes, tóxicos y omnipresentes (Nguyen, Reinhard, & Karina, 2011).

Las sustancias de este tipo que se encuentra con mayor frecuencia en el medioambiente son los sulfonatos de perfluoroalquilo y los carboxilatos de perfluoroalquilo. Además, es especialmente relevante destacar el estudio que publicaron Clarke y Smith en 2011, donde detectaron que las concentraciones de sulfonato de perfluorooctano (un tipo de sulfonatos de perfluoroalquilo) y de ácido perfluorooctanoico (un tipo de carboxilatos de perfluoroalquilo), eran superiores a la salida de las EDARs que a su entrada, lo cual indica que la degradación de otros compuestos orgánicos fluorados durante los procesos de tratamiento que se dan en planta puede derivar en su conversión en los citados contaminantes.

La Figura de abajo (Figura 16) representa la estructura de los citados compuestos: ácido perfluorooctanoico y sulfonato de perfluorooctano.

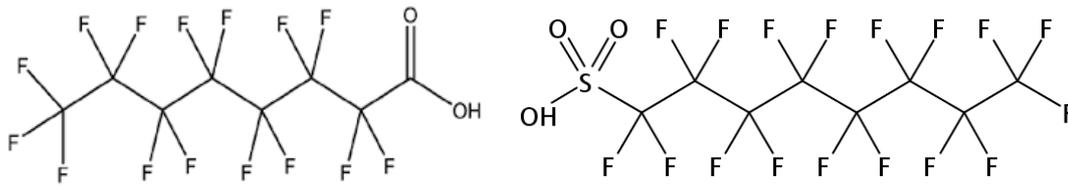


Figura 16. Estructura de los perfluoroquímicos: ácido perfluorooctanoico y sulfonato de perfluorooctano.

3.3.12. Compuestos industriales y subproductos

En este grupo se pueden incluir aquellas sustancias que han sido empleadas en los procesos y la producción industriales (especialmente en la industria química), por lo que el número de compuestos que se pueden clasificar en este grupo es inmenso, e incluye compuestos y productos que pueden ser categorizados en el resto de grupos que hemos visto. Dos de los compuestos más relevantes de este tipo, por ser los que se detectan con mayor frecuencia en Europa en los afluentes y efluentes de aguas residuales y en los lodos de depuración, son el nonilfenol (utilizados en detergentes) y el bisfenol A (utilizado como plastificante), y presentan una frecuencia de detección del 11% y del 39,6% respectivamente cuando se analizan las citadas matrices. Si bien, se ha informado de que los procesos de tratamiento de aguas residuales logran altas tasas de eliminación del bisfenol A mediante la biodegradación, llegando incluso al 99%, aunque sigue siendo un peligro a niveles de traza por ser considerado un potencial disruptor endocrino (Clarke & Smith, 2011).

Otro ejemplo de sustancias químicas industriales que se detectan a niveles traza con relativa frecuencia en los efluentes de EDARs, pero que se han comenzado a estudiar recientemente, pueden ser los alcanos policlorados (PCA), de los cuales se sabe poco sobre su impacto en la salud del ser humano y en el medio ambiente (van Afferden et al., 2011).

3.4. Legislación Nacional y Europea

Como se ha comentado en el capítulo introductorio, el problema principal entorno a los contaminantes emergentes es que la gran mayoría de estos siguen sin estar regulados, y ha sido solamente en los últimos años cuando se ha dado un paso hacia adelante para conseguir la regulación de estas sustancias tanto a nivel nacional como continental. Fue en el año 2000 cuando la Comisión Europea publicó la Directiva 2000/60/CE (Directiva Marco del Agua), que es el principal instrumento de la política de aguas europea para la protección de estas, y su objetivo no es otro que lograr el correcto estado químico de las aguas superficiales. En dicha directiva se introdujeron diversas estrategias y medidas a nivel global para conseguir controlar y prevenir la contaminación del medio acuático. En España, la transposición de esta Directiva se llevó a cabo con el Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas. Desde este momento surgieron una serie de Directivas, de las cuales también se realizaron en España las transposiciones correspondientes en forma de Reales Decretos, los cuales, como veremos a continuación, sirvieron para definir listas de compuestos y establecer definiciones y parámetros, de entre los cuales destacan los que se conocen como Límites de Calidad Ambiental (LCAs).



Con la llamada Decisión 2455/2001/CE de la Comisión Europea se presentó de manera oficial la primera lista de sustancias prioritarias consideradas como las más peligrosas para el medio acuático, pero también para los seres humanos, ya que a través de él (por ejemplo, por medio de las captaciones de agua potable) pueden llegar a ellos y que estos sufran los consecuentes efectos. En la citada lista figuran 33 sustancias prioritarias, y se estableció para su revisión una periodicidad de cuatro años.

Posteriormente se publicó la Directiva 2008/105/CE, que se conoce también como la Directiva sobre sustancias prioritarias, ya que en ella se establecieron las Normas de Calidad Ambiental (NCA) de las citadas 33 sustancias que se determinaron como prioritarias. Además, junto con ellas se estableció también que era necesario elaborar otra lista de observación de Contaminantes Emergentes o Candidatos a Prioritarios, en la que se incluirían contaminantes que eran considerados persistentes, bioacumulativos y tóxicos. En lo respectivo a la legislación española, la transposición de esta Directiva se lleva a cabo con el Real Decreto 60/2011 del 21 de enero, en el que se definieron los citados LCAs como las concentraciones en el agua, sedimentos o biota de un contaminante o grupo de contaminantes determinados que no deben sobrepasarse con el objetivo de lograr la protección del medioambiente y la salud de los humanos. Dichas concentraciones se pueden expresar tanto como Medias Anuales como Concentraciones Máximas Admisibles. De esta manera, se establece que los responsables de que las aguas españolas no superen dichos valores son cada uno de los estados miembros.

No fue hasta el año 2013 cuando se produjo oficialmente una modificación de la lista de sustancias prioritarias establecida en la Decisión 2455/2001/CE. Así, con la Directiva 2013/39/UE se amplió la lista de Contaminantes Prioritarios de 33 a 45, cifra que persiste en la actualidad, y con dicha modificación se incluyó también una revisión más restrictiva de los LCAs. En España, la transposición correspondiente quedó plasmada en el Real Decreto 817/2015, en el cual además se incluyó una lista propia de 16 sustancias, que recibieron el nombre de Sustancias Preferentes. Esta denominación es debida a que dichas sustancias, a pesar de no estar incluidas entre las Sustancias Prioritarias, presentan un riesgo significativo en especial para las aguas españolas, principalmente debido a su persistencia, toxicidad y bioacumulación en nuestras aguas.

Aún más amplio fue el plazo que se tuvo que esperar para que se publicara de manera oficial la primera Lista de diez Sustancias de Observación o Candidatas a Prioritarias, que salió a la luz como resultado de la Decisión de Ejecución 2015/495/UE. Estas 10 sustancias se tratan de contaminantes de los que hay grandes sospechas de que puedan suponer un riesgo significativo para el medioambiente y la salud humana, pero se desconoce con certeza su grado de presencia, concentración e impacto en el medio debido a la falta de información, por lo que no están regidas por una normativa en concreto. Esto es, dichas sustancias encajaban a la perfección con la definición de contaminantes emergentes. Por tanto, debido a su alto grado de desconocimiento, se estableció



que este listado de sustancias debe ser actualizado cada dos años por la Comisión. De esta manera, se pretende profundizar durante cuatro o cinco años en el conocimiento de los efectos y presencia en el medio de las sustancias incluidas en esta lista, a medida que la misma se amplía; y, una vez transcurrido este periodo, decidir si estas sustancias de observación pasan a ser incluidas o no en la lista de Contaminantes prioritarios con LCAs concretos. De acuerdo con esta estrategia, en 2018 la Comisión publicó la Decisión de Ejecución 2018/840/UE, en la que declaró que “A lo largo de 2017, la Comisión concluyó que hay suficientes datos de seguimiento de alta calidad sobre las sustancias trialato, oxadiazón, 2,6-di-terc-Butil-4-metilfenol y diclofenaco, y que, por consiguiente, procede retirarlas de la lista de observación”. Así, estas sustancias que eran incluidas en la primera lista de observación fueron retiradas de la misma y pasaron a ser evaluadas para su inclusión o no en una futura ampliación de la lista de Contaminantes Prioritarios. En consecuencia, tras la Decisión de Ejecución 2018/840/UE, la lista de sustancias de observación se reduce a 8, ya que se retiraron las cuatro citadas anteriormente y se incluyeron otras dos. Así, la lista de observación a día de hoy incluye los siguientes compuestos (Tabla 4):

Tabla 4. Lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión, de conformidad con el artículo 8 ter de la Directiva 2008/105/CE (Extraída de la Decisión de Ejecución 2018/840/UE)

Nombre de la sustancia/grupo de sustancias	N.º CAS ⁽¹⁾	N.º UE ⁽²⁾	Método analítico indicativo ⁽³⁾ ⁽⁴⁾	Límite máximo aceptable de detección del método (ng/l)
17-alfa-etinilestradiol (EE2)	57-63-6	200-342-2	SPE, LC-MS-MS en grandes volúmenes	0,035
17-beta-estradiol (E2), estrona (E1)	50-28-2, 53-16-7	200-023-8	SPE, LC-MS-MS	0,4
Antibióticos macrólidos ⁽⁵⁾			SPE, LC-MS-MS	19
Metiocarb	2032-65-7	217-991-2	SPE, LC-MS-MS o GC-MS	2
Neonicotinoides ⁽⁶⁾			SPE, LC-MS-MS	8,3
Metaflumizona	139968-49-3	604-167-6	LLE, LC-MS-MS o SPE, LC-MS-MS	65
Amoxicilina	26787-78-0	248-003-8	SPE, LC-MS-MS	78
Ciprofloxacina	85721-33-1	617-751-0	SPE, LC-MS-MS	89

⁽¹⁾ Chemical Abstracts Service (Servicio de Resúmenes de Productos Químicos).

⁽²⁾ Número de la Unión Europea. No disponible para todas las sustancias.

⁽³⁾ Para garantizar la comparabilidad de los resultados de los diferentes Estados miembros, todas las sustancias serán objeto de seguimiento en toda la muestra de agua.

⁽⁴⁾ Métodos de extracción:

LLE: extracción líquido-líquido;

SPE: extracción en fase sólida.

Métodos analíticos:

GC-MS: cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas;

LC-MS-MS: cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas en tándem con triple cuadrupolo.

⁽⁵⁾ Eritromicina (n.º CAS: 114-07-8; n.º UE: 204-040-1), claritromicina (n.º CAS: 81103-11-9), azitromicina (n.º CAS: 83905-01-5; n.º UE: 617-500-5).

⁽⁶⁾ Imidacloprid (n.º CAS: 105827-78-9/138261-41-3, n.º UE: 428-040-8), tiacloprid (n.º CAS: 111988-49-9), tiametoxam (n.º CAS: 153719-23-4; n.º UE: 428-650-4), clotianidina (n.º CAS: 210880-92-5; n.º UE: 433-460-1), acetamiprid (n.º CAS: 135410-20-7/160430-64-8).



Paralelamente a la normativa expuesta, se destaca a continuación el denominado Reglamento Europeo de Registro, evaluación, autorización y restricción de sustancias químicas (REACH), que entró en vigor el 1 de junio de 2007. REACH se trata de un reglamento establecido por la Unión Europea con el objetivo de conseguir una mejora en la protección del medioambiente y de la salud humana ante los peligros derivados de las sustancias y mezclas químicas, a la vez que se potencia de esta manera la competitividad de la industria química de la Unión Europea. Además, para evitar que se sigan realizando ensayos clínicos en animales, promueven métodos alternativos para la evaluación de estas sustancias y mezclas químicas.

El funcionamiento básico de este Reglamento es imponer a las empresas europeas que identifiquen y gestionen ellas mismas los riesgos derivados de las sustancias que comercializan y fabrican en la Unión Europea. Para ello, deben informar a la Agencia Europea de Sustancias y Mezclas Químicas (ECHA) de las medidas que emplean para que estas sustancias sean utilizadas de forma segura. De esta manera, los comités científicos de la ECHA reciben y evalúan los registros emitidos sobre la gestión de riesgos de las sustancias y dictaminan si su uso debe ser restringido, sometido a autorización previa o prohibido si no es posible gestionar sus riesgos. En definitiva, a lo largo del tiempo, las sustancias consideradas más peligrosas deberían ser reemplazadas por otras de menor peligro.

El Reglamento REACH concierne a una gran amplitud de empresas de prácticamente todos los sectores, incluso a las que en principio no están relacionadas con la industria química. Esto se debe a que el Reglamento REACH no solo se aplica a las sustancias químicas empleadas en los procesos industriales, sino que se aplica a toda sustancia química que pueda ser considerada peligrosa, inclusive a las aplicadas en la vida cotidiana, como puede ser en productos de limpieza, ropa, aparatos eléctricos, pinturas etc. Así, este Reglamento afecta a la gran mayoría de empresas de la Unión Europea (ECHA, 2020).

Por otra parte, cabe destacar que, dada la especial atención que deben recibir los compuestos de alteración endocrina, desde noviembre de 2011 un grupo especial de la Comisión Europea (Grupo Asesor de Expertos en Alteradores Endocrinos) se encarga de la identificación y los aspectos científicos de los contaminantes emergentes que se cree que provocan alteración endocrina, con el objetivo de informar y apoyar a la Comisión Europea en cualquier futura reglamentación (Munn & Goumenou, 2013). Con la ayuda de dicho grupo, la Unión Europea ha establecido una lista prioritaria de alteradores endocrinos, en la que figuran 564 productos químicos de los que se sospecha que produzcan tal efecto. De estos, se estima que 147 sean persistentes en el medioambiente, y de los mismos, 66 tienen una actividad de alteración endocrina ya comprobada.

Sin duda, los avances en lo que respecta al conocimiento y concienciación sobre contaminantes emergentes han sido notorios y la importancia de estos contaminantes se comprende mejor hoy en día de lo que se hacía hace unos 15



o 20 años. Sin embargo, en lo que respecta a su regulación, considerando la infinidad de sustancias que abarcan los contaminantes emergentes y que estos pueden introducirse en el medioambiente por múltiples vías queda claro que aún queda mucho por hacer. Así pues, se espera que la constante presión actual que se está ejerciendo sobre la carencia de normativa para sustancias químicas y compuestos más tóxicos dé lugar a la regulación de estos en un futuro próximo.

4. Técnicas para el análisis y la cuantificación de contaminantes emergentes en efluentes acuosos

En las diferentes referencias bibliográficas que han sido citadas hasta ahora se puede comprobar que el intervalo de concentraciones del que se habla más típicamente cuando se trata de contaminantes emergentes está entre ng/L o bien apenas unos $\mu\text{g/L}$ cuando se trata de muestras líquidas. Además de estas concentraciones tan reducidas a las que generalmente se encuentran los contaminantes emergentes, se suma el alto nivel de complejidad que conllevan las muestras medioambientales, lo cual se debe a la enorme cantidad de sustancias que se encuentran contenidas en ellas, tales como sales, ácidos húmicos, pigmentos, sustancias inorgánicas, urea, lípidos o metabolitos y otros compuestos que presentan una estructura química similar a la de la sustancia contaminante que es objeto de investigación y pueden alterar de esta manera la calidad de los resultados analíticos (Furey et al., 2013). Por consiguiente, para ser capaces de determinar la concentración de los contaminantes emergentes en muestras medioambientales con un cierto nivel de exactitud, se deben emplear técnicas que proporcionen métodos analíticos muy selectivos, sensibles y sólidos. Así, de forma general los métodos analíticos que se han empleado más frecuentemente hasta día de hoy para su determinación suelen combinar técnicas de extracción, que generalmente incluyen procesos de pre-concentración de la muestra (tales como la extracción en fase sólida o la extracción líquido-líquido), con técnicas de separación y determinación de los analitos, que suelen incluir técnicas cromatográficas junto con la espectrometría de masas. Por lo general, en lo que respecta al análisis de compuestos orgánicos polares y semipolares, la cromatografía líquida acoplada a la espectrometría de masas en tándem es el método más utilizado, mientras que para determinar analitos no polares y que sean estables térmicamente y volátiles, la técnica más empleada es la cromatografía de gases (Robles-Molina et al., 2012).

La mayor parte de los métodos empleados en la determinación de contaminantes en el medioambiente se tratan de metodología multiresidual, es decir, métodos en los que con solamente un análisis se determina un elevado número de compuestos, por lo cual, para el desarrollo de dichos métodos se han de tener en cuenta una serie de factores (Petrovic et al., 2010):

- A pesar de las diferentes propiedades fisicoquímicas que presentan los distintos compuestos que se encuentran en la muestra, la preparación de la misma y su pre-concentración se han de realizar, a ser posible, en solamente un paso, para evitar manipular la muestra en exceso.



- Se deben obtener tanto límites de determinación como de cuantificación lo bastante pequeños para cada compuesto en específico.
- Los métodos deben poder aplicarse a diferentes matrices (por ejemplo, en lo que respecta al medio acuático, que sean aplicables a agua de río, potable, o residual).

De acuerdo con estas consideraciones, en los siguientes apartados se va a proceder a explicar las etapas fundamentales para el análisis de contaminantes emergentes en muestras acuosas (Figura 17). Además, se van a discutir tanto las técnicas de extracción como las de detección que se emplean en la actualidad para desarrollar métodos analíticos que se empleen en la determinación de contaminantes emergentes en matrices ambientales acuosas.



Figura 17. Etapas fundamentales del proceso analítico de contaminantes emergentes en muestras acuosas.

4.1. Toma de muestras y su almacenamiento

El proceso de muestreo consiste en seleccionar una pequeña parte de material que se considere que es representativo del medio, para que posteriormente esta se transporte y se analice en el laboratorio. A pesar de parecer algo muy sencillo, esta etapa inicial del proceso analítico es fundamental, puesto que en numerosos casos las alteraciones y errores que se dan en el proceso analíticos pueden deberse a esta recogida de muestras. Por tanto, un correcto muestreo supone una de las etapas más fundamentales para conseguir unos datos de calidad, que sean representativos y que ayuden así a evaluar de una forma correcta la contaminación a estudio. Así pues, una vez se ha determinado la matriz objeto de estudio, lo más conveniente es realizar un plan de muestreo para, posteriormente, proceder a recoger las muestras en campo.

Las principales características que debe presentar la muestra son: presentar homogeneidad, ser representativa de la matriz a estudio y que en ella no se alteren las propiedades biológicas o físico-químicas del agua. Lo más conveniente para esto es recoger muestras integradas, es decir, que cada muestra sea resultado de la suma de diversas muestras que se hayan recogido al mismo tiempo (en la medida de lo posible) en diferentes puntos, lo cual es aún más útil cuando se trata de extensiones de agua grandes. No obstante, aun realizando el muestreo de esta manera, la falta de representatividad de las muestras debido a las diferencias espacio-temporales que se dan en la matriz y la pérdida de la integridad de la muestra en su transporte hasta el laboratorio siguen siendo los principales problemas a los que nos enfrentamos en esta etapa.



Por otra parte, ya se han mencionado las bajas concentraciones a las que se encuentran presentes generalmente este tipo de contaminantes, por lo cual se deben tomar altas cantidades de muestra y llevar a cabo posteriormente pre-concentraciones. Si bien, el volumen necesario de la muestra dependerá de los contaminantes a estudiar, de la matriz y de los niveles de concentración esperados, aunque los volúmenes más empleados generalmente comprenden entre 1 y 2 litros (Robles-Molina et al., 2012).

Cabe destacar que, tanto durante el muestreo como posteriormente durante el almacenaje de la muestra, la estabilidad de los analitos es crucial para asegurar que los analitos no se hayan transformado previamente al análisis y conseguir así unos resultados representativos. De acuerdo con esto, debemos tener en cuenta que el recipiente donde la muestra es recogida, así como su cierre, no deben producir una alteración en las muestras en cuanto a su composición, ya sea debido a una reacción química, a su adsorción o a su disolución. En este sentido, los envases más recomendados son los de vidrio ámbar, puesto que cumplen los requisitos anteriores y además evitan la posibilidad de que debido a la radiación ultravioleta se produzca la degradación de los analitos.

En lo respectivo al almacenaje de las muestras, el procedimiento que se lleva a cabo de forma general es conservar las muestras en la oscuridad y en torno a unos 4°C hasta que sean analizadas. Otra estrategia empleada con relativa frecuencia es añadir alguna clase de conservante que no interfiera posteriormente en la etapa analítica, como podría ser el caso de la azida sódica. Además, también se suele ajustar el pH de la muestra a 3 con H_2SO_4 o con HCl con el objetivo de conseguir la preservación de la integridad de las muestras. Con estos métodos se consigue inhibir de forma eficiente los procesos microbianos (Robles-Molina et al., 2012).

4.2. Pre-tratamiento de las muestras

La adecuada preparación de las muestras es algo fundamental cuando se trata de analizar muestras medioambientales. Estos pasos previos a la detección y/o cuantificación del analito a estudio son, tras la recogida de las muestras medioambientales, las principales fuentes de incertidumbre cuando se quiere obtener unos resultados analíticos de calidad. Esto se debe a que dichas muestras presentan innumerables sustancias que resulta muy complicado aislar del compuesto a estudio durante esta etapa de preparación y que, consecuentemente, podrían causar interferencias tanto en la detección como en la cuantificación del mismo, sobre todo cuando se emplean técnicas analíticas de determinación y cuantificación como la espectrometría de masas. De acuerdo con esto, para una correcta preparación de la muestra los procesos fundamentales para ello son la extracción del analito, la limpieza o “clean-up” de dichos extractos y su pre-concentración (Farré et al., 2012).

Frecuentemente, previamente a la etapa de extracción y/o la de pre-concentración, se requiere un paso previo en el que se filtran las muestras y otro en el que se ajusta el pH. Estos pasos podrían denominarse pre-tratamiento y este es llevado a cabo principalmente para conseguir una mejor preservación de



la muestra. Por un lado, esta etapa de filtración suele llevarse a cabo con un filtro de fibra de vidrio que presenta un poro de diámetro menor a 1 μm , o bien con un filtro de teflón (PTFE) de un diámetro de poro de 0.45 μm . De esta manera, se reduce la actividad microbiana y la preparación posterior de la muestra se facilita. Respecto al ajuste de pH, este dependerá de las propiedades analíticas de la propia muestra (Robles-Molina et al., 2012).

4.3. Técnicas de extracción

En este apartado se van exponer las técnicas más aplicadas recientemente en la preparación de muestras ambientales líquidas, es decir, para la extracción y pre-concentración, que también pueden emplearse en ocasiones como etapas de “clean-up”, como veremos más adelante. Esta etapa de extracción y pre-concentración es considerada como otro de los puntos críticos del análisis, pues en la mayor parte de los casos, el hecho de que esta etapa no esté automatizada supone que se consuma mucho tiempo (llegando incluso a sobrepasar el 60% del tiempo empleado en el análisis en total). Además, la extracción puede llevar asociada consigo un alto consumo de disolventes orgánicos que pueden ser tóxicos y, por consiguiente, indeseables. Asimismo, cabe destacar que la técnica de extracción que se seleccione en cada caso dependerá de la naturaleza y las propiedades físico-químicas de los compuestos que se analicen (Robles-Molina et al., 2012).

A continuación, se exponen los principales métodos de extracción disponibles que se han utilizado en los últimos años para analizar contaminantes emergentes:

4.3.1. Extracción Líquido-Líquido (LLE)

Este tipo de extracción suele ser empleada en muestras acuosas en las que se pretende separar analitos no polares o semipolares. La extracción líquido-líquido es una de las técnicas más simples para extraer un compuesto de una muestra líquida. Se basa en la distribución del analito objetivo en dos líquidos inmiscibles (coeficiente de partición). Varios factores intervienen durante el proceso de extracción siendo la afinidad de los analitos al disolvente de extracción uno de los principales. Entre los disolventes que son más utilizados se encuentran el ciclohexano y el n-hexano.

El procedimiento de la técnica (Figura 18) consiste en introducir la muestra solvatada en un embudo de separación y posteriormente agregar el disolvente, que es inmiscible. Tras esto, el embudo se invierte repetidas veces con el objetivo de conseguir la mezcla de los componentes. Una vez realizado esto, se abre y se cierra el “grifo” del embudo brevemente para liberar a este de la presión de vapor formada en el mismo debido a la agitación de la mezcla, ya que una excesiva presión ocasionaría derrames. En caso de que se forme una emulsión insoluble, se podrían añadir unos cuantos mililitros de metanol o añadir cloruro sódico u otro tipo de sal para acelerar el proceso. Cabe destacar que, debido a la importancia que tienen el efecto producido por la adición de sal, el pH y la presencia de reactivos de pares iónicos en el equilibrio de distribución, tanto la



elección del disolvente como ajustar correctamente la fase acuosa son fundamentales (Robles-Molina et al., 2012).

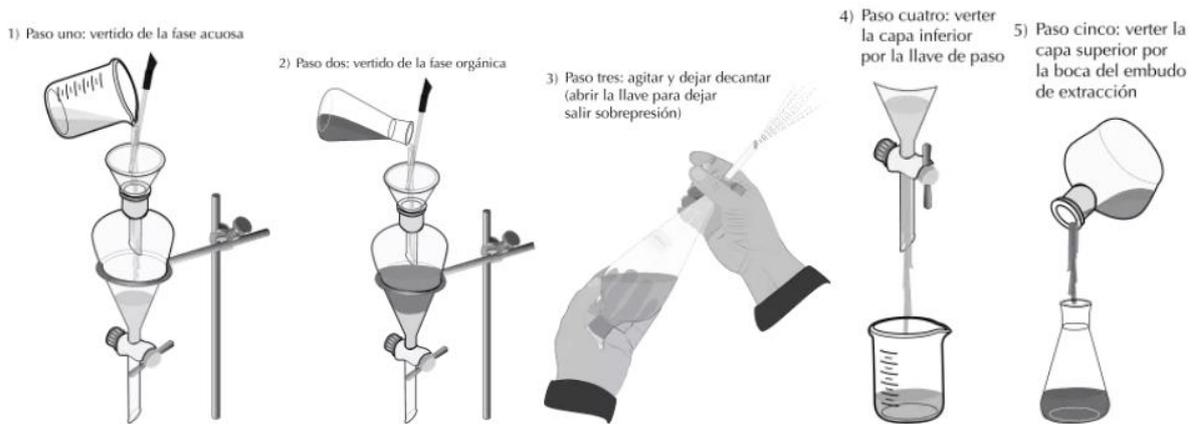


Figura 18. Esquema general de las etapas de la extracción líquido-líquido.

Existen algunas variantes de la LLE que también están siendo ampliamente utilizadas en el análisis de contaminantes emergentes:

- **Microextracción Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME):** En este método se inyecta rápidamente un disolvente de extracción y dispersión en la muestra acuosa mediante una jeringa, como se muestra en la Figura 19. Se agita la mezcla y se forma una solución turbia (agua/disolvente de extracción/ disolvente de dispersión) en el tubo. Tras la centrifugación, las partículas finas de disolvente de extracción se sedimentan en el fondo del tubo cónico. La fase sedimentada resultante se toma con una microjeringa y puede ser analizada (Xiao-Huan et al., 2009).

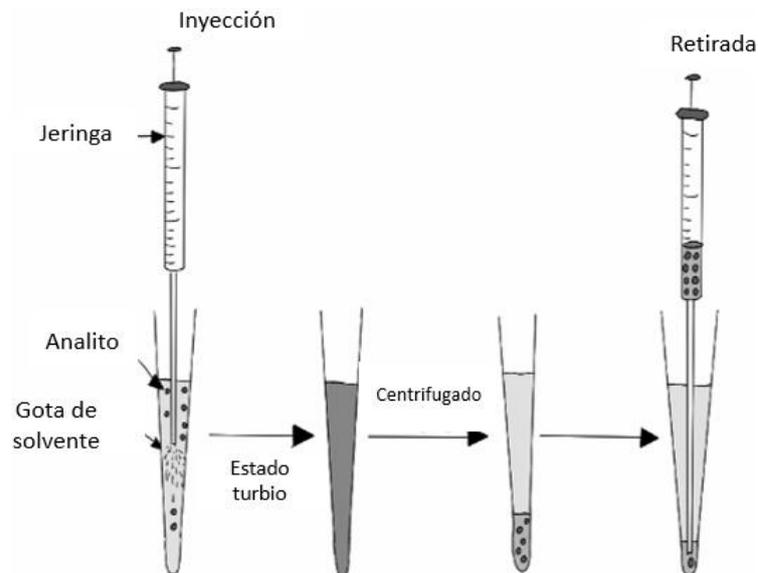


Figura 19. Microextracción Líquido-Líquido Dispersiva

Esta técnica ha sido utilizada para la determinación de productos farmacéuticos y hormonas en muestras acuosas, como agua de río o del grifo (Yao et al., 2011).



- **Extracción en Fase Líquida (SLE):** Esta técnica es análoga a la extracción líquido-líquido tradicional (LLE) y emplea los mismos sistemas de disolventes inmiscibles en agua para la extracción de analitos. La diferencia radica en que, en lugar de agitar las dos fases inmiscibles juntas, la muestra acuosa se inmoviliza en un soporte inerte y la fase orgánica fluye a través del soporte (Figura 20), de manera que se eliminan problemas como la formación de emulsiones y la baja recuperación de analitos.

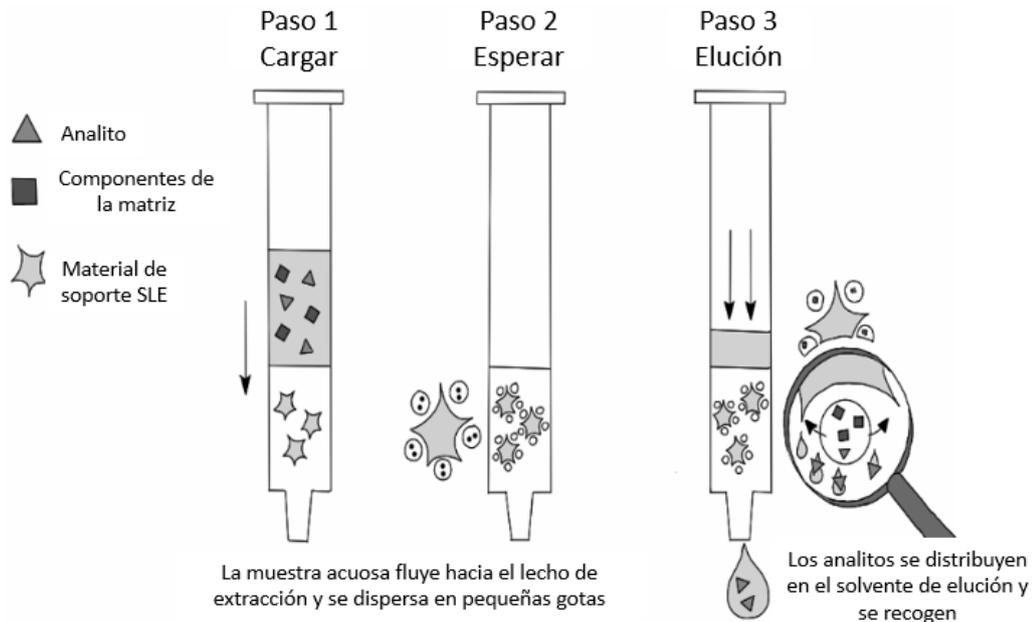


Figura 20. Extracción en Fase Líquida

El método SLE, aunque se basa en el LLE, suele combinarse con otro tipo de técnicas como la extracción en fase sólida o la extracción magnética en fase sólida. El SLE se ha utilizado para detectar en el agua contaminantes emergentes como productos farmacéuticos y de cuidado personal (Moliner-Martínez et al., 2011; Díaz-Alvarez et al., 2014).

4.3.2. Extracción en Fase Sólida (SPE)

En el caso de esta técnica los analitos que se consiguen extraer son polares o semipolares. Este método de extracción también puede tener lugar después de la extracción en fase acuosa, haciendo pasar la muestra a través de un cartucho donde se retienen los analitos. Además, esta técnica también puede ser utilizada para conseguir una limpieza adicional (Clean-Up), algo que ocurre más frecuentemente para las muestras sólidas cuando el extracto está demasiado sucio. Aparte de conseguir limpiar la muestra y la concentración del analito en la misma, también ofrece la posibilidad de cambiar de disolvente (como podría ser de acuoso a orgánico).

El proceso (Figura 21) consiste en que, una vez la fase sólida (cartucho) haya sido acondicionada, la muestra sea cargada en la misma y se realice un lavado



de las interferencias para que solo los analitos queden retenidos en la fase sólida; por último, estos son extraídos del cartucho por medio de un solvente orgánico o un tampón acuoso (etapa de elución).

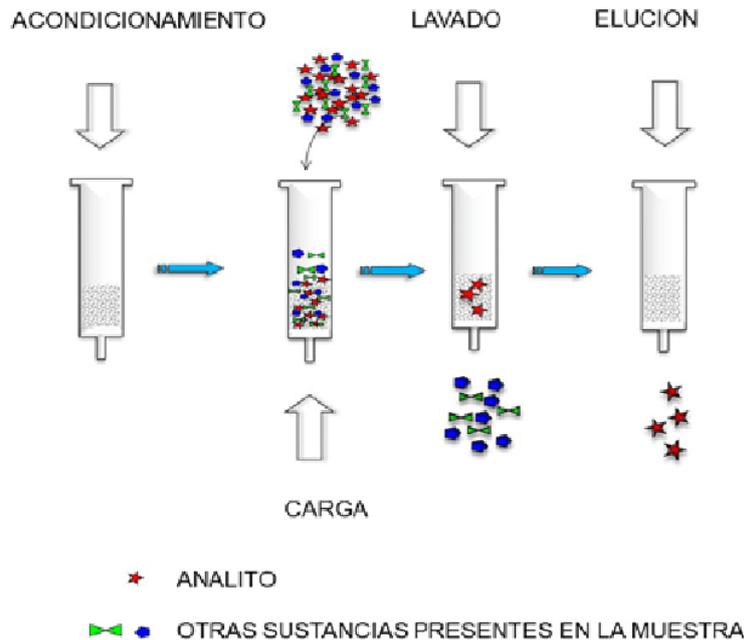


Figura 21. Procedimiento de Extracción en Fase Sólida.

Comparada con la LLE, la SPE presenta varias ventajas, como ser más selectiva, reproducible, fácilmente automatizable y requerir un gasto mucho menor de disolvente, lo que a su vez lleva a conseguir un alto factor de preconcentración con esta técnica, permitiendo bajos límites de detección y cuantificación (alrededor de partes por billón). Así pues, este método ha sido utilizado ampliamente para detectar contaminantes emergentes en el agua (Matamoros et al., 2010).

Aunque los factores que pueden influir en la eficiencia de la separación conseguida con esta técnica son numerosos, los dos que son considerados de mayor importancia son la capacidad del adsorbente y la retención de los analitos en este. En lo que respecta a estos adsorbentes, existen diversos adsorbentes que son comercializados, pero los más empleados para conseguir extraer contaminantes emergentes de matrices líquidas son los de base sílica y los de polimérica. Si bien, a continuación, se van a proceder a explicar más en profundidad todos estos aspectos de acuerdo con las referencias bibliográficas pertinentes, puesto que, como se ha mencionado, en los últimos años se ha recurrido principalmente a la SPE para extraer contaminantes emergentes de muestras acuosas y merece la pena hacer un inciso en la misma.

Así pues, como se acaba de citar, la selección del adsorbente es uno de los parámetros fundamentales para optimizar la técnica de la SPE, puesto que los analitos son aislados dependiendo de su retención relativa por el adsorbente y la matriz de la muestra. Así, las interacciones analito-adsorbente responden a diversos mecanismos, entre los que destacan el intercambio iónico, la adsorción, exclusión molecular, partición o afinidad. Si bien, cabe destacar que estos



mecanismos pueden ser combinados (Augusto et al., 2013). En este sentido, la búsqueda y el desarrollo de nuevos adsorbentes que mejoren la selectividad, capacidad o especificidad respecto a los analitos a analizar, la capacidad de adsorción (que mejoraría a su vez la pre-concentración) y la estabilidad físico-mecánica o química, es objeto de estudio para la comunidad científica desde hace años y hasta día de hoy. De esta manera, el desarrollo de nuevos materiales como pueden ser los materiales de acceso restringido, los poliméricos de modo mixto, los polímeros de impresión molecular, los adsorbentes basados en líquidos iónicos, los obtenidos a partir de procesos sol-gel, los nanomateriales, grafeno o inmunosorbentes pueden suponer una amplia variedad de nuevos posibles tratamientos para la muestra (Fumes et al., 2015).

A pesar de que estos nuevos adsorbentes que han sido mencionados ya se han empleado de forma eficaz en contaminantes emergentes para su extracción, en la mayor parte de los métodos que se han llevado a cabo en las referencias consultadas se han empleado adsorbentes de base sílica o bien polimérica (que como ya se ha mencionado anteriormente son los más empleados de los que se comercializan) con diversos grupos funcionales modificados. Son estos grupos los que los que determinan los tipos de interacciones que se dan entre el analito y el adsorbente, las cuales suelen ser polares (fase normal), hidrofóbicas (fase inversa), electrostática (intercambio iónico) o alguna combinación de interacciones electrostáticas e hidrofóbicas de las cuales se pueden obtener los adsorbentes de modo mixto. Cabe destacar que, comúnmente, las clases de adsorbentes mencionadas están enfocadas principalmente al análisis multiresiduo, de manera contraria a lo que ocurre con otro tipo de adsorbentes como los polímeros de impresión molecular, que son capaces de proporcionar una alta selectividad para retener analitos en específico (Figueiredo et al., 2016).

Es importante asimismo destacar que, respecto a los adsorbentes de base sílica y polimérica, son estos últimos los que presentar una mayor capacidad de retención, especialmente cuando se trata de adsorbentes poliméricos de estructura hiper-entrecruzada, puesto que en la etapa de post-entrecruzamiento se generan unas resinas que presentan un alto número de microporos en su estructura y, por consiguiente, una gran área superficial, que puede llegar a ser de 2000 m² /g (Fontanals et al., 2010). Por otra parte, los adsorbentes poliméricos de modo mixto aportan tanto selectividad como capacidad, dado que estos adsorbentes presentan un esqueleto polimérico combinado con grupos iónicos, de modo que tienen disponibles dos clases de interacciones diferentes, que serían la de fase inversa y la de intercambio iónico (Dragan, 2014).

En cuanto a los adsorbentes que son comercializados, el más ampliamente utilizado para la extracción o pre-concentración de contaminantes en muestras ambientales acuosas es el copolímero de divinilbenceno/n-vinilpirrolidona que presenta interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas (respectivamente) y se comercializa con el nombre de Oasis HLB (Figura 22). Este copolímero presenta un área específica bastante elevada (de alrededor de 800 m² /g) y el grupo pirrolidona que se encuentra presente en él se trata de un aceptor de hidrógeno, lo cual aumenta notoriamente la capacidad de retener compuestos polares,



mientras que el polímero de divinilbenceno cumple la función de retener eficazmente los compuestos hidrófobos. Todo esto permite que el Oasis HLB sea un adsorbente especialmente útil para el análisis multiresiduo con analitos que presenten de características químicas diferentes (básicas, ácidas o neutras) (Fontanals et al., 2010).



Figura 22. Cartucho del adsorbente polimérico Oasis HLB.

En cuanto a los estudios realizados sobre el Oasis HLB y otros adsorbentes comerciales para la extracción de contaminantes emergentes, por ejemplo, Zyglis y colaboradores (2010) analizaron cómo se comportaban una serie de edulcorantes, que se tratan de un grupo de compuestos con características físico-químicas muy diferentes entre sí, en adsorbentes comerciales. Para ello, seleccionaron nueve edulcorantes de alta intensidad y los analizaron en tres adsorbentes comerciales de base polimérica y siete adsorbentes comerciales de fase reversa en base sílica. En este estudio se correlacionaron la recuperación obtenida para cada compuesto y las características de cada uno de los adsorbentes, como pueden ser la porosidad, la estructura, el diámetro de partícula, el área superficial y la cantidad de adsorbente empaquetado. Los resultados del estudio mostraron que empleando adsorbentes de base sílica ligados con C_{18} se obtuvieron elevadas recuperaciones (de más del 92%), y asimismo se consiguieron similares resultados con los adsorbentes poliméricos Strata-X RP y Oasis HLB, aunque en este último caso cabe destacar que el ciclamato fue retenido en menor medida (83%).

Otro estudio realizado sobre la retención de contaminantes emergentes en diversos adsorbentes distintos fue el realizado por Grujić y colaboradores (2009), que analizaron 19 fármacos diferentes en adsorbentes con distintos mecanismos de retención. Los resultados de la experimentación mostraron que el adsorbente Oasis HLB fue con el que se obtuvieron mejores resultados, con recuperaciones de los compuestos a estudio de entre un 90 y un 96%, lo cual, teniendo en cuenta que entre los fármacos seleccionados para el ensayo se encontraban compuestos tanto ácidos como básicos y neutros, y de distintas polaridades, demuestra la enorme versatilidad y capacidad que presenta este adsorbente comercial.



Por otra parte, los denominados adsorbentes poliméricos de modo mixto también han resultado ser eficaces para numerosos análisis multiresiduo (o multianálisis), fundamentalmente los que están basados en el Oasis HLB y su estructura polimérica. Si bien, estos adsorbentes se pueden aplicar solamente a grupos de compuestos que presenten similares interacciones electrostáticas. Así, estos adsorbentes se tratan de modificaciones químicas del copolímero divinilbenceno/n-vinilpirrolidona por medio de grupos iónicos para transformarse en cuatro clases diferentes de adsorbentes de modo mixto, que son los siguientes: Intercambio catiónico débil (Oasis WCX) y fuerte (Oasis MCX), e intercambio aniónico débil (Oasis WAX) y fuerte (Oasis MAX). Así, el Oasis WCX se consigue modificando el copolímero con grupos carboxílicos, el Oasis MCX con grupos sulfónicos, el Oasis WAX con grupos piperazina y el Oasis MAX con aminas cuaternarias (Fontanals et al., 2010). Por ejemplo, el adsorbente Oasis MCX se ha empleado numerosas veces para analizar drogas ilícitas y sus metabolitos con métodos de análisis multiresiduo (o multianálisis), debido a que las moléculas de la gran mayoría de este tipo de drogas contienen grupos aminos, lo cual les proporciona un carácter básico, por lo que esto las hace susceptibles de ser retenidas en adsorbentes de intercambio catiónico como el Oasis MCX (Yargeau et al., 2014; González-Mariño et al., 2012; Pedrouzo et al., 2011; Kim et al., 2015). En este sentido cabe mencionar el estudio llevado a cabo por Pedrouzo y colaboradores (2011), en el que realizaron una comparación de cómo eran retenidas 10 tipos diferentes de drogas ilícitas en adsorbentes poliméricos (entre los que se encontraba el Oasis HLB) y adsorbentes poliméricos de intercambio catiónico fuerte (entre los que se encontraba el Oasis MCX). Los resultados obtenidos mostraron unos mejores valores de recuperación con los adsorbentes de intercambio catiónico fuerte, pero, a excepción del Oasis MCX, en el resto se observó que los picos de morfina y 6-acetil morfina obtenidos en la cromatografía estaban distorsionados, por lo que la conclusión fue que el Oasis MCX es el adsorbente más adecuado, al menos para estos casos.

Otro ejemplo de estudios realizados con adsorbentes poliméricos de modo mixto es el que fue llevado a cabo por Gan y colaboradores (2013), en el que analizaron muestras acuosas con siete edulcorantes en cinco adsorbentes de base polimérica con distintas interacciones y en cuatro adsorbentes de base sílica también con distintos mecanismos de interacción. Los resultados mostraron que solamente tres de los nueve adsorbentes estudiados en total fueron capaces de conseguir la retención de los siete edulcorantes, de los cuales uno fue un copolímero neutro de fase inversa e hidrofílico, y dos fueron de modo mixto, incluyendo el Oasis WAX. Si bien, es importante destacar que el acesulfamo fue recuperado en menor medida (50%) por el primer adsorbente mencionado que con los adsorbentes poliméricos de intercambio mixto, con los cuales se obtuvieron valores de recuperación de más del 95% para todos los edulcorantes, a excepción del aspartamo (77%), debido a que interaccionaba fuertemente con el adsorbente y la capacidad de conseguir la rotura de estas interacciones por el solvente de elución no era suficiente.



Además de la selección del adsorbente adecuado, otro de los parámetros fundamentales para llevar a cabo la técnica de la SPE correctamente es la selección del solvente de elución, debido a que es el principal responsable de romper las interacciones que se dan entre el analito y el adsorbente, para conseguir así la desorción de los analitos. En este sentido, hay que tener en cuenta aspectos como la solubilidad, la polaridad o el pH del solvente de elución, que afectan directamente a la selectividad y rendimiento de la SPE. Estos aspectos se determinan de acuerdo con el tipo de interacciones que el adsorbente tiene con el analito, debido a las propiedades químicas de este último. Así, cabe destacar que cuando se trata de métodos multiresiduo que emplean adsorbentes de base sílica o polimérica ligados a fases no polares (fase inversa), es el metanol el solvente que se emplea con mayor frecuencia, ya que interacciona con compuestos que presentan grupos tanto polares como no polares y esto favorece que se produzca la desorción de dichos compuestos del adsorbente (Cunha & Fernandes, 2018). En otros estudios en los que también se ha utilizado el Oasis HLB, se han empleado otros solventes de elución, como pueden ser la acetona (Hummel et al., 2006) o el acetato de etilo (González-Mariño et al., 2010). Si bien, estos estudios fueron realizados sobre pocos compuestos o los mismos pertenecían a la misma clase de contaminantes.

En cuanto a los nuevos tipos de adsorbentes que fueron citados y que se están desarrollando en la actualidad, caben destacar los polímeros de impresión molecular (MIPs), que son materiales sintéticos obtenidos a partir de la copolimerización de un monómero con un reticulador en presencia de una molécula patrón. Generalmente, el proceso para la impresión comienza con la interacción entre el analito (molécula plantilla) y el grupo funcional del monómero en un disolvente (porógeno). La polimerización tiene lugar entonces añadiendo un entrecruzante (agente reticulante) y un iniciador si fuese necesario. Después de quitar el analito o plantilla mediante lavados, quedan cavidades que son molecularmente complementarias a dicho analito en términos geométricos y/o funcionales. Por consiguiente, cuando se vuelve a poner una muestra con dicho compuesto en presencia del polímero diseñado, el compuesto sería capaz de unirse de nuevo a las cavidades creadas de forma selectiva, puesto que presenta una afinidad más elevada que otros compuestos no relacionados. Entre las ventajas que presentan estos polímeros artificiales podemos destacar la rapidez y sencillez para preparar la muestra, así como una alta estabilidad física, química y térmica (Figueiredo et al., 2016).

Si bien, como se ha comentado, los métodos desarrollados con MIPs todavía son incapaces de competir con las técnicas ya explicadas, puesto que presentan dificultades para llevar a cabo análisis multiresiduo, que son los más demandados. Sin embargo, debido a la alta selectividad y al bajo uso de disolventes (química verde), los MIPs han sido empleados para detectar, por ejemplo, antibióticos en alimentos para bebés (Díaz-Alvarez et al., 2009) y parabenos en el suelo (Díaz-Alvarez et al., 2016).

Por otra parte, en lo que respecta a los métodos derivados de la SPE, destacan los dos siguientes:



- **Microextracción en Fase Sólida (SPME):** El presente método es una técnica de extracción no exhaustiva y se emplea para extraer compuestos orgánicos e inorgánicos volátiles de diferentes tipos de matrices (líquidas o gaseosas) y para ello se emplea una fibra de sílice fundida que se encuentra cubierta por un material adsorbente, generalmente de naturaleza polimérica. Este método SPME presenta como ventajas la disminución de la cantidad de disolventes utilizados y que concentra los analitos en un pequeño volumen. Para la aplicación de esta técnica se diferencian claramente dos etapas, que se muestran en la Figura de abajo (Figura 23):

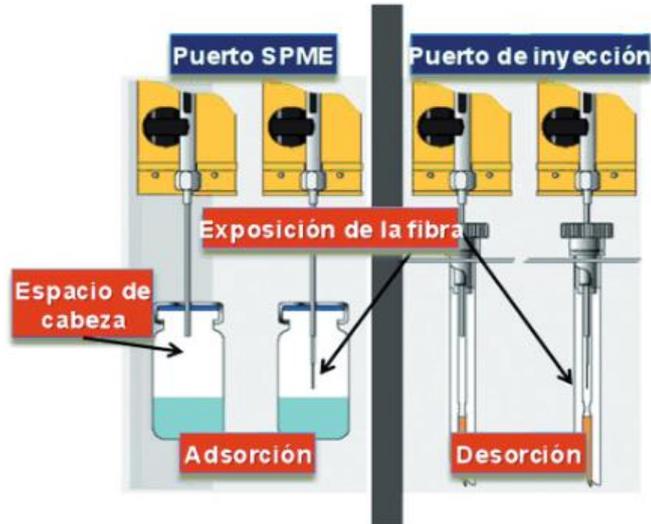


Figura 23. Adsorción y desorción de los analitos por microextracción por fase sólida (fibra polimérica).

La primera etapa es la de extracción, en la que los analitos se retienen en la fase estacionaria a través de procesos de adsorción o de absorción, y ésta se realiza bien al sumergir de forma directa la fibra en el interior de una disolución, o bien, manteniendo la fibra en el espacio de cabeza, el cual se encuentra en equilibrio con la disolución. La segunda etapa es la de desorción, la cual se puede realizar empleando disolventes orgánicos (manualmente o con un cromatógrafo de líquidos acoplado) o realizarse térmicamente (lo cual ocurre, debido a las altas temperaturas, en el inyector de un cromatógrafo de gases) (Arthur & Pawliszyn, 1990).

En lo que respecta a los tipos de fibras, en el mercado podemos encontrar diversas clases, que se diferencian tanto en la clase de adsorbente como en el espesor del mismo. La selección de la fibra adecuada dependerá de los compuestos que se vayan a extraer, concretamente de su naturaleza físico-química. La mayor parte de las fibras se pueden utilizar de forma combinada con cromatografía de gases, a través de la desorción térmica, y, en menor medida, se combinan con cromatografía líquida, por medio del empleo de disolventes para la desorción.



En cuanto a sus aplicaciones, por ejemplo, se ha utilizado para detectar retardantes de llama en sedimentos y suelos (Salgado-Petinal et al., 2006).

- **Extracción Magnética en Fase Sólida (mSPE):** se trata de una de las técnicas que han sido desarrolladas más recientemente. Está basada en el empleo de nanopartículas magnéticas y hasta ahora se ha empleado principalmente en la separación y preconcentración de contaminantes emergentes en matrices medioambientales acuosas. Generalmente, la superficie de las nanopartículas magnéticas se modifica con el objetivo de proteger y mantener su estabilidad, sin embargo, en muchos casos esta modificación también puede ser empleada para promover la capacidad de extracción y la especificidad de las mismas. Así pues, la técnica de mSPE se basa en que el adsorbente SPE sea añadido directamente a la solución para que los analitos sean adsorbidos por el mismo; una vez hecho esto, las nanopartículas magnéticas son aisladas colocando un imán en la pared del matraz y desechando posteriormente la solución, como se muestra en la Figura 24. Para finalizar, los analitos pueden ser eluidos del adsorbente un el solvente adecuado para ser analizado, que además es usado en baja cantidad (Pérez et al., 2014a; Pérez et al., 2014b).

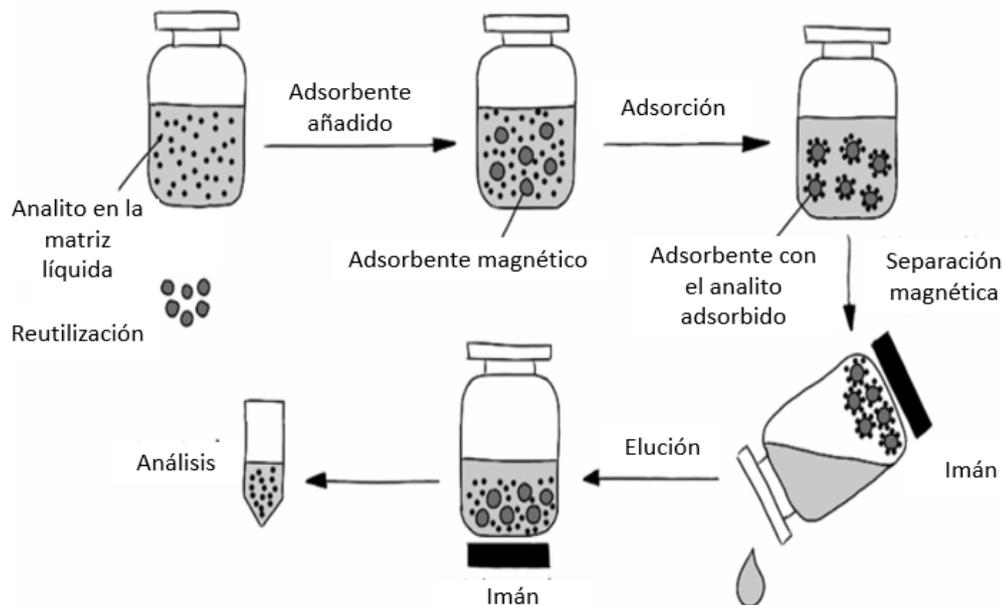


Figura 24. Extracción Magnética en Fase Sólida.

Por último, cabe destacar que, además de necesitar de bajos volúmenes de disolventes, las nanopartículas magnéticas empleadas también pueden reutilizarse, lo cual reduce significativamente los costos de los análisis realizados con la técnica de la mSPE. Respecto a ejemplos de aplicaciones concretas de esta técnica, se puede destacar el estudio realizado por Pérez y colaboradores (2014b), en el que se empleó la mSPE para la detección de hormonas en el agua.



4.4. Clean-Up

Esta etapa consiste en eliminar sólidos en suspensión u otros compuestos que interfieren de la matriz, antes de proceder a analizar la muestra. La principal razón por la que se realiza esta etapa de limpieza o “clean-up” es para conseguir hacer más sencillo el análisis de la muestra, puesto que la etapa de extracción suele ser un proceso no selectivo, en el que junto con los analitos también se extraen otro tipo de compuestos presentes en la matriz que pueden provocar interferencias y, por tanto, hacer más difícil la determinación y cuantificación de los analitos o compuestos objetivo. Así pues, esta etapa es aplicada fundamentalmente en extractos de sólidos contaminados con sólidos en suspensión o de compuestos interferentes (Robles-Molina et al., 2012).

Como ya se ha citado, la técnica SPE es empleada muy frecuentemente como “Clean-up” y para ello se emplean diversos tipos de adsorbentes dependiendo de la estructura y la polaridad de los compuestos que se trate. Entre las fases sólidas más empleadas destacan el carbón activado, la alúmina, el C8, el C18, el Florisil, el PSA o los MIPs.

4.5. Determinación de Contaminantes Emergentes

Como se ha comentado, las técnicas analíticas que se emplean para identificar y cuantificar microcontaminantes orgánicos y metabolitos en matrices ambientales líquidas deben ser específicas para detectar estos analitos y presentar asimismo la suficiente sensibilidad para conseguir unos niveles de cuantificación muy bajos, ya que estas matrices son complejas y estos analitos se encuentran a niveles de ultra traza. Por tanto, analizar contaminantes puede llegar a ser muy complicado, pues muchos tienen bajos pesos moleculares, son muy polares o presentan alta sensibilidad a la temperatura. Así pues, para cuantificar correctamente esta clase de sustancias en matrices medioambientales líquidas, son necesarias técnicas avanzadas de análisis, como pueden ser la cromatografía líquida o de gases, en las que los analitos se separan primero en una fase estacionaria con ayuda de una fase móvil, y luego se detectan con la técnica adecuada, como es la espectrometría de masas.

Los estudios que se han llevado a cabo más recientemente se han centrado en el desarrollo de métodos capaces de analizar más analitos, es decir, métodos multiresiduo o multianalito, y actualmente estos se emplean de forma mayoritaria para la detección de contaminantes emergentes (Robles-Molina et al., 2012). Así pues, los métodos de análisis multianalito están siendo uno de los recursos más empleados y demandados para estudiar ampliamente y de forma fiable estos contaminantes en cuanto a su presencia y destino en aguas residuales y, en definitiva, en el medioambiente.

Hasta la mitad de la década de los 80, la mayor parte de la metodología que era empleada para analizar productos de cuidado personal, fármacos y pesticidas (semivolátiles, volátiles y no polares) se basaba en la técnica de cromatografía de gases (GC) (Ternes, 2001). No obstante, para analizar compuestos muy polares era muy frecuente requerir de procesos de derivación para conseguir la conversión de dichos compuestos en sustancias análogas menos polares,



aumentando así la volatilidad y estabilidad térmica de los analitos. En la década de los 90, la cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (LC-MS) ya comenzó a ser una técnica rutinaria y robusta, como consecuencia de que se desarrollaran técnicas nuevas de ionización, como la ionización química a presión atmosférica (APCI) y la ionización con “electrospray” (ES). Así pues, la técnica de cromatografía líquida (LC) ha ido evolucionando con el paso del tiempo, y actualmente se utiliza mayormente la denominada cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC). Por consiguiente, a día de hoy, seleccionar la GC o la HPLC dependerá principalmente de las características físico-químicas de los analitos a estudio (Robles-Molina et al., 2012).

No obstante, cabe destacar que la GC o la HPLC no pueden utilizarse para el análisis de nanomateriales inorgánicos y, para la detección y cuantificación de estas nanopartículas, el plasma de acoplamiento inductivo (ICP) combinado con la espectrometría de masas (MS) se está convirtiendo en la técnica más prometedora.

Así pues, se presentan a continuación, de manera resumida, los principios de las técnicas de separación mencionadas:

- **Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC):** en esta técnica se emplean disolventes líquidos presurizados como fase móvil, los cuales pueden ser, por ejemplo, agua, metanol y/o acetonitrilo. Esta fase móvil es la encargada de transportar la mezcla de la muestra a través de una columna que contiene un adsorbente sólido en su interior, de manera que cada uno de los componentes de la muestra interactúan con el material adsorbente de manera diferente, dando lugar a que los componentes se separen a medida que van saliendo de la columna. La separación en la HPLC está impulsada principalmente por la polaridad, lo cual supone que compuestos como los antibióticos con afinidad por el agua y térmicamente lábiles que son imposibles de determinar por medio de la GC, sean ideales para ser separados con la HPLC (Neue & El Fallah, 1997). La Figura 25 consiste en un esquema representativo de la técnica HPLC.

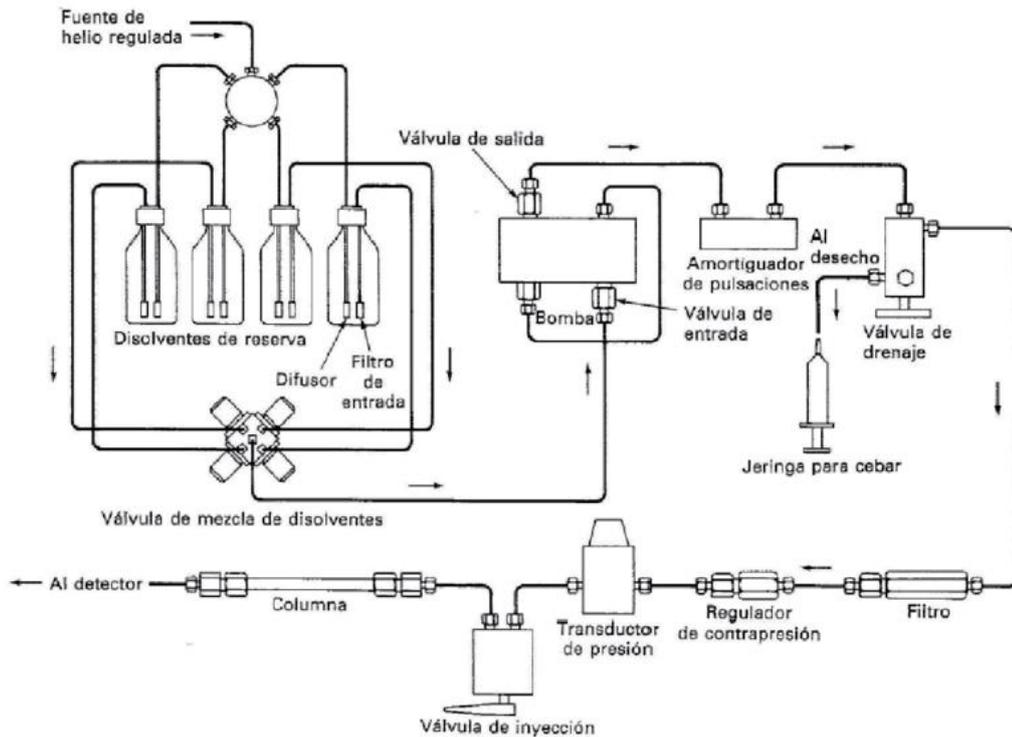


Figura 25. Esquema de la Cromatografía Líquida de Alta Eficacia.

- **Cromatografía Gaseosa (GC):** este tipo de cromatografía se emplea para analitos pueden ser vaporizados sin descomponerse a la temperatura de trabajo (compuestos volátiles). En este caso, la fase móvil se trata de un gas portador inerte, que puede ser helio o nitrógeno, y la fase estacionaria es una capa de polímero que se coloca sobre un soporte sólido inerte (columna capilar). Los compuestos que son volatilizados para su análisis interactúan con la fase estacionaria y de este modo cada uno de ellos eluye por separado en momentos diferentes (los compuestos presentan distintos tiempos de retención) para así ser analizados. La Figura de abajo se trata de un esquema representativo de la GC (Figura 26):

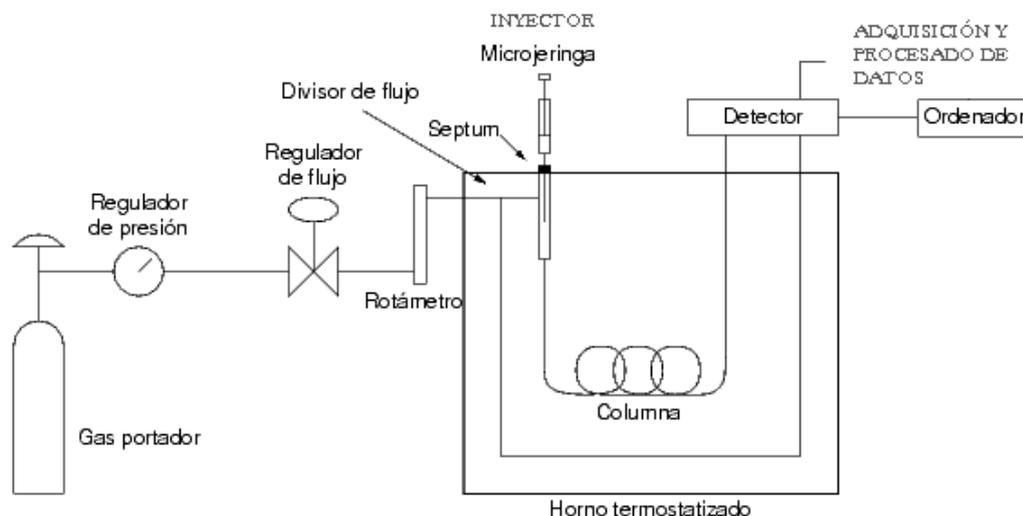


Figura 26. Esquema de un equipo de Cromatografía de Gases.

Cabe destacar que, como ya se ha mencionado, para un gran número de los compuestos estudiados es necesaria una derivación química antes de su análisis por GC, ya que los mismos poseen grupos funcionales con átomos de hidrógeno activos (amidas, aminas, grupos hidroxilo o fenólicos) y es necesario aumentar su estabilidad térmica y volatilidad. En la mayor parte de ocasiones en los que se necesita hacer una derivación química para GC, la reacción que se lleva a cabo es la sililación, en la que se forman derivados con silicio generalmente por sustitución de los hidrógenos activos de alcoholes, tioles, ácidos, cetonas, amidas y aminas y aldehídos enolizables con grupos TMS (TriMetilSilil). Se pueden encontrar un extenso número de reactivos disponibles que se utilizan para introducir estos grupos, y estos se diferencian según su selectividad y reactividad, así como en las características de los productos de reacción. Respecto a esto, desde hace muchos años se pueden encontrar extensas guías para la selección del reactivo de sililación más apropiado dependiendo de cada compuesto a estudio y las condiciones analíticas en particular (Kashutina et al., 1975; Knapp, 1979).

- **Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP):** El funcionamiento de esta técnica se basa en el empleo de un plasma de argón, que se obtiene calentando inductivamente el gas con una bobina electromagnética, y en el cual la muestra líquida atomizada es inyectada. En el plasma, dicha muestra es ionizada y así los iones son capaces de emitir luz a diferentes longitudes de onda características para cada uno de ellos, las cuales posteriormente son medidas con la técnica de detección pertinente. La temperatura de trabajo del plasma es muy alta, del orden de 1000 °C, por lo que, a veces, en el ICP se emplea el nitrógeno como gas refrigerante. Además, cabe destacar que el argón precisa que los niveles tanto de agua como de oxígeno sean mínimos, puesto que provocan un efecto de apantallamiento sobre las señales de diversos metales, lo cual



desemboca en resultados falseados debido a lecturas bajas. También es necesario para el argón que los niveles de hidrocarburo sean bajos, dado que pueden ocasionar depósitos de carbono sobre el espejo, lo que supondría que se reduzca la potencia de la señal. Por último, cabe señalar que en el ICP en ocasiones se utiliza el nitrógeno como gas refrigerante (Okumura, 2010). El esquema de las etapas de la formación del plasma de acoplamiento inductivo se puede observar en la Figura 27:

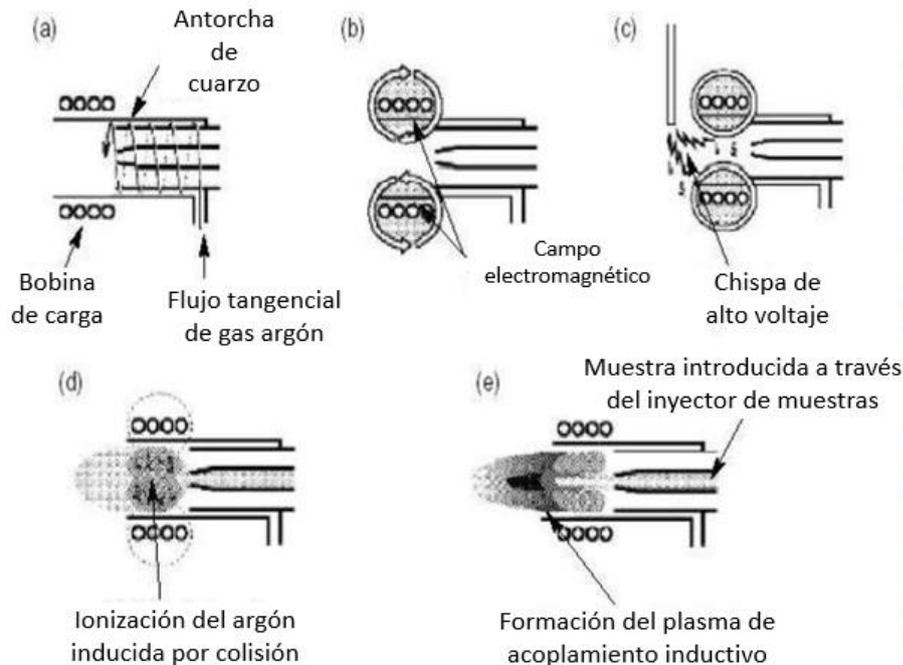


Figura 27. Esquema de las etapas para la formación del plasma de acoplamiento inductivo.

En lo que respecta a las técnicas de detección que son empleadas después de la separación para detectar y cuantificar los analitos, a día de hoy existen varias de ellas, pero debido a su selectividad, sensibilidad y fiabilidad la espectrometría de masas es la técnica más ampliamente utilizada. Principalmente, se pueden dar dos configuraciones:

- **Espectrometría de Masas (MS):** Esta es una técnica microanalítica que se emplea para la identificación de compuestos que se desconocen, o bien para la cuantificación de compuestos ya conocidos. Además, con esta se puede incluso elucidar la estructura de las moléculas, así como sus propiedades químicas. A pesar de ser una técnica destructiva (puesto que la muestra es ionizada), las cantidades de muestra requeridas son mínimas. Así pues, con la espectrometría de masas se puede llevar a cabo un análisis de alta precisión de la composición de distintos elementos químicos e isótopos atómicos, para lo cual se separan los núcleos atómicos dependiendo de su relación entre masa y carga (m/z).

La muestra a analizar debe estar previamente vaporizada, lo cual se consigue en el propio equipo de MS mediante el uso de alto vacío y una fuente de calor. Así, con el calentamiento que se produce de un haz de



material de la sustancia de la cual se va a realizar el análisis, ésta alcanza a vaporizarse y pierde algunos electrones y se fragmente, dando lugar a diversos iones, radicales y moléculas neutras. Los iones son entonces conducidos a través de un acelerador de iones a un detector, en el que el haz de iones generado produce entonces un patrón específico y los resultados se muestran como espectros de la abundancia relativa de los iones detectados en función de la relación m/z . En definitiva, la MS se basa en que cada compuesto es único y, por tanto, cada uno de los compuestos se ioniza y fragmenta de una manera determinada (Payá, 2006).

Las etapas implicadas en la espectrometría de masas son las que figuran a continuación (Figura 28):

- La muestra se introduce en estado gaseoso (moléculas o átomos).
- A través de la fuente de ionización, se produce la conversión de una fracción significativa de las moléculas o átomos en iones.
- Se separan los iones formados en el analizador de masas, en función de su relación m/z .
- Se realiza el recuento de los iones de cada tipo, o bien, se mide la corriente iónica producida por los mismos cuando estos inciden en un detector adecuado.
- Se procesan los datos para la obtención del espectro de masas del compuesto a estudio.

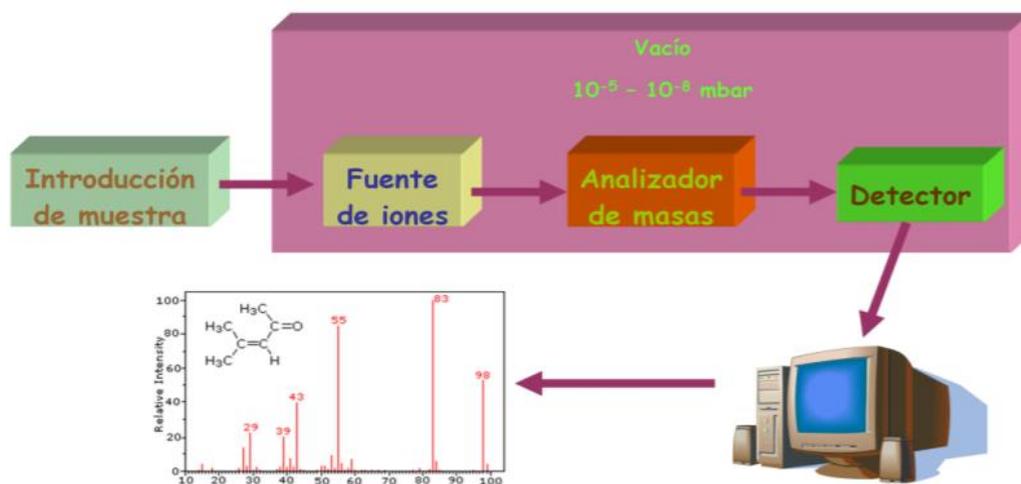


Figura 28. Esquema de un espectrómetro de masas.

Esta técnica es empleada en la identificación de los distintos elementos químicos que constituyen un compuesto, o bien para la determinación del contenido isotópico de elementos distintos presentes en un mismo compuesto. Así pues, frecuentemente el espectrómetro de masas es utilizado conjuntamente con la cromatografía de gases, conformando la técnica GC-MS. Con esta técnica se pueden analizar, por tanto, toda clase



de analitos que presenten la capacidad de pasar a fase vapor e ionizarse sin que se produzca su descomposición (Payá, 2006).

- **Espectrometría de Masas en Tándem (MS/MS):** Esta variación de la MS es una técnica de análisis instrumental en la que se acoplan entre sí dos espectrómetros de masas mediante un paso de reacción adicional con el que se consigue incrementar de esta manera sus capacidades analíticas. Así pues, este método emplea los iones separados en el primer espectrómetro de masas para obtener fragmentos que son detectados posteriormente en el segundo espectrómetro de masas. De esta manera, con la MS/MS se puede lograr una mayor sensibilidad, debido a la disminución de las interferencias previas a la medición de los iones, y se pueden mejorar los límites de detección en comparación con la MS simple debido a la mayor selectividad (Petrie et al., 2016).

A pesar de que, como hemos podido observar, las técnicas y metodologías más desarrolladas hasta ahora para determinar y cuantificar contaminantes emergentes ofrecen una alta precisión y resultados representativos, estas técnicas siguen en constante crecimiento, y continúan desarrollándose modificaciones de las técnicas explicadas hasta ahora. En la Tabla 5 se muestran algunos de los ejemplos más representativos de estos avances, donde figuran los tipos de contaminantes emergentes analizados en muestras acuosas en cada estudio y las herramientas empleadas para su pre-tratamiento y análisis.

Tabla 5. Ejemplos representativos de recientes avances en herramientas analíticas para el análisis de CEes en muestras acuosas.

Número de CEes y tipo	Pre-tratamiento de la muestra	Técnicas de análisis	Aspectos relevantes	Referencias
27 CEes, incluyendo farmacéuticos, fragancias, antisépticos, retardantes de llama, compuestos de protectores solares y plastificantes	Metilación de grupos carboxilos con hidróxido de trimetilsulfonio a 270°C	GC-MS con modo de impacto de electrones, utilizando una columna TRB5-MS (5% difenil - 95% dimetilpolisoxano).	Tipo de muestra: aguas residuales. Límites de detección y cuantificación en el rango de 1 a 40 y 3 a 80 ng/L, respectivamente.	(Matamoros & Salvadó, 2012)
105 productos farmacéuticos y de cuidado personal; 21 drogas de abuso y metabolitos	SPE utilizando cartuchos poliméricos	LC en electrospray con MS en modo positivo y negativo	Tipo de muestra: agua superficial y residual. El límite de cuantificación se situó entre 0,2 y 777,9 mg/L	(Robles-Molina et al., 2014)
8 edulcorantes artificiales	Extracción SPE en fase reversa para pre-concentración y clean-up	LC-MS y LC-MS/MS con interfaz de electrospray (ESI)	Tipo de muestra: agua superficial y potable. Límite de detección en el rango de 0.82 a 2.8 µg/L	(Kokotou et al., 2012)



44 productos farmacéuticos y 13 disruptores endocrinos (EDCs)	Extracción líquida a presión, purificación por SPE	Cromatografía líquida de ultra rendimiento acoplada a espectrómetro de masas (UPLC-MS/MS)	Tipo de muestra: agua de río. Límite de detección en el rango de 0.2- 2.4 ng/g para EDCs y 0.07-6.7 ng/g para productos farmacéuticos	(Huerta et al., 2016)
90 disruptores endocrinos, incluyendo farmacéuticos y estrógenos	Extracción asistida por microondas (MAE) seguida de SPE	UPLC-MS/MS con ESI y usando una columna "Acquity BEH C ₁₈ " en modos positivo y negativo.	Tipo de muestra: aguas residuales y de río. Límites de cuantificación desde 0.1 a 24.1 ng/L	(Petrie et al., 2016)
8 contaminantes emergentes, incluyendo perfluoroquímicos y farmacéuticos	Muestreadores de integración química orgánica polar (POCIS) para la preconcentración in situ	LC-MS/MS rápida con ESI y usando una columna "Zorbax XDB-C ₁₈ ".	Tipo de muestra: agua potable. Concentración en el rango de 4.2 a 15.9 ng/L.	(Mirasole et al., 2016)

5. Tecnologías de Tratamiento

Las plantas de tratamiento de aguas emplean de forma generalizada métodos convencionales, los cuales no resultan eficaces para eliminar contaminantes emergentes, pues se ha comprobado que una gran parte de estos compuestos persisten sin haber sufrido alteración alguna incluso tras haber aplicado tratamientos terciarios (Teijon et al., 2010). Por lo tanto, para el correcto tratamiento de este grupo de contaminantes, y hacerlo además de una manera económica y eficiente, resulta necesario identificar, evaluar y desarrollar otras tecnologías para el tratamiento de aguas. Además, considerando que, como se ha estudiado hasta ahora, los contaminantes emergentes presentan una enorme diversidad de propiedades químicas dependiendo de cada compuesto en concreto, es importante destacar que la eficiencia de los tratamientos avanzados que se van a exponer en este apartado dependerá de las propiedades de cada compuesto en particular. En este sentido, también es importante asimismo señalar que el tratamiento de aguas residuales resulta mucho más complicado que el tratamiento que se lleva a cabo en estaciones de tratamiento de agua potable (ETAPs), debido a las características de alta contaminación que presentan estas aguas residuales. Así pues, las aguas residuales deben ser tratadas a fondo antes de que puedan ser integradas de forma segura en el medio ambiente, y más aun teniendo en cuenta que, a pesar de presentarse en concentraciones tan bajas (del orden de incluso $\mu\text{g/L}$ a ng/L), los contaminantes emergentes provocan graves consecuencias sobre la salud humana y el medioambiente.

Las tecnologías no convencionales de tratamiento de aguas han cambiado a lo largo del tiempo como resultado del desarrollo de nuevas técnicas. A día de hoy, estos tratamientos pueden dividirse de forma general en tecnologías de cambio de fase, tratamiento biológico y procesos de oxidación avanzada. En el presente



apartado se va a proceder a evaluar los procesos de tratamiento más frecuentes y sus características de rendimiento de acuerdo con esta clasificación. Además, es importante señalar que, a pesar de que no hay acuerdo sobre la forma en que los autores informan de las eficiencias de eliminación, la forma más común de estimarlas es en términos de concentración de contaminantes emergentes antes y después del proceso de tratamiento.

5.1. Tecnologías de Cambio de Fase

Las tecnologías que se basan en la capacidad de trasladar contaminantes de una fase (por ejemplo, el agua) a otra (por ejemplo, la sólida) han sido utilizadas muy frecuentemente para eliminar contaminantes emergentes. Por consiguiente, se han estudiado ampliamente los procesos de adsorción para la eliminación de varios contaminantes diferentes, y en los siguientes apartados se ofrece un análisis detallado de la aplicación de diferentes procesos de cambio de fase para eliminar contaminantes emergentes en el agua.

5.1.1. Adsorción mediante Carbón Activado

El carbón activado (CA) se trata de un material que presenta una muy elevada porosidad y superficie específica (Sotelo et al., 2012). Estas características hacen que el AC sea altamente adsorbente y efectivo en la eliminación de diversos contaminantes (El-Shafey et al., 2012; Al-Othman et al., 2012). El uso del CA para la eliminación de contaminantes emergentes supone una eliminación superior al 90% para una amplia variedad de compuestos, y, además, se ha confirmado que es posible eliminar algunos contaminantes emergentes en el agua de manera selectiva. Un ejemplo de esta eliminación selectiva es el caso de la ciprofloxacina, que puede ser eliminada hasta niveles de concentración por debajo del límite de detección utilizando CA (Carabineiro et al., 2011). A pesar de que en comparación con otros adsorbentes se obtienen tasas de eliminación más elevadas en varios contaminantes analizados (en torno al 90%), esto se consigue después de un período de tiempo significativamente más largo que con los otros adsorbentes (Ruiz et al., 2010; Huang et al., 2014).

La fuente empleada como materia prima para el CA se trata de un factor fundamental, ya que el empleo de una fuente u otra suponen tasas de eliminación significativamente diferentes. Como se muestra en la Tabla 6, un ejemplo es el caso del acetaminofén (o paracetamol), donde su eliminación usando el CA de la madera fue superior al 90%, mientras que con el empleo de otras fuentes los valores de eliminación están en el rango de 60-87% (Cabrita et al., 2010). De igual modo, la eliminación de diclofenaco empleando CA granulada y CA procedente de torta de aceite de oliva fue también superior al 90% (Baccar et al., 2012; Grover et al., 2011), mientras que con el empleo de CA comercial Calgón Filtrasorb 400 se observó una pobre eficiencia de eliminación del 5% (Sotelo et al., 2012). Por otra parte, en la Tabla 6 también se muestra que la tetraciclina fue eliminada del agua usando CA de cuatro fuentes diferentes: pulpa de remolacha azucarera, cáscaras de maní, cáscara de coco y madera activada con ácido fosfórico. La eliminación de la tetraciclina con las dos primeras resultó ser muy eficaz en las dos primeras (superior al 90%), mientras que el CA de la madera activada fue capaz conseguir una eliminación de un 75% y, la cáscara



de coco solamente un 30% (Torres-Pérez et al., 2012). El principal motivo de las diferencias observadas entre los tipos de fuentes se atribuye a la estructura de carbono de la materia prima, puesto que con las fibras compactadas de la cáscara de coco se consiguen tamaños de poros más pequeños y la ausencia de activación adicional impide la generación de nuevos poros y/o el ensanchamiento de los existentes, lo que supone que los poros no sean lo suficientemente grandes como para que el contaminante sea retenido (Rivera-Utrilla et al., 2013; Al-Othman et al., 2012).

Caben destacar otros buenos resultados obtenidos como la eliminación de más del 99% de ciprofloxacina usando el Norit Rox AC de Sigma (Robles-Molina et al., 2014), o CAs que ofrecen resultados muy dispares, como el Calgón Filtrasorb 400, que a pesar de eliminar solo un 5% de diclofenaco, mostró un desempeño sobresaliente en la eliminación de cafeína y norfloxacina (Homem & Santos, 2011). En definitiva, podemos observar que el tratamiento de contaminantes emergentes con CA se trata de una técnica altamente efectiva siempre y cuando se emplee el CA adecuado.

Por último, resulta relevante asimismo que se haya informado de la existencia de CA procedentes de fuentes de residuos con notables rendimiento en la eliminación de algunos contaminantes emergentes específicos como el paracetamol (Mirasole et al., 2016) los antibióticos y los antiinflamatorios (Bueno et al., 2012).

Tabla 6. Eficiencia de eliminación de CEs con carbón activado procedente de diferentes fuentes.

Fuente del AC	CE	Eficiencia de eliminación (%)	Aspectos relevantes	Referencias
Derivados del tallo de loto	Trimetoprima	79	Activado con oxoácidos de fósforo	(Liu et al., 2012a)
Cáscara de nuez de macadamia	Tetraciclina	100	pH=3	(Martins et al., 2015)
		80	pH=4	
		70	pH=5	
Activación química del corcho	Ibuprofeno	70	pH=4; 10 mg CA, Agua ultrapura, 0.5 h	(Ruiz et al., 2010)
Desechos de corcho en polvo		62		
Activación física del carbón		85		
Activación física de la madera		95		
Activación física del polietileno		70		
Pulpa de remolacha azucarera	Tetraciclina	>90	250 h	(Torres-Pérez et al., 2012)
Cáscaras de cacahuete		>90		
Corteza de coco		30		
Madera activada con H ₃ PO ₄		75		
Madera de viñas	Amoxicilina	88	T=45 °C	(Pouretedal & Sadegh, 2014)
	Cefalexina	88	pH=2	
	Penicilina G	88	0.4 g/L CA	
	Tetraciclina	88		



Residuos de aceitunas	Ibuprofeno	70	T=25 °C pH=4.12	(Baccar et al., 2012)
	Ketoprofeno	88		
	Naproxeno	90		
	Diclofenaco	91		
Carbón Madera Residuos plásticos Huesos de melocotón	Paracetamol	74	T=30 °C	(Cabrita et al., 2010)
		97		
		60		
		82		
Norit®Rox 0.8 de Sigma	Ciprofloxacino	>99	T=25 °C, pH=5	(Carabineiro et al., 2011)
Calgon Filtrasorb 400	Diclofenaco	5	T=25 °C	(Sotelo et al., 2012)
	Cafeína	98		
	Norfloxacino	100		

5.1.2. Adsorción mediante Biocarbón

El biocarbón se trata de un material elaborado a base de carbón vegetal que se utiliza comúnmente para la enmienda o acondicionamiento del suelo y que en los últimos años ha sido estudiado para la adsorción de contaminantes emergentes (Tabla 7). Como la mayoría de los materiales basados en el carbono, el biocarbón se fabrica a partir del calentamiento de la biomasa a alta temperatura en ausencia de oxígeno, que es el proceso conocido como pirólisis. Las condiciones que se dan en este proceso de pirólisis son una de las características esenciales del proceso de producción de biocarbón, ya que afectan a su capacidad de adsorción de CEs y a la eficiencia del tratamiento (Xie et al., 2014). Por ejemplo, una especie de caña clasificada como *Arundo donax* L que se ha utilizado como materia prima en la producción de biocarbón, fue estudiada para la eliminación del sulfametoxazol (Zheng et al., 2013), y en dicho estudio se observó que, bajo las mismas condiciones experimentales, el biocarbón sin activación térmica fue capaz de lograr una eliminación del 35%, mientras que utilizando la activación térmica la máxima eliminación lograda fue inferior al 16%. Como conclusión de este estudio, se estableció que estos resultados están relacionados con el efecto que tiene la activación térmica en las propiedades hidrofílico-hidrófobas y ácido-base del biocarbón.

Por otra parte, al igual que en el caso del CA, la materia prima utilizada para la producción de biocarbón influye significativamente en la eficacia del tratamiento de contaminantes emergentes y en su selectividad, como se puede observar en la Tabla 3. Además, también de manera similar al caso del CA, el tratamiento químico o térmico ejerce una influencia significativa en las características químicas finales que influyen en el rendimiento de la eliminación de CEs. Sin embargo, a pesar de tener características similares, queda claro por las eficiencias de eliminación observadas en la Tabla 3 que el biocarbón no ha tenido un rendimiento similar al del CA en el tratamiento de contaminantes emergentes. Esto se atribuye al tipo de contaminantes que pueden ser eliminados por esta tecnología debido al material utilizado para la producción. Si bien, es cierto que, como el biocarbón tiene una selectividad diferente, podría llegar a ser más



eficiente en la eliminación de algunos contaminantes emergentes que los CA (Mitchell et al., 2015). Por consiguiente, la aplicación del biocarbón en sistemas de tratamiento acoplados secuencialmente es aún objeto de investigación.

Tabla 7. Eficiencias de eliminación de CE's empleando biocarbón de diferentes tipos.

Materia prima del BC	Temperatura de activación (°C)	CE	Eficiencia de eliminación (%)	Aspectos relevantes	Referencias
Madera de pimienta de Brasil	N	Sulfametoxazol	4 - 12	T=22 °C	(Yao et al., 2012)
Madera de nogal americano	450		0 - 12	[C] ₀ =10 mg/L	
Residuos de caña de azúcar	600		19 - 21	2 mg/L de adsorbente	
Bambú	N		5 - 12		
<i>Arundo donax L.</i>	N	sulfametoxazol	25.5	[C] ₀ =50 mg/L	(Zheng et al., 2013)
<i>Arundo donax L.</i>	300-600		5 - 16	C _e =50 mg/L	
<i>A. donax L. Desmineralizado</i>	300-600		8 - 17	pH=5	
<i>Grafito</i>	N		7	7.14 g/L de adsorbente	
<i>Ceniza</i>	N		31		
Cáscara de arroz crudo	450-500	Tetraciclina	8.5	5 g/L de adsorbente	(Liu et al., 2012a)
Cáscara de arroz ácido	450-500		12	[C] ₀ =1 g/L	
Cáscara de arroz alcalino	450-500		29		
Suelo de bosque/roble	850	Tilosina	10	0.1 g/mL de adsorbente	(Jeong et al., 2012)
Suelo de bosque/pino amarillo	900		10	[C] ₀ =250 mg/L	
Maizal/roble	850		10	Tiempo: 239 h	
Maizal/pino amarillo	900		10		

Por último, cabe destacar que la sostenibilidad del proceso de producción del biocarbón también debe ser estudiada, pues muy frecuentemente la producción de este se lleva a cabo en hornos ineficientes de pequeña escala que requieren un gran aporte de energía. Así pues, para asegurar un uso sostenible, resulta necesario realizar una evaluación exhaustiva de la huella de carbono relacionada con el proceso productivo de biocarbón y la identificación de procesos de producción más limpios.

5.1.3. Adsorción en Nanotubos de Carbono

Los nanotubos de carbono (CNT) son un alótropo de carbono con una estructura similar al grafito y que presenta diferentes características de adsorción dependiendo del grado de curvatura, el diámetro, la geometría interna, las propiedades físico-químicas o el proceso de tratamiento utilizado para la síntesis (Singh et al., 2014). Normalmente, se diferencia entre nanotubos de pared simple (SWNT), que tienen un diámetro interno de alrededor de 1 nm, y nanotubos



multipared (MWNT), que consisten en varios tubos concéntricos o capas de grafeno laminado (Lara et al., 2014) (Figura 29).

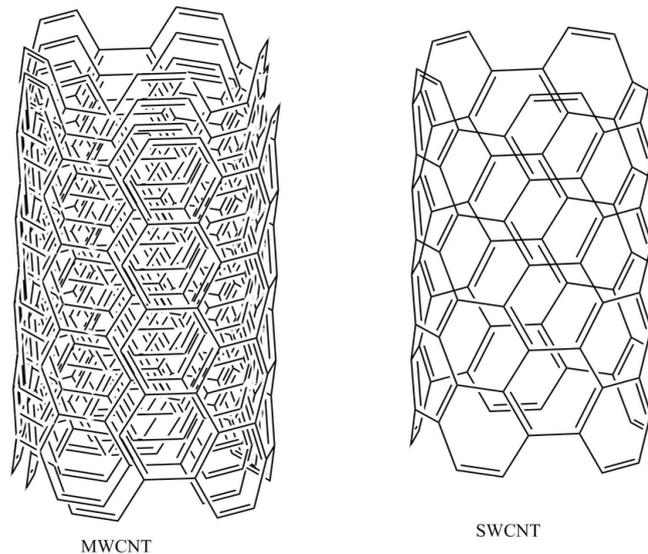


Figura 29. Nanotubos de pared simple (SWNT) y nanotubos multipared (MWNT).

La superficie es un factor fundamental en el rendimiento de los CNT para la eliminación de los contaminantes emergentes, y esta suele depender de la presencia de estructuras de una o varias paredes, como se ha mencionado arriba. Esto puede dar lugar a diferentes tasas de eliminación, aunque se trate del mismo contaminante. Por ejemplo, Ji y colaboradores (2010) lograron una eliminación del 92% de la tetraciclina con el SWNT y sólo del 16% con el MWNT, a pesar de que se adoptaron las mismas condiciones experimentales. Ocurre algo similar con la eliminación del antibiótico sintético norfloxacino, pues en un estudio sobre la eliminación del mismo usando CNT de pared simple se logró eliminar el 100% (Peng et al., 2012), mientras que en otro estudio en el que se usó CNT de pared múltiple sólo se llegó a eliminar un 35% (Yang et al., 2012). Este hecho llama la atención teniendo en cuenta que los CNT de paredes múltiples se preparan generalmente a partir de CNT de pared única mediante el uso de procesos químicos adicionales precisamente para aumentar la zona de contacto y la cantidad de sitios activos para la adsorción y mejorar así la eficiencia de la eliminación de contaminantes. Sin embargo, se ha comprobado que todas estas características no significan necesariamente mejor rendimiento debido a los efectos de tamizado molecular que se producen en los MWNTs (Cho et al., 2011). Si bien, cabe mencionar que el empleo de MWNT ha funcionado de manera bastante aceptable en la eliminación de otros contaminantes emergentes como la amoxicilina (>90% (Teixidó et al., 2011)) o el ibuprofeno/triclosán (100% (Zheng et al., 2013)).

A pesar de todo lo anterior, es importante mencionar que la eliminación de los contaminantes emergentes mediante el empleo de CNT es un área aún por estudiar en mayor profundidad, pues solamente se dispone de estudios limitados en los que se compara el rendimiento de los CNT de pared única y de pared múltiple, la mayoría de los cuales muestran un mejor rendimiento para el primero que para el segundo y a veces se observan incluso resultados contradictorios en



el uso del mismo tipo de CNT en la eliminación del mismo contaminante (Tian et al., 2013). Además, recientemente ha surgido la posibilidad de combinar la naturaleza adsorbente de los CNT con otros nanomateriales reactivos, pero esta es un área que requiere también más investigación.

5.1.4. Adsorción mediante Minerales Arcillosos

De manera similar a lo que sucede con el resto de adsorbentes analizados hasta ahora, la eficiencia en el proceso de eliminación de contaminantes emergentes mediante el uso de minerales arcillosos depende en gran medida de las características que presente este material adsorbente. Así pues, el mismo tipo de arcilla puede producir diferentes eficiencias de eliminación dependiendo de la cantidad específica de nitrógeno, hierro u otros minerales presentes (Rahardjo et al., 2011). Por ejemplo, Wu y colaboradores (2012b) llevaron a cabo un estudio sobre la eliminación de ciprofloxacino utilizando montmorillonita (MMT) obtenida de la fuente de arcillas de la Sociedad de Minerales de Arcilla de Wyoming, consiguiendo como resultado una eliminación del 100%. En cambio, en otro estudio llevado a cabo por Wu y colaboradores (2010) también se analizó la eliminación del ciprofloxacino utilizando MMT, pero esta vez la fuente de la misma se trataba de un proveedor de China, y la eliminación conseguida fue del 35%. Así pues, las MMT evaluadas en ambos estudios diferían en la capacidad de intercambio catiónico y en la superficie específica, lo cual llevó a esta diferencia en los resultados obtenidos. En este sentido, cabe destacar que tanto los valores de capacidad de intercambio catiónico como de la superficie específica pueden ser modificados impregnando el material arcilloso con diversos iones para mejorar el rendimiento del tratamiento y selectividad (Parolo et al., 2012).

Otra aplicación interesante es la creación de procesos acoplados que utilizan las características de adsorción de la arcilla combinada con iones capaces de producir reacciones dentro de la estructura de la matriz porosa. Así pues, esta matriz porosa puede tener tamaños de poro que proporcionan un espacio adecuado en el interior del mineral de arcilla para llevar a cabo la catálisis. Estos métodos, a pesar de haber mostrado resultados muy prometedores, requieren de más investigación, ya que el destino del contaminante y los mecanismos de eliminación que intervienen siguen siendo en gran medida desconocidos. Por ejemplo, los estudios no han confirmado si en el proceso de tratamiento la degradación del contaminante tiene lugar primero y luego la adsorción, o si el contaminante se absorbe primero y la degradación se produce dentro del mineral de arcilla (Guz et al., 2014).

5.1.5. Otros Adsorbentes

Además de los adsorbentes citados hasta ahora, se han realizado numerosas investigaciones sobre la eliminación de contaminantes emergentes con otro tipo de materiales de adsorción, tales como zeolitas, resinas, óxidos metálicos y otros materiales microporosos. De acuerdo con esto, en la Tabla 8 se ha recogido una lista de adsorbentes con los cuales se han obtenido resultados relevantes en la eliminación de determinados contaminantes emergentes en matrices acuosas.



Como es de suponer, el tipo de material y su estructura se tratan de los factores más relevantes que hay que considerar para obtener una eficacia satisfactoria en el proceso de adsorción, pues características de los mismos como el tamaño de los poros, la naturaleza metálica o no metálica y la capacidad que presentan para ser acoplados con un segundo tratamiento son aspectos determinantes. Así pues, estas características de los materiales mostrados en la Tabla 8 varían en gran medida. Por otra parte, es de igual relevancia en la eficiencia del proceso la naturaleza del contaminante a eliminar, pues estos presentarán diferente afinidad al adsorbente dependiendo del material empleado.

Tabla 8. Eficiencias de eliminación de CEs con el empleo de otro tipo de adsorbentes.

Adsorbente	CE	Eficiencia de eliminación (%)	Aspectos relevantes	Referencias
Zeolita Piedra pómez	Ciprofloxacino	51 25	T=22 °C	(Genç & Dogan, 2015)
Óxido binario Fe-Mn	Tetraciclina	>98 >98 90 88 35 30	Óxido de Mn Fe/Mn 1:1 Fe/Mn 3:1 Fe/Mn 5:1 Fe/Mn 7:1 FeOOH	(Liu et al., 2012b)
Al ₂ O ₃ /Fe	Norfloxacino	90	pH=6.5	(Liu et al., 2011a)
Al ₂ O ₃	Tetraciclina Clorotetraciclina Oxitetraciclina	43 57 44	pH=5 T=22 °C	(Chen & Huang, 2010)
Óxido de grafeno	Tetraciclina	71	q _e =313 mg/g	(Gao et al., 2012)
Hierro cero Valente a nanoescala (NZVI) Polivinil pirrolidona (PVP-K30) PVP-NZVI Óxido de Hierro hidratado	Tetraciclina	60 0 95 55	[NZVI]=0.1 g/L [PVP-K30]=2 g/L PVP-NZI=0.1 g/L 1h	(Chen et al., 2011)
Polímero de impresión molecular Polímero convencional	Diclofenaco	99 15	pH=7 [DFC] ₀ =300 mg/L	(Dai et al., 2011)
Polímero de impresión molecular Polímero convencional	Carbamazepina	40 a 100	71 mg de adsorbente [C] ₀ =50 mg/L	(Dai et al., 2010)
Compuesto de óxido de grafeno/magnetita	Ciprofloxacino Norfloxacino	73 89	0.2 g/L de adsorbente pH=6.2 T=25 °C [C] ₀ =5 mg/L	(Tang et al. 2013)
Bi ₂ WO ₆	Tetraciclina	97	[C] ₀ =20 mg/L 0.5 g/L Bi ₂ WO ₆	(Chu et al., 2016)



Por último, cabe destacar que en muchos casos el uso desmesurado de suelos, arcillas u otros materiales naturales para la fabricación de este tipo de productos puede resultar insostenible a largo plazo. En este sentido, el empleo de materiales adsorbentes naturales de forma sostenible mediante la modificación de sus características físicas o químicas para crear nanomateriales de ingeniería con mayor capacidad para la eliminación de contaminantes emergentes del agua es un área que se está investigando en los últimos años pero que aún necesita hacerse de forma más exhaustiva. Por ejemplo, estudios recientes han informado de la generación de arcillas metálicas y no metálicas en forma de píldoras con propiedades mejoradas para su uso en aplicaciones ambientales (Mabrouki & Akretche, 2016). Sin embargo, estos materiales han sido aplicados de forma limitada en la eliminación de contaminantes emergentes.

5.1.6. Tecnología de Membranas

Los procesos de membrana son otro tipo de procesos de cambio de fase que han sido ampliamente aplicados en la eliminación de contaminantes emergentes. Estas membranas se producen a partir de diferentes materiales, lo que da lugar a características de filtrado específicas que son las que determinan el tipo de contaminante que puede ser retenido (Schäfer et al., 2011). Los procesos de membrana se basan en el uso de la presión hidrostática para eliminar los sólidos en suspensión y los solutos de alto peso molecular y permitir el paso del agua y los solutos de bajo peso molecular. Generalmente, la filtración por membrana puede dividirse en los siguientes grupos: ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF), microfiltración (MF), ósmosis directa (OD) y ósmosis inversa (OI). Estos tipos de filtración van a ser descritos a continuación, y en la Figura 30 se muestra una representación esquemática de los tipos de membranas, incluyendo los rangos de tamaño de los poros de cada uno y los contaminantes típicos del agua que son eliminados por los diferentes rangos de tamaño de poro.

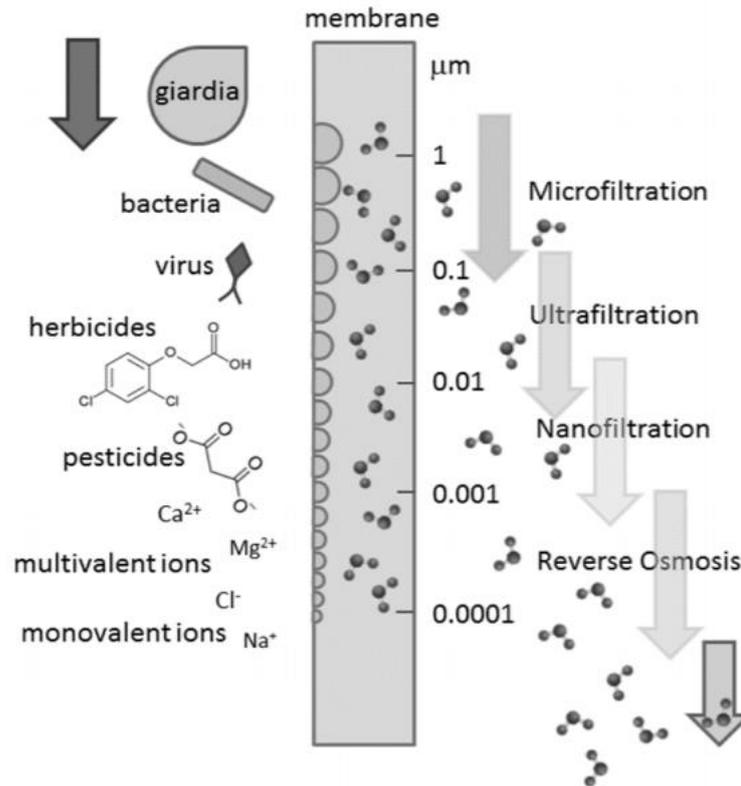


Figura 30. Tipos de membrana, tamaños de poro de las mismas y contaminantes en agua representativos que son eliminados.

- **Microfiltración:** La principal ventaja de la MF es que puede ser empleada a presión atmosférica, lo que la ha llevado a ser utilizada ampliamente. Sin embargo, a pesar de presentar esta ventaja, la MF no tiene capacidad para eliminar contaminantes de tamaño inferior a $1 \mu\text{m}$ (sólidos disueltos) y, por tanto, concretamente para la eliminación de los contaminantes emergentes, esta técnica no resulta del todo útil (Zhou et al., 2010; Lu & Liu, 2010).
- **Ultrafiltración:** En el caso de la UF, esta sí que ha sido empleada para la eliminación de una importante variedad de contaminantes emergentes, puesto que las membranas de ultrafiltración poseen un tamaño de poro menor que las de MF (en el rango de $0,001 - 0,1 \mu\text{m}$) (Gao et al., 2011; Lidén & Persson, 2016). Si bien, como ya se ha comentado, la eficacia de la eliminación puede variar en gran medida dependiendo del tipo de membrana empleada y el tipo de contaminante. Por ejemplo, Heo y colaboradores (2012); y Melo-Guimarães y colaboradores (2013) estudiaron la eliminación del bisfenol A del agua utilizando membranas de UF fabricadas con polisulfona y polivinilideno, respectivamente. Con la primera se pudo lograr una eliminación del 75%, mientras que con la segunda se pudo eliminar hasta el 98% de la carga contaminante del afluente experimental. De forma análoga, en el mismo estudio realizado por Melo-Guimarães y colaboradores (2013) se utilizaron dos derivados ácidos de ftalato diferentes (bis2-etilhexilftalato y butilbencilftalato) con el mismo tipo de membrana de UF y lograron una eliminación del 15% y el



78%, respectivamente. Generalmente, los contaminantes emergentes polares, altamente solubles en agua, son eliminados eficientemente por UF en comparación con los compuestos no polares, que son poco solubles en agua (McCloskey et al., 2010; Sutzkover-Gutman et al., 2010).

- **Nanofiltración:** La NF también puede utilizarse para la eliminación de contaminantes emergentes debido a su pequeño tamaño de poro (en el rango de 10-100 Å) (Vatanpour et al., 2011). Además, los procesos de membrana de NF funcionan a una baja presión de agua de alimentación, lo que supone una ventaja significativa sobre todo teniendo en cuenta el costo de la operación (Figoli et al., 2010). Se ha demostrado que la NF es más eficiente que la UF en la eliminación de algunos contaminantes emergentes. Por ejemplo, Acero y colaboradores (2010) informaron de que la eficiencia de la eliminación de la cafeína estaba en el rango del 2 al 21% utilizando UF, mientras que la eficiencia reportada para el NF era del 46 al 84%, y la misma tendencia se identificó para el antiinflamatorio ketorolaco. Además, cabe destacar, como ya se ha citado al comienzo de este apartado, la importancia que tiene el material de la membrana en la eficiencia del proceso. A modo de ejemplo, en el citado estudio sobre la eliminación de la cafeína con NF, se utilizaron unos tipos de membranas de NF convencionales (series HL, CK y DK de GE Osmonics Inc.), mientras que en otro estudio similar se utilizaron membranas de poliamida de película delgada compuesta (NF-90 y NF-200, de Dow Filmtec) y la eliminación de la cafeína se situó en el rango del 62 al 93% (Yangali-Quintanilla et al., 2010). Si bien, como ya se ha dicho esta tendencia también dependerá de las características que presenten los diferentes contaminantes emergentes. De acuerdo con esto, cabe mencionar que los compuestos de alta masa molar como la estrona pueden tener altas tasas de eliminación usando, ya sea, UF (98% de eliminación) o NF (rango del 79 al 97% de eliminación) (Chen & Huang, 2010; Dai et al., 2010; Tang et al., 2013; Meng et al., 2015).
- **Ósmosis Directa e Inversa:** tanto la OD como la OI emplean una membrana semipermeable para separar el agua de los solutos disueltos. En ambos casos, los gradientes de presión osmótica están relacionados con el proceso de separación: En la OD, las moléculas de agua se transfieren desde un área de potencial hídrico más alto a un área de potencial hídrico más bajo, a través de la membrana semipermeable. Además, como la ósmosis ocurre a lo largo del gradiente de concentración, no utiliza energía. Mientras, en la OI se aplica al agua una presión que es mayor que la presión osmótica natural, y esta empuja el agua a pasar a través de la membrana semipermeable, pero en contra del gradiente de concentración. Es decir, las moléculas de agua se mueven a través de la membrana desde un bajo potencial de agua a un mayor potencial de agua. En cambio, otras moléculas como como los contaminantes emergentes no pueden pasar a través de la membrana debido al tamaño de poro. En consecuencia, a diferencia de la OD, la OI necesita un aporte de energía para la aplicación de presión sobre el agua,



pero también presenta una mayor eficiencia, llegando a eliminar partículas coloidales o del tamaño de alrededor de 10 Å (Lee et al., 2011). Por otra parte, a medida que el tamaño de los poros disminuye, la eficiencia del proceso de extracción de los contaminantes emergentes mejora significativamente. Se ha informado de que la OD y la OI tienen una alta eficiencia de eliminación para tratar agua que presenta una gran variedad de contaminantes emergentes, alcanzado de forma generalizada niveles de eliminación de entre el 80 y el 99% (Linares et al., 2011), mientras que sólo se ha informado de unos pocos contaminantes emergentes con valores de eficiencia de eliminación inferiores al 50%, como en el caso del paracetamol (Gao et al., 2011).

Por último, es importante señalar que, a pesar de que sólo se dispone de un conocimiento limitado sobre los mecanismos implicados en la tecnología de membranas, algunos investigadores han sugerido que los contaminantes iónicos pueden poseer una mayor afinidad por la superficie de la membrana, generando valores de eficiencia de eliminación más elevados en comparación con los contaminantes con carga neutra. No obstante, aún son necesarias futuras investigaciones sobre la respuesta de diferentes contaminantes emergentes empleando membranas con diferentes propiedades físicas y químicas para alcanzar una mejor comprensión de los mecanismos reales que se producen y conseguir así optimizar los procesos.

5.1.7. Problemática y Perspectivas de Futuro de las Tecnologías de Cambio de Fase

Los procesos de cambio de fase, como se ha comprobado en los apartados anteriores, pueden ser eficaces para la eliminación de algunos contaminantes emergentes. Sin embargo, existe un desafío importante en relación con la eliminación final de los contaminantes, ya que los tratamientos producen dos corrientes de efluentes, una fase diluida y otra concentrada. Los contaminantes que se eliminan pasan a la fase sólida en el caso de los procesos de adsorción o fluyen con el efluente rechazado, en el caso de los procesos de membrana. Por tanto, una de las preocupaciones más importantes relacionadas con el empleo de los procesos de cambio de fase es que los contaminantes emergentes simplemente son extraídos del agua, y su posterior gestión puede seguir siendo un problema para el medio ambiente. En este sentido, se están investigando varios métodos para ofrecer una alternativa sostenible a la utilización de los procesos de tratamiento convencionales. Por ejemplo, se ha propuesto la combinación de la filtración por membrana y la oxidación química (Acero et al., 2015). En su labor, los investigadores descubrieron que la combinación de esos dos procesos en modo secuencial lograba eliminaciones globales superiores al 97% para los contaminantes emergentes estudiados.

La búsqueda de nuevos materiales capaces de llevar a cabo diferentes procesos simultáneamente es otra área de investigación que merece ser investigada más a fondo. Por ejemplo, se ha informado de la síntesis de nanopartículas semiconductoras (como puede ser el TiO_2) en la superficie de las membranas hidrófilas (Fischer et al., 2015). Así pues, se comprobó que la adición de



nanopartículas semiconductoras no agregadas y fuertemente adheridas en la superficie de la membrana mejoraba sus propiedades antiincrustantes y demostraba una capacidad muy activa para la oxidación fotocatalítica de los productos farmacéuticos. Además, el dióxido de titanio no es el único semiconductor disponible con la capacidad de crear materiales con características novedosas. Otros semiconductores como los materiales a base de zinc, cobre, plata o platino también deben ser investigados para mejorar la capacidad de los procesos de cambio de fase para la eliminación de los contaminantes emergentes.

5.2. Procesos Biológicos

Johnson y Sumpter (2001) demostraron que los sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales, como pueden ser los fangos activos y los filtros biológicos percoladores, pueden convertir rápidamente los compuestos orgánicos presentes en el agua en biomasa, que posteriormente se separa de la fase acuosa por sedimentación (clarificadores). A pesar de que esto resulta de gran utilidad para tratar una gran diversidad de contaminantes, como se ha comentado anteriormente, lamentablemente no todos los compuestos se descomponen completamente o se convierten en biomasa. Concretamente, en lo que respecta a los contaminantes emergentes, aun incluso adoptando las mejores tecnologías disponibles de tratamientos biológicos, estos solo son capaces de eliminar una parte de la enorme diversidad de compuestos que encontramos entre los contaminantes emergentes, y compuestos tales como esteroides o estrógenos no son tratados correctamente. Así pues, de forma general, las investigaciones sobre diferentes procesos de tratamiento biológico han revelado que con estos solamente pueden eliminarse los contaminantes emergentes fácilmente biodegradables (por ejemplo, cafeína, diclofenaco, trimetoprima), mientras que los de baja biodegradabilidad (por ejemplo, sulpirida, metoprolol, bezafibrate) no son eliminados en absoluto mediante procesos biológicos (Sui et al., 2011).

En la Tabla 9 se muestra una comparación de diferentes ensayos realizados en plantas de tratamiento para determinar la eliminación de diversos contaminantes emergentes por procesos biológicos comunes. En la misma, podemos observar que las eficiencias de eliminación son muy diversas y dependen del contaminante. Por tanto, los resultados recogidos en la Tabla 9 evidencian que, dependiendo del compuesto específico y de las condiciones de tratamiento (por ejemplo, aeróbico o anaeróbico), los valores de eficiencia de eliminación van desde la no eliminación (por ejemplo, en el caso de la carbamazepina o el ácido diatrizoico utilizando fangos activos en condiciones aeróbicas en Alemania (Sipma et al., 2010)) hasta la eliminación casi completa (por ejemplo, 97-100% de eliminación utilizando fangos activos en condiciones aeróbicas y anaeróbicas para la eliminación de naproxeno en Finlandia (Acero et al., 2015)).



Tabla 9. Comparación de procesos biológicos realizados en diferentes plantas de tratamiento.

Condiciones del proceso biológico	Sistema	CEs	Eficiencia de eliminación	Aspectos relevantes	Referencias
Aerobio y anaerobio	Fangos activos	Benzotriazol 5-metilbenzotriazol 5-clorobenzotriazol	36 - 46 61 - 100 52 - 71	EDAR en Australia	(Liu et al., 2011b)
Anaerobio	Fangos activos	Estrona 17 β -Estradiol Estriol 17 β -Etinilestradiol	0 - 36 0 - 8 0 - 1.67 0 - 4.2	EDAR en Paris y en el sur de Francia	(Muller et al., 2010)
Aerobio y anaerobio	Fangos activos	Diclofenaco Bisoprolol Naproxeno	0 - 26 28 - 46 97 - 100	EDAR en Finlandia	(Lahti & Oikari, 2011)
Aerobio	Fangos activos	Ibuprofeno Ketoprofeno	90 92	Aguas residuales de la industria agrícola en Malasia	(Hasan et al., 2016)
Aerobio	Fangos activos	Bezafibrato Carbamazepina Naproxeno Ibuprofeno Diclofenaco Diatrizoato	>90 0 >90 >90 >90 0	EDAR en Alemania	(Tiehm et al., 2011)

Por otra parte, en un estudio llevado a cabo por Urase y Kikuta (2005) sobre la eliminación de productos farmacéuticos, tres estrógenos y dos disruptores endocrinos mediante fangos activos, se informó que el pH del agua es un factor determinante en la concentración de estos contaminantes en entornos acuáticos. Así pues, se informó de que, a pH neutro, los productos farmacéuticos (productos farmacéuticos ácidos como el clofibracida, el ibuprofeno, el diclofenaco, etc.) aparecían como iones y permanecían en la fase acuosa, sin ser eliminados ni absorbidos en el fango activado. Se concluyó entonces que la condición más importante para la eliminación de estos contaminantes en el fango activado era que el pH del agua fuera ácido, para asegurar así que dichas sustancias sean eliminadas del agua por adsorción desde la fase acuosa a la fase de lodo, y no por biodegradación. De manera análoga, según Mastrup y colaboradores (2001), menos del 10% de los estrógenos sintéticos y naturales se eliminan mediante procesos de biodegradación y, a pesar de que se adsorbe una cantidad considerable en el lodo, una gran parte de estos compuestos siguen siendo solubles en el efluente. Además, en el estudio realizado por Johnson y Sumpter (2001) se informó de que el grado de eliminación de los estrógenos esteroides mediante fangos activos era proporcional a su hidrofobia, y la mayor parte de la eliminación producida se debía a la adsorción en la fase sólida rica en materia orgánica, mientras que estos no se biodegradaron con facilidad.



Otros dos factores fundamentales para la eliminación de estrógenos y de contaminantes emergentes en general mediante tratamientos biológicos son el tiempo de retención hidráulica y el tiempo de retención del lodo. Por ejemplo, otros procesos de biodegradación como el caso del filtro percolador (Ternes et al., 1999; Servos et al., 2005), se consideraron incapaces de eliminar los estrógenos debido a sus propiedades de bajo tiempo de retención del lodo y de tiempo de retención hidráulica. De forma similar, Clara y colaboradores (2005) señalaron que se podría lograr una baja concentración de estos compuestos en los efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales si el tiempo de retención de los fangos fuese superior a 10 días (considerando una temperatura de 10°C). Servos y colaboradores (2005) observaron que la eliminación de contaminantes emergentes más elevada se observaba en plantas que tenían tiempos de retención hidráulicos superiores a los 27 días y tiempos de retención de lodos a los 35. Sin embargo, cabe destacar que la modificación de estos parámetros no resulta una tarea sencilla, pues estos también influyen en el tamaño de la planta de tratamiento de agua y otros criterios de diseño.

También se ha demostrado que el sistema de tratamiento biológico es afectado en gran medida por el grado de nitrificación (Servos et al., 2005). Existen indicios de que una mejora de la diversidad biológica y de las condiciones de crecimiento podría favorecer que se produzca la transformación biológica y, por consiguiente, dar lugar a un mayor grado de eliminación de los compuestos (en especial los compuestos orgánicos). En este sentido, Vader y colaboradores (2000) estudiaron el proceso de fangos activos en condiciones nitrificantes y no nitrificantes, y no encontró ninguna degradación del etinilestradiol en un entorno no nitrificante, mientras que en las condiciones de nitrificación se encontró que el etinilestradiol era oxidado a un compuesto más hidrofóbico. Sin embargo, en los tratamientos biológicos el grado de nitrificación puede depender de numerosos factores, como pueden ser el oxígeno, el pH, la temperatura, etc., a fin de asegurar el crecimiento de las bacterias nitrificantes.

5.2.1. Problemática y Perspectivas de Futuro de los Procesos Biológicos

Uno de los inconvenientes más importantes de los tratamientos biológicos convencionales es que muchos de los contaminantes emergentes poseen actividad antibiótica, y su toxicidad para los microorganismos que participan en los procesos biológicos convencionales puede ser significativamente alta. Por consiguiente, la búsqueda de tratamientos biológicos alternativos continúa y han surgido algunos procesos interesantes. Por ejemplo, Yuan y He (2015) propusieron los sistemas bioelectroquímicos como la tecnología de tratamiento de aguas residuales de la próxima generación. En los sistemas bioelectroquímicos la oxidación biológica de los contaminantes orgánicos se produce en el ánodo por medio de bacterias que forman una biopelícula simultáneamente con la transferencia de electrones de los microorganismos a la superficie del electrodo. Los electrones se transfieren entonces a través de un circuito eléctrico externo al cátodo, donde pueden producirse reacciones de reducción.



Otra novedad reciente es la combinación de procesos de cambio de fase, biológicos y electroquímicos. Por ejemplo, Yang y colaboradores (2011) estudiaron la eficiencia de eliminación de algunos contaminantes emergentes en específico mediante la combinación del tratamiento biológico de fangos activos en forma secuencial junto con la microfiltración por membrana. En este caso concreto, se consideró que el proceso de membrana se establecía en primer lugar para la eliminación de partículas, lo que a su vez permitía que posteriormente los microorganismos de los fangos activos eliminasen completamente los contaminantes emergentes del efluente. Otro ejemplo es el de los biorreactores de membrana electroquímica (Wang et al., 2013). Estos son biorreactores de membrana en los que se ha integrado la bioelectrogénesis (generación de electricidad por organismos vivos), y sobre los cuales se ha afirmado que poseen una baja generación de bioincrustaciones, una alta capacidad de eliminación y que incluso pueden reducir el consumo de energía en el tratamiento de las aguas residuales (Ma et al., 2015).

En lo que respecta a las tecnologías de fangos activos convencionales, la gestión de los biosólidos producidos durante la aplicación de las mismas es otro problema muy importante, pues se ha informado de una importante concentración de contaminantes emergentes hidrofóbicos y recalcitrantes (por ejemplo, retardantes de llama, difenilizadores polibromados y agentes antibacterianos) que pueden permanecer en los biosólidos después del tratamiento biológico (Noguera-Oviedo & Aga, 2016). Por tanto, estos materiales de desecho suelen ser una importante fuente de contaminación para el medio ambiente, pues los compuestos acumulados pueden contaminar el suelo y los recursos hídricos después de su eliminación final.

Además, como se ha citado anteriormente, también existe un problema con los metabolitos y productos de transformación. Los procesos de transformación, como la degradación biológica, pueden producir productos de transformación con actividad biológica remanente o incluso con una toxicidad más alta que la de los compuestos parentales (Noguera-Oviedo & Aga, 2016). Por tanto, la liberación de estos subproductos al medio ambiente después de los procesos de tratamiento es una preocupación importante y el seguimiento de la toxicidad de los restos de la actividad biológica del efluente después del tratamiento debe ser tan importante como el análisis de los compuestos parentales.

5.3. Procesos de Oxidación Avanzada

En estos últimos años ha aumentado el interés por los procesos de oxidación avanzada (POA) debido a su capacidad de eliminación de contaminantes en comparación con los procesos convencionales de tratamiento de aguas. Se ha demostrado que los POA son tecnologías capaces de degradar los contaminantes emergentes (Stasinakis, 2008; Sichel et al., 2011; O'Shea & Dionysiou, 2012). En este proceso, los compuestos orgánicos se oxidan completamente en dióxido de carbono (CO_2), agua (H_2O) y ácidos minerales (Metcalf & Eddy, 2014). Para ello, se forman oxidantes conocidos como radicales hidroxilos libres ($-\text{OH}$), que reaccionan fácilmente con los compuestos orgánicos debido al electrón no apareado. Así pues, los POA producen grandes cantidades



de radicales hidroxilo, lo que mejora la degradación de los compuestos orgánicos difíciles. Además, en este tipo de procesos los contaminantes son degradados o descompuestos y, teóricamente, no se generan productos resultantes que deban ser eliminados después del tratamiento. De esto se deduce que los costos operacionales se reducen debido a que no existe ninguna corriente secundaria de desechos, como sí ocurre cuando se utilizan otros procesos, como las tecnologías de adsorción o los procesos de fangos activos (Metcalf & Eddy, 2014).

Los agentes oxidantes más comúnmente utilizados en los POA son el ozono (O_3), los rayos ultravioleta (UV) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Estas tecnologías son ya bastante conocidas en la actualidad y están más desarrolladas, mientras que existen otras más novedosas, como la fotocatalisis de dióxido de titanio (TiO_2) y la reacción Fenton. Se ha demostrado que, de forma individual, los citados agentes oxidantes degradan los contaminantes emergentes con una gran eficacia, pero se puede lograr una mayor eliminación mediante procesos que combinan múltiples agentes oxidantes, como pueden ser los casos: H_2O_2/O_3 , O_3/UV , y H_2O_2/UV (Metcalf & Eddy, 2014).

5.3.1. Ozonización (O_3)

Debido a su capacidad de causar lisis celular en las bacterias, el ozono (O_3) ha sido utilizado muy frecuentemente como desinfectante. (Huber et al., 2003) estimaron que la ozonización es capaz de lograr la eliminación de hasta el 90% de los contaminantes emergentes por aquel entonces, y se trata del método de oxidación más utilizado hoy en día (Esplugas et al., 2007). Además, el ozono presenta un efecto positivo como es el aumento de las concentraciones de oxígeno disuelto en los efluentes, lo que puede facilitar el cumplimiento de las normativas sobre el oxígeno disuelto (Metcalf & Eddy, 2014).

Sin embargo, el ozono también presenta una serie de inconvenientes. Por ejemplo, es potencialmente peligroso porque es un gas comprimido, y si las concentraciones de ozono superan el 23% puede ser explosivo (Davis, 2010). Además, se trata de un oxidante, altamente tóxico, y puede producir subproductos cancerígenos. Entre los subproductos conocidos se encuentran los aldehídos, como el formaldehído, el acetaldehído, el glioxal, el metil glioxal y el bromato. Por otra parte, la producción de ozono debe tener lugar in situ porque no puede almacenarse, y esto puede tener un efecto significativo en los costos operacionales (Reynolds & Richards, 1995).

5.3.2. Luz Ultravioleta (UV)

La luz ultravioleta se ha utilizado con fines de desinfección desde hace muchos años, pero su aplicación como POA es algo más reciente, y se debe a que son capaces de provocar el proceso conocido como fotólisis (Reynolds & Richards, 1995). La fotólisis degrada los contaminantes mediante la exposición a la luz y la absorción de fotones (Metcalf & Eddy, 2014). Esta absorción de fotones hace que los electrones externos de un compuesto se vuelvan inestables, y, por lo tanto, se vuelven reactivos o se dividen. Las lámparas UV son comúnmente utilizadas como fuente de luz en este proceso, pero se ha informado de que



incluso el sol también es una fuente viable. Respecto a las lámparas UV, se han realizado experimentos para determinar las ventajas y desventajas de las bombillas sumergidas en comparación con las bombillas de techo, y se ha llegado a la conclusión de que las bombillas sumergidas producen mejores efectos (Reynolds & Richards, 1995). Además, se pueden utilizar lámparas de baja o media presión, siendo estas últimas las que requieren un número menor de lámparas debido a que su intensidad es mayor en comparación con las lámparas de baja presión (Davis, 2010).

Las lámparas UV deben ser reemplazadas periódicamente, además de que se requiere el mantenimiento de las mismas debido a la suciedad de los casquillos que se acumula en las lámparas UV, lo que deriva en altos costos de mantenimiento. Otro inconveniente de las lámparas UV es que suelen tener un mayor requerimiento de energía que otros procesos. Por otra parte, es importante destacar que la absorción de la luz UV se reduce si hay una gran cantidad de compuestos presentes, como el hierro y el nitrato (National Water Research Institute, 2000).

5.3.3. Fotocatálisis (TiO_2)

La fotocatálisis degrada una amplia variedad de contaminantes mediante la formación de radicales hidroxilo libres en presencia de un semiconductor de óxido metálico y una fuente de luz (Haroune et al., 2014). Se ha comprobado que el dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los más eficaces y puede ser utilizado como una mezcla o como catalizador inmovilizado (Belgiorno et al., 2007). Además, se ha comprobado que la fotocatálisis no sólo degrada los contaminantes, sino también los derivados que se producen durante la mayoría de los tratamientos (Haroune et al., 2014). En algunos estudios se ha informado de que las eficiencias de eliminación de los contaminantes emergentes han sido superiores al 98% (Esplugas et al., 2007).

En lo que respecta a las desventajas, como se trata de un método relativamente nuevo, todavía existen incertidumbres en cuanto a las mismas. Si bien, ya se ha informado de que existen ciertos inconvenientes como el ensuciamiento del catalizador de TiO_2 , o que es necesario el mantenimiento durante la recuperación de la mezcla de TiO_2 , en su caso (Metcalf & Eddy, 2014). Además, también es sabido que tanto una dosis demasiado pequeña como una sobredosis de la carga de fotocatalizadores pueden conducir a una lenta degradación (Giraldo et al., 2015; Ganzenko et al., 2015). En cualquier caso, las posibles complicaciones derivadas del uso de este método deben seguir siendo estudiadas mediante la instalación de plantas piloto y la realización de estudios a gran escala.

5.3.4. El Proceso Fenton

Durante la reacción Fenton los radicales hidroxilo son formados a través de la reacción entre el hierro ferroso (Fe^{2+}) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (Lloyd et al., 1997). Se ha informado de que la reacción Fenton es capaz de eliminar compuestos, como el ácido clorhídrico y los agentes de contraste de rayos X, que no se eliminan por métodos más comunes, como la ozonización (Esplugas et al., 2007).



Sin embargo, las condiciones para que la reacción Fenton se lleve a cabo de manera eficiente son algo restrictivas, pues se requieren condiciones de bajo pH para que la reacción Fenton tenga éxito, siendo los niveles óptimos de pH entre 2 y 4 (Shemer et al., 2006; Metcalf & Eddy, 2014). Así pues, si el pH es demasiado bajo, la eliminación por medio de los radicales hidroxilo puede aumentar, pero si el pH es demasiado alto, el potencial de oxidación y las tasas de degradación disminuyen (Shemer et al., 2006).

5.3.5. H_2O_2/O_3

Como hemos visto, el éxito individual del H_2O_2 y el O_3 puede ser limitado, pero, si estos compuestos se fusionan en una sola técnica, la eficiencia puede aumentar significativamente (National Water Research Institute, 2000). Por ejemplo, la combinación de estos dos procesos puede ser ventajosa si se pretenden tratar determinados compuestos que no son completamente degradados al no absorber bien los rayos ultravioleta (Metcalf & Eddy, 2014). Además, la combinación del H_2O_2 y el O_3 tiene una ventaja sobre los procesos UV, debido a la ausencia de equipo y, por tanto, de mantenimiento asociado al mismo, lo que reduciría también los costos y las necesidades energéticas.

Sin embargo, puede ser difícil mantener las condiciones de funcionamiento adecuadas, incluyendo la dosificación de los químicos y el nivel de pH (Metcalf & Eddy, 2014). Un exceso de O_3 o de H_2O_2 puede producir subproductos no deseados, como el bromato, o incluso la extinción de radicales de hidroxilo. Concretamente, la dosis de ozono es una preocupación particular porque la dosis real requerida es siempre mayor que la estimada mediante estequiometría. Por su parte, el H_2O_2 residual también puede perturbar el buen funcionamiento y la reacción de radicales de hidroxilo. Además, dado que la eliminación del exceso de H_2O_2 es necesaria, esto supone nuevos costos de operación y mantenimiento.

5.3.6. O_3/UV

Otra combinación viable de procesos es el O_3 con UV. La fotólisis del ozono produce primero H_2O_2 , el cual puede entonces reaccionar con el O_3 para producir radicales de hidroxilo para su uso en la degradación de contaminantes. Los múltiples mecanismos contribuyen simultáneamente a la eficacia de este proceso porque hay oportunidades de degradación no sólo mediante la producción y la reacción con radicales hidroxilo, sino también mediante la ozonización y la fotólisis (Metcalf & Eddy, 2014).

Se ha informado de que, de forma general, la combinación de O_3 y UV produce mayores cantidades de radicales hidroxilo que combinar H_2O_2 con UV. Sin embargo, este hecho depende en gran medida del tipo de lámparas UV utilizadas, por lo que los resultados obtenidos en los estudios realizados podrían diferir también por este motivo (National Water Research Institute, 2000). Por otra parte, el proceso O_3/UV comparte las mismas desventajas que los procesos de ozonización y los UV por separado, lo cual incluye la necesidad de destruir el ozono y la posible contaminación de las lámparas UV (Metcalf & Eddy, 2014). Además, como se ha explicado, el proceso O_3/UV genera H_2O_2 , pero esto puede



que no resulte tan factible como simplemente introducir H_2O_2 (aunque ya se ha mencionado que esto depende también en gran medida de las lámparas UV que se empleen).

5.3.7. H_2O_2 /UV

Los radicales hidroxilo también pueden ser producidos a través de la fotólisis del H_2O_2 . Sin embargo, podrían ser necesarias elevadas dosis tanto de UV como de H_2O_2 , y, por consiguiente, posteriormente altas cantidades de H_2O_2 pueden estar presente en el efluente, lo cual puede impedir que se produzca la desinfección y, por tanto, debe ser eliminado. A pesar de este hecho, otras fuentes afirman que se ha descubierto que las elevadas concentraciones de H_2O_2 pueden ser utilizadas para degradar contaminantes que no pudieron ser degradados solamente por el tratamiento UV (Linden et al., 2005). Una vez más, como ya se ha mencionado, los procesos relacionados con el uso de lámparas UV están sujetos a la incrustación y a un mayor consumo energético. Sin embargo, que no se emplee O_3 también puede considerarse una ventaja porque no existe una producción potencial de bromato (National Water Research Institute, 2000).

5.3.8. Perspectivas de futuro

Como se ha visto en este apartado, en lo que respecta a los POA, acoplar diferentes procesos de este tipo para actúen conjuntamente y se mejore así la eficiencia de la eliminación resulta ser algo bastante prometedor. Sin embargo, estos métodos fueron sugeridos ya hace varios años y la aplicación de dichos procesos de tratamiento acoplados secuencialmente para eliminar los contaminantes emergentes del agua apenas se ha intentado y aun hoy día existe cierta incertidumbre sobre los conocimientos de los mismos y resulta necesario impulsar la implementación de los mismos y seguir investigando.

Por otro lado, la importancia de los nanomateriales está ganando aún más relevancia en los últimos años y, actualmente, debido a sus propiedades, son tendencia en las principales investigaciones para el tratamiento de aguas residuales. Así pues, los nanomateriales han sido aplicados tanto en POA individuales (como fotocátalisis), como en híbridos (como la ozonización fotocatalítica), y los resultados obtenidos han sido sobresalientes en lo que respecta a la degradación de compuestos aromáticos, farmacéuticos, pesticidas o tintes (Khalaj et al., 2018; Bethi et al., 2016). Esto es debido a que, durante el proceso de activación, la generación de radicales hidroxilo que degradan los compuestos orgánicos es mayor.

Desde hace décadas, muchas investigaciones sobre los POA habían estado basadas en el empleo de catalizadores de tamaño micro para conseguir la degradación de compuestos orgánicos, pero no ha sido hasta hace unos pocos años cuando se ha comenzado a investigar sobre los nanomateriales y nanofotocatalizadores para los POA en tratamiento de aguas residuales. En este sentido, una de las vías de investigación más interesantes a desarrollar es la búsqueda de nuevos procesos sintéticos "más verdes" para la producción de nanomateriales. Los procesos químicos convencionales utilizados para la generación de materiales de tamaño nanométrico tienen importantes



inconvenientes, como la formación defectuosa de la superficie, la baja tasa de producción, el alto costo y los elevados requisitos de energía (Herlekar et al., 2014). Los procedimientos de síntesis química utilizan productos químicos tóxicos, generan subproductos peligrosos y potencialmente liberan precursores químicos al medio ambiente (Cao et al., 2015). La búsqueda de procedimientos "más verdes" para generar procesos no tóxicos y respetuosos con el medio ambiente para sintetizar nanopartículas es necesaria para evitar impactos ambientales perjudiciales. El uso de protocolos sintéticos con mediación biológica para generar nanopartículas ha aumentado en los últimos años. Esos protocolos tienen importantes ventajas, como: ser ecológicos y no utilizar productos químicos tóxicos; tener un costo menor; y poder producir nanopartículas de tamaño relativamente pequeño (Herlekar et al., 2014). Para sintetizar las nanopartículas se han utilizado varios recursos biológicos diferentes, incluidos microorganismos (bacterias, hongos, levaduras, algas y virus) y extractos de plantas (Genuino et al., 2013; Harshiny et al., 2015). No obstante, a día de hoy no hay estudios disponibles sobre la aplicación de nanomateriales bio-sintetizados para la generación de POA que permitan degradación de los contaminantes emergentes, por lo que se trata de un área de investigación completamente nueva.

6. Conclusiones

En la revisión realizada en este Trabajo de Fin de Máster se ha podido comprobar que los contaminantes emergentes están ampliamente presentes y distribuidos en el medio acuático. Entre estos se incluyen diferentes grupos de contaminantes como los fármacos, los productos de cuidado personal, los aditivos industriales, los pesticidas, los nanomateriales, los retardadores de llama y los surfactantes, así como sus metabolitos y hormonas. Los efectos tóxicos de estos grupos de contaminantes en la fauna acuática y las correspondientes consecuencias adversas sobre los seres humanos han sido evidenciados en numerosos estudios. Por consiguiente, la aparición de contaminantes emergentes en las aguas receptoras no debe ser ignorada y es necesario llevar un control continuo sobre los mismos. En este sentido, la aplicación de técnicas de análisis avanzadas como la LC-MS y la GC-MS, o nuevas técnicas derivadas de las mismas, al análisis ambiental ha permitido determinar una variedad de estos compuestos mucho más amplia y, consecuentemente, ha permitido una evaluación mucho más completa de dichos contaminantes ambientales.

Así pues, el impacto de los contaminantes emergentes en el medio ambiente y la salud humana ha instado a la eliminación de estos compuestos, no sólo en el agua potable, sino también en el proceso de tratamiento de aguas residuales para evitar su liberación a las aguas receptoras. Sin embargo, muchos de estos compuestos no se eliminan eficazmente en las plantas de tratamiento de aguas residuales y las concentraciones residuales están llegando a las aguas superficiales y subterráneas. Por tanto, resulta necesario implementar tratamientos mejorados y llevar un control estricto del proceso de tratamiento para que la eliminación de esos microcontaminantes sea lo más elevada posible.



En este contexto, y como se ha destacado sobre todo en el apartado 5 del presente trabajo, en los últimos años se han llevado a cabo importantes investigaciones para el desarrollo de tecnologías para la eliminación de los contaminantes emergentes en el agua. De forma general, las opciones tecnológicas para eliminar contaminantes emergentes se dividen en tres grupos: tecnologías de cambio de fase (como la adsorción mediante carbón activado o la tecnología de membranas), procesos biológicos (como el tratamiento por fangos activos) y procesos de oxidación avanzada (como la ozonización, empleo de luz ultravioleta o la fotocatalisis). Estas tecnologías han sido analizadas y queda claro que cada opción tiene sus propias limitaciones y beneficios en la eliminación de contaminantes emergentes, pero todas han demostrado tener potencial como tecnologías de eliminación. Sin embargo, todavía existen importantes lagunas en los conocimientos de estas técnicas, lo que pone de relieve el desafío permanente de garantizar la seguridad del agua reutilizada para el consumo humano.

Las principales conclusiones que se pueden extraer de la revisión realizada acerca de estas tecnologías de tratamiento son las siguientes:

- Es bastante probable que la degradación de los contaminantes emergentes mediante una única tecnología de tratamiento no sea la mejor solución para eliminar los contaminantes emergentes en el agua. Es, por tanto, necesario investigar el uso de sistemas acoplados que puedan subsanar las deficiencias de una sola tecnología para la eliminación de estos complejos contaminantes que están presentes en el medio acuático.
- Los procesos de cambio de fase resultan efectivos para el tratamiento de aguas residuales, pero no lo son del todo cuando se da el caso de bajas concentraciones de contaminantes emergentes en el agua. Además, estos procesos no proporcionan una solución permanente al problema, ya que se genera una fase concentrada después de su aplicación que debe ser gestionada de forma adecuada posteriormente. Por ello, una aplicación útil de estos procesos puede ser que se utilicen para el pretratamiento, consiguiendo la concentración, y acoplarse secuencialmente con otro u otros tratamientos que sean capaces de degradar los contaminantes emergentes en la fase acuosa.
- En los estudios que se han realizado sobre los procesos biológicos para la eliminación de contaminantes emergentes no se identifican cuáles son los microorganismos implicados en la degradación de los contaminantes emergentes, sino que simplemente informan de la capacidad de los fangos activos para eliminar los contaminantes. Además, aunque este tipo de procesos se han presentado como un tratamiento eficaz para determinados contaminantes emergentes, los estudios realizados sobre los mismos no incluyen un desarrollo experimental, sino que han sido simplemente analizados en las propias EDARs. Estos factores han dado lugar a un número considerable de preguntas sobre los procesos



fundamentales que ocurren dentro de este sistema que aún no han sido respondidas.

- A pesar de que los procesos de oxidación avanzada se presentan como los tipos de tratamiento más eficientes para la conseguir degradar los contaminantes emergentes en el agua, estos han sido estudiados casi exclusivamente en laboratorio, y existe una importante laguna de conocimientos en relación con su desarrollo industrial, acerca de lo cual solo se han realizado un número limitado de estudios.



7. Bibliografía

Acero, J. L., Benitez, F. J., Real, F.J., Rodriguez, E. (2015). Elimination of selected emerging contaminants by the combination of membrane filtration and chemical oxidation processes, *Water. Air. Soil Pollut.* 226.

Acero, J. L., Benitez, F. J., Teva, F., & Leal, A. I. (2010). Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration. *Chemical Engineering Journal*, 163(3), 264-272.

Al-Othman, Z. A., Ali, R., & Naushad, M. (2012). Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chemical engineering journal*, 184, 238-247.

Arthur, C. L., & Pawliszyn, J. (1990). Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical chemistry*, 62(19), 2145-2148.

Augusto, F., Hantao, L. W., Mogollón, N. G., & Braga, S. C. (2013). New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 43, 14-23.

Aydin, E., & Talinli, I. (2013). Analysis, occurrence and fate of commonly used pharmaceuticals and hormones in the Buyukcekmece Watershed, Turkey. *Chemosphere*, 90(6), 2004-2012.

Baccar, R., Sarrà, M., Bouzid, J., Feki, M., & Blánquez, P. (2012). Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical engineering journal*, 211, 310-317.

Bao, L. J., Wei, Y. L., Yao, Y., Ruan, Q. Q., & Zeng, E. Y. (2015). Global trends of research on emerging contaminants in the environment and humans: a literature assimilation. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(3), 1635-1643.

Barceló, D. & Petrovic, M. (2008). *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste*, Springer, Berlin, 284 p.

Barceló, D. (2003). Emerging pollutants in water analysis. *TrAC. Trends in analytical chemistry (Regular ed.)*, 22(10).

Barceló, D. & Petrovic, M. (2007). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environment: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 387, p. 1141-1142.

Becerril Bravo, J. E. (2009). Contaminantes emergentes en el agua [Internet]. *Revista Digital Universitaria*.

Belgiorno, V., Rizzo, L., Fatta, D., Della Rocca, C., Lofrano, G., Nikolaou, A., ... & Meric, S. (2007). Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse. *Desalination*, 215(1-3), 166-176.

Bester, K. (2009). Analysis of musk fragrances in environmental samples. *Journal of chromatography A*, 1216(3), 470-480.

Bethi, B., Sonawane, S. H., Bhanvase, B. A., & Gumfekar, S. P. (2016). Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: a review. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 109, 178-189.

Birnbaum, L. S., & Staskal, D. F. (2004). Brominated flame retardants: cause for concern?. *Environmental health perspectives*, 112(1), 9-17.

Briggs, S. A. (1992). *Basic guide to pesticides: their characteristics and hazards*. Taylor & Francis. Bueno, M. M., Gomez, M. J., Herrera, S., Hernando, M. D., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. R. (2012). Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in



five sewage treatment plants of Spain: two years pilot survey monitoring. *Environmental Pollution*, 164, 267-273.

Cabrita, I., Ruiz, B., Mestre, A. S., Fonseca, I. M., Carvalho, A. P., & Ania, C. O. (2010). Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues. *Chemical Engineering Journal*, 163(3), 249-255.

Cadogan, D. F., and Howick, C. J. (2010). Plasticizers: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH.

Carabineiro, S. A. C., Thavorn-Amornsri, T., Pereira, M. F. R., & Figueiredo, J. L. (2011). Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials. *Water research*, 45(15), 4583-4591.

Carson, R. (1962). *Silent Spring*. Boston: Houghton Mifflin.

Chen, H., Luo, H., Lan, Y., Dong, T., Hu, B., & Wang, Y. (2011). Removal of tetracycline from aqueous solutions using polyvinylpyrrolidone (PVP-K30) modified nanoscale zero valent iron. *Journal of hazardous materials*, 192(1), 44-53.

Chen, W. R., & Huang, C. H. (2010). Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide. *Chemosphere*, 79(8), 779-785.

Cho, H. H., Huang, H., & Schwab, K. (2011). Effects of solution chemistry on the adsorption of ibuprofen and triclosan onto carbon nanotubes. *Langmuir*, 27(21), 12960-12967.

Chu, X., Shan, G., Chang, C., Fu, Y., Yue, L., & Zhu, L. (2016). Effective degradation of tetracycline by mesoporous Bi₂WO₆ under visible light irradiation. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 10(2), 211-218.

Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., & Kroiss, H. (2005). Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water research*, 39(19), 4797-4807.

Clarke, B. O., & Smith, S. R. (2011). Review of 'emerging' organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. *Environment international*, 37(1), 226-247.

Colborn, T., Dumanoski, D., & Myers, J. P. (1996). *Our Stolen Future: Are We Threatening Our Fertility, Intelligence and Survival?--a Scientific Detective Story*.

Corcellas, C., Feo, M. L., Torres, J. P., Malm, O., Ocampo-Duque, W., Eljarrat, E., & Barceló, D. (2012). Pyrethroids in human breast milk: occurrence and nursing daily intake estimation. *Environment international*, 47, 17-22.

Cunha, S. C., & Fernandes, J. O. (2018). Extraction techniques with deep eutectic solvents. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 105, 225-239.

Dai, C. M., Geissen, S. U., Zhang, Y. L., Zhang, Y. J., & Zhou, X. F. (2011). Selective removal of diclofenac from contaminated water using molecularly imprinted polymer microspheres. *Environmental pollution*, 159(6), 1660-1666.

Dai, C. M., Geissen, S. U., Zhang, Y. L., Zhang, Y. J., & Zhou, X. F. (2010). Performance evaluation and application of molecularly imprinted polymer for separation of carbamazepine in aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, 184(1-3), 156-163.

Damstra, T., Barlow, S., Bergman, A., Kavlock, R., & Van Der Kraak, G. (2002). Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors. *Geneva: World Health Organization*, 11-32.



Davis, M.L. (2010). *Water and wastewater engineering: design principles and practice*. McGraw-Hill Education, New York.

Decisión de Ejecución (UE) 2015/495 de la Comisión, de 20 de marzo de 2015, por la que se establece una lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas, de conformidad con la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo

Decisión de Ejecución (UE) 2018/840 de la Comisión, de 5 de junio de 2018, por la que se establece una lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas, de conformidad con la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, y se deroga la Decisión de Ejecución (UE) 2015/495 de la Comisión

Decisión nº 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de noviembre de 2001, por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.

Díaz-Álvarez, M., Barahona, F., Turiel, E., & Martín-Esteban, A. (2014). Supported liquid membrane-protected molecularly imprinted beads for micro-solid phase extraction of sulfonamides in environmental waters. *Journal of Chromatography A*, 1357, 158-164.

Díaz-Álvarez, M., Smith, S. P., Spivak, D. A., & Martín-Esteban, A. (2016). Preparation of molecularly imprinted polymeric fibers using a single bifunctional monomer for the solid-phase microextraction of parabens from environmental solid samples. *Journal of separation science*, 39(3), 552-558.

Díaz-Alvarez, M., Turiel, E., & Martín-Esteban, A. (2009). Selective sample preparation for the analysis of (fluoro) quinolones in baby food: Molecularly imprinted polymers versus anion-exchange resins. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 393(3), 899-905.

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.

Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.

Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo Y del Consejo de 12 de agosto de 2013 por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas.

Dragan, E. S. (Ed.). (2014). *Advanced separations by specialized sorbents* (Vol. 108). CRC Press.

ECHA. European Chemicals Agency. Comprensión de REACH. Recuperado de: <https://echa.europa.eu/es/regulations/reach/understanding-reach>, (Acceso: octubre 2020)

El-Shafey, E. S. I., Al-Lawati, H., & Al-Sumri, A. S. (2012). Ciprofloxacin adsorption from aqueous solution onto chemically prepared carbon from date palm leaflets. *Journal of Environmental Sciences*, 24(9), 1579-1586.

EMA. (2006). Committee for medicinal products for human use (CHMP): Guideline on the environmental risk assessment of medicinal products for human use. European Medicines Agency

EMA. (2013). Environmental risk-assessment of medicines. European Medicines Agency.

EPA. United States Environmental Protection Agency. (2017). *Contaminant Candidate List (CCL) and Regulatory Determination*. Recuperado de: <http://www.epa.gov/ccl/chemical-contaminants-ccl-4>.



EPA. United States Environmental Protection Agency. (2020) *Contaminants of Emerging Concern including Pharmaceuticals and Personal Care Products*. Recuperado de: <http://water.epa.gov/scitech/cec/Environmental>.

Esplugas, S., Bila, D. M., Krause, L. G. T., & Dezotti, M. (2007). Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of hazardous materials*, 149(3), 631-642.

FAO (2017). *The future of food and agriculture – Trends and challenges*. Recuperado de <http://www.fao.org/3/a-i6583e.pdf>

Farré, M., Kantiani, L., Petrovic, M., Pérez, S., & Barceló, D. (2012). Achievements and future trends in the analysis of emerging organic contaminants in environmental samples by mass spectrometry and bioanalytical techniques. *Journal of chromatography A*, 1259, 86-99.

Fent, K., Weston, A. A., & Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic toxicology*, 76(2), 122-159.

Figoli, A., Cassano, A., Criscuoli, A., Mozumder, M. S. I., Uddin, M. T., Islam, M. A., & Drioli, E. (2010). Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration. *Water research*, 44(1), 97-104.

Figueiredo, L., Erny, G. L., Santos, L., & Alves, A. (2016). Applications of molecularly imprinted polymers to the analysis and removal of personal care products: a review. *Talanta*, 146, 754-765.

Fischer, K., Grimm, M., Meyers, J., Dietrich, C., Gläser, R., Schulze, A. (2015). Photoactive microfiltration membranes via directed synthesis of TiO₂ nanoparticles on the polymer surface for removal of drugs from water, *J. Memb. Sci.* 478, 49–57.

Fontanals, N., i Recasens, R. M. M., & i Ballarin, F. B. (2010). Overview of the novel sorbents available in solid-phase extraction to improve the capacity and selectivity of analytical determinations. *Contributions to science*, 199-213.

Fumes, B. H., Silva, M. R., Andrade, F. N., Nazario, C. E. D., & Lanças, F. M. (2015). Recent advances and future trends in new materials for sample preparation. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 71, 9-25.

Furey, A., Moriarty, M., Bane, V., Kinsella, B., & Lehane, M. (2013). Ion suppression; a critical review on causes, evaluation, prevention and applications. *Talanta*, 115, 104-122.

Ganzenko, O., Oturan, N., Huguenot, D., Van Hullebusch, E. D., Esposito, G., & Oturan, M. A. (2015). Removal of psychoactive pharmaceutical caffeine from water by electro-Fenton process using BDD anode: Effects of operating parameters on removal efficiency. *Separation and Purification Technology*, 156, 987-995.

Gao, W., Liang, H., Ma, J., Han, M., Chen, Z. L., Han, Z. S., & Li, G. B. (2011). Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review. *Desalination*, 272(1-3), 1-8.

Gao, Y., Li, Y., Zhang, L., Huang, H., Hu, J., Shah, S.M., Su, X. (2012). Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide, *J. Colloid Interface Sci.* 368, 540–546.

Garrison, A. W., Pope, J. D., and Allen, F. R., (1976) GC/MS analysis of organic compounds in domestic wastewater, Michigan, USA, Ann Arbor Science, p. 517-566.

Genç, N., & Dogan, E. C. (2015). Adsorption kinetics of the antibiotic ciprofloxacin on bentonite, activated carbon, zeolite, and pumice. *Desalination and Water Treatment*, 53(3), 785-793.



Genuino, H. C., Mazrui, N., Seraji, M. S., Luo, Z., & Hoag, G. E. (2013). Green synthesis of iron nanomaterials for oxidative catalysis of organic environmental pollutants. *New and future developments in catalysis*, 41-61.

Goldstein, M., Shenker, M., & Chefetz, B. (2014). Insights into the uptake processes of wastewater-borne pharmaceuticals by vegetables. *Environmental science & technology*, 48(10), 5593-5600.

Gomes, R. L., & Lester, J. N. (2003). Endocrine disruptors in receiving waters. *Endocrine Disruptors in Wastewater and Sludge Treatment*, 177-218.

González-Mariño, I., Quintana, J. B., Rodríguez, I., & Cela, R. (2010). Determination of drugs of abuse in water by solid-phase extraction, derivatisation and gas chromatography–ion trap–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1217(11), 1748-1760.

González-Mariño, I., Quintana, J. B., Rodríguez, I., González-Díez, M., & Cela, R. (2012). Screening and selective quantification of illicit drugs in wastewater by mixed-mode solid-phase extraction and quadrupole-time-of-flight liquid chromatography–mass spectrometry. *Analytical chemistry*, 84(3), 1708-1717.

Grujić, S., Vasiljević, T., & Laušević, M. (2009). Determination of multiple pharmaceutical classes in surface and ground waters by liquid chromatography–ion trap–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216(25), 4989-5000.

Guillette Jr, L. J., Gross, T. S., Masson, G. R., Matter, J. M., Percival, H. F., & Woodward, A. R. (1994). Developmental abnormalities of the gonad and abnormal sex hormone concentrations in juvenile alligators from contaminated and control lakes in Florida. *Environmental health perspectives*, 102(8), 680-688.

Guzmán, K. A. D., Taylor, M. R., & Banfield, J. F. (2006). Environmental risks of nanotechnology: National nanotechnology initiative funding, 2000– 2004.

Guzzella, L., Poma, G., De Paolis, A., Roscioli, C., & Viviano, G. (2011). Organic persistent toxic substances in soils, waters and sediments along an altitudinal gradient at Mt. Sagarmatha, Himalayas, Nepal. *Environmental Pollution*, 159(10), 2552-2564.

Haroune, L., Salaun, M., Ménard, A., Legault, C. Y., & Bellenger, J. P. (2014). Photocatalytic degradation of carbamazepine and three derivatives using TiO₂ and ZnO: Effect of pH, ionic strength, and natural organic matter. *Science of the total environment*, 475, 16-22.

Harshiny, M., Iswarya, C. N., & Matheswaran, M. (2015). Biogenic synthesis of iron nanoparticles using *Amaranthus dubius* leaf extract as a reducing agent. *Powder technology*, 286, 744-749.

Hasan, H. A., Abdullah, S. R. S., Al-Attabi, A. W. N., Nash, D. A. H., Anuar, N., Rahman, N. A., & Titah, H. S. (2016). Removal of ibuprofen, ketoprofen, COD and nitrogen compounds from pharmaceutical wastewater using aerobic suspension-sequencing batch reactor (ASSBR). *Separation and Purification Technology*, 157, 215-221.

Henry, M., Beguin, M., Requier, F., Rollin, O., Odoux, J. F., Aupinel, P., ... & Decourtye, A. (2012). A common pesticide decreases foraging success and survival in honey bees. *Science*, 336(6079), 348-350.

Heo, J., Flora, J. R., Her, N., Park, Y. G., Cho, J., Son, A., & Yoon, Y. (2012). Removal of bisphenol A and 17 β -estradiol in single walled carbon nanotubes–ultrafiltration (SWNTs–UF) membrane systems. *Separation and Purification Technology*, 90, 39-52.

Herlekar, M., Barve, S., & Kumar, R. (2014). Plant-mediated green synthesis of iron nanoparticles. *Journal of Nanoparticles*, 2014.



Hignite, C., & Azarnoff, D. L. (1977). Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sciences*, 20(2), 337-341.

Homem, V., & Santos, L. (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. *Journal of environmental management*, 92(10), 2304-2347.

Huang, L., Wang, M., Shi, C., Huang, J., & Zhang, B. (2014). Adsorption of tetracycline and ciprofloxacin on activated carbon prepared from lignin with H₃PO₄ activation. *Desalin. Water Treat.* 52, 2678–2687.

Huber, M. M., Canonica, S., Park, G. Y., & Von Gunten, U. (2003). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environmental science & technology*, 37(5), 1016-1024.

Huerta, B., Rodriguez-Mozaz, S., Nannou, C., Nakis, L., Ruhí, A., Acuña, V., ... & Barcelo, D. (2016). Determination of a broad spectrum of pharmaceuticals and endocrine disruptors in biofilm from a waste water treatment plant-impacted river. *Science of the Total Environment*, 540, 241-249.

Hummel, D., Löffler, D., Fink, G., & Ternes, T. A. (2006). Simultaneous determination of psychoactive drugs and their metabolites in aqueous matrices by liquid chromatography mass spectrometry. *Environmental science & technology*, 40(23), 7321-7328.

Jeong, C. Y., Wang, J. J., Dodla, S. K., Eberhardt, T. L., & Groom, L. (2012). Effect of biochar amendment on tylosin adsorption–desorption and transport in two different soils. *Journal of environmental quality*, 41(4), 1185-1192.

Ji, L., Chen, W., Bi, J., Zheng, S., Xu, Z., Zhu, D., & Alvarez, P. J. (2010). Adsorption of tetracycline on single-walled and multi-walled carbon nanotubes as affected by aqueous solution chemistry. *Environmental toxicology and chemistry*, 29(12), 2713-2719.

Joffe, M. (2001). Are problems with male reproductive health caused by endocrine disruption?. *Occupational and environmental medicine*, 58(4), 281-281.

Johnson, A. C., & Sumpter, J. P. (2001). Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. *Environmental science & technology*, 35(24), 4697-4703.

Kashutina, M. V., Ioffe, S. L., & Tartakovskii, V. A. (1975). Silylation of organic compounds. *Russian Chemical Reviews*, 44(9), 733.

Khalaj, M., Kamali, M., Khodaparast, Z., & Jahanshahi, A. (2018). Copper-based nanomaterials for environmental decontamination—an overview on technical and toxicological aspects. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 813-824.

Kim, K. Y., Lai, F. Y., Kim, H. Y., Thai, P. K., Mueller, J. F., & Oh, J. E. (2015). The first application of wastewater-based drug epidemiology in five South Korean cities. *Science of the Total Environment*, 524, 440-446.

Knapp, D. R. (1979). *Handbook of analytical derivatization reactions*. John Wiley & Sons.

Kokotou, M. G., Asimakopoulos, A. G., & Thomaidis, N. S. (2012). Artificial sweeteners as emerging pollutants in the environment: analytical methodologies and environmental impact. *Analytical Methods*, 4(10), 3057-3070.

Kolpin, D. W. (2006). Contribuciones urbanas de glifosato y AMPA a sustancias degradadas corrientes en los Estados Unidos. *Sci Total de Medio Ambiente*, 354, 191-197.

Kümmerer, K. (2011), *Emerging Contaminants*, Elsevier, Oxford, 69 p.



- Lahti, M., & Oikari, A. (2011). Microbial transformation of pharmaceuticals naproxen, bisoprolol, and diclofenac in aerobic and anaerobic environments. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 61(2), 202-210.
- Lara, I. V., Zanella, I., & Fagan, S. B. (2014). Functionalization of carbon nanotube by carboxyl group under radial deformation. *Chemical Physics*, 428, 117-120.
- Lee, K. P., Arnot, T. C., & Mattia, D. (2011). A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—development to date and future potential. *Journal of Membrane Science*, 370(1-2), 1-22.
- Lidén, A., & Persson, K. M. (2016). Comparison between ultrafiltration and nanofiltration hollow-fiber membranes for removal of natural organic matter: a pilot study. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, 65(1), 43-53.
- Linares, R. V., Yangali-Quintanilla, V., Li, Z., & Amy, G. (2011). Rejection of micropollutants by clean and fouled forward osmosis membrane. *Water research*, 45(20), 6737-6744.
- Linden, K. G., Sharpless, C. M., Andrews, S., Atasi, K., Korategere, V., Stefan, M., & Suffet, I. M. (2005). *Innovative UV technologies to oxidize organic and organoleptic chemicals*. Water Environment Research Foundation.
- Liu, H., Yang, Y., Kang, J., Fan, M., & Qu, J. (2012b). Removal of tetracycline from water by Fe-Mn binary oxide. *Journal of environmental sciences*, 24(2), 242-247.
- Liu, P., Liu, W.J., Jiang, H., Chen, J.J., Li, W.W., Yu, H.Q. (2012a). Modification of biochar derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution, *Bioresour. Technol.* 121, 235–240.
- Liu, W., Zhang, J., Zhang, C., Ren, L. (2011a). Sorption of norfloxacin by lotus stalkbased activated carbon and iron-doped activated alumina: Mechanisms, isotherms and kinetics, *Chem. Eng. J.* 171, 431–438.
- Liu, Y. S., Ying, G. G., Shareef, A., & Kookana, R. S. (2011b). Biodegradation of three selected benzotriazoles under aerobic and anaerobic conditions. *Water research*, 45(16), 5005-5014.
- Lloyd, R. V., Hanna, P. M., & Mason, R. P. (1997). The origin of the hydroxyl radical oxygen in the Fenton reaction. *Free radical biology and medicine*, 22(5), 885-888.
- López-Carrillo, L. (1993). Exposición a plaguicidas organofosforados. In *Exposición a plaguicidas organofosforados* (pp. 89-89).
- Lu, N. C., & Liu, J. C. (2010). Removal of phosphate and fluoride from wastewater by a hybrid precipitation–microfiltration process. *Separation and Purification Technology*, 74(3), 329-335.
- Mabrouki, H., & Akretche, D. E. (2016). Diclofenac potassium removal from water by adsorption on natural and pillared clay. *Desalination and Water Treatment*, 57(13), 6033-6043.
- Martins, A. C., Pezoti, O., Cazetta, A. L., Bedin, K. C., Yamazaki, D. A., Bandoch, G. F., ... & Almeida, V. C. (2015). Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 260, 291-299.
- Mastrup, M., Jensen, R. L., Schäfer, A. I., & Khan, S. (2001). Fate modeling-an important tool for water recycling. *Recent advances in water recycling technologies. Australia: Brisbane*, 103-12.
- Matamoros, V., & Salvadó, V. (2012). Evaluation of the seasonal performance of a water reclamation pond-constructed wetland system for removing emerging contaminants. *Chemosphere*, 86(2), 111-117.



Matamoros, V., Jover, E., & Bayona, J. M. (2010). Part-per-trillion determination of pharmaceuticals, pesticides, and related organic contaminants in river water by solid-phase extraction followed by comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry. *Analytical chemistry*, 82(2), 699-706.

McCloskey, B. D., Park, H. B., Ju, H., Rowe, B. W., Miller, D. J., Chun, B. J., ... & Freeman, B. D. (2010). Influence of polydopamine deposition conditions on pure water flux and foulant adhesion resistance of reverse osmosis, ultrafiltration, and microfiltration membranes. *Polymer*, 51(15), 3472-3485.

Melo-Guimarães, A., Torner-Morales, F. J., Durán-Álvarez, J. C., & Jiménez-Cisneros, B. E. (2013). Removal and fate of emerging contaminants combining biological, flocculation and membrane treatments. *Water science and technology*, 67(4), 877-885.

Meng, S., Greenlee, L. F., Shen, Y. R., & Wang, E. (2015). Basic science of water: Challenges and current status towards a molecular picture. *Nano Research*, 8(10), 3085-3110.

Metcalf & Eddy. (2014). *Wastewater engineering: treatment and resource recovery*, 5th edn. McGraw-Hill Education, New York.

Mirasole, C., Di Carro, M., Tanwar, S., & Magi, E. (2016). Liquid chromatography–tandem mass spectrometry and passive sampling: powerful tools for the determination of emerging pollutants in water for human consumption. *Journal of Mass Spectrometry*, 51(9), 814-820.

Mitchell, S. M., Subbiah, M., Ullman, J. L., Frear, C., & Call, D. R. (2015). Evaluation of 27 different biochars for potential sequestration of antibiotic residues in food animal production environments. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 162-169.

Moliner-Martínez, Y., Ribera, A., Coronado, E., & Campíns-Falcó, P. (2011). Preconcentration of emerging contaminants in environmental water samples by using silica supported Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for improving mass detection in capillary liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1218(16), 2276-2283.

Muller, M., Combalbert, S., Delgenès, N., Bergheaud, V., Rocher, V., Benoît, P., ... & Hernandez-Raquet, G. (2010). Occurrence of estrogens in sewage sludge and their fate during plant-scale anaerobic digestion. *Chemosphere*, 81(1), 65-71.

Munn, S., & Goumenou, M. (2013). Key scientific issues relevant to the identification and characterisation of endocrine disrupting substances—Report of the Endocrine Disrupters Expert Advisory Group. *Institute for Health and Consumer Protection*. *Ispra*.

National Water Research Institute (NWRI). (2000). *Treatment technologies for removal of methyl tertiary butyl ethyl (MTBE) from drinking water: air stripping, advanced oxidation processes, granular activated carbon, synthetic resin sorbets*, 2nd edn. California MTBE Research Partnership, Fountain Valley.

Neue, U. D., & El Fallah, M. Z. (1997). *HPLC columns: theory, technology, and practice* (Vol. 415). New York: Wiley-VCH.

Nghiem, L. D., Manis, A., Soldenhoff, K., & Schäfer, A. I. (2004). Estrogenic hormone removal from wastewater using NF/RO membranes. *Journal of Membrane Science*, 242(1-2), 37-45.

Nguyen, V. T., Reinhard, M., & Karina, G. Y. H. (2011). Occurrence and source characterization of perfluorochemicals in an urban watershed. *Chemosphere*, 82(9), 1277-1285.

Nieto, A., Borrull, F., Marcé, R. M., & Pocurull, E. (2009). Determination of personal care products in sewage sludge by pressurized liquid extraction and ultra high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216(30), 5619-5625.



Noguera-Oviedo, K., & Aga, D. S. (2016). Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. *Journal of Hazardous Materials*, 316, 242-251.

O'Shea, K. E., & Dionysiou, D. D. (2012). Advanced oxidation processes for water treatment.

Okumura, T. (2010). Inductively coupled plasma sources and applications. *Physics Research International*, 2010.

OMS (2013). *Water pollution control: A guide to the use of water quality management principles*.

Ozaki, H. (2004, April). Rejection of micropollutants by membrane filtration. In *Proceedings of the Regional Symposium on Membrane Science and Technology*.

Payá, A. (2006). Fundamentos y Funciones de la Espectrometría de Masa. *Universidad de Valencia, España*.

Pedrouzo, M., Borrull, F., Pocurull, E., & Marcé, R. M. (2011). Drugs of abuse and their metabolites in waste and surface waters by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of separation science*, 34(10), 1091-1101.

Peng, H., Pan, B., Wu, M., Liu, Y., Zhang, D., & Xing, B. (2012). Adsorption of ofloxacin and norfloxacin on carbon nanotubes: hydrophobicity-and structure-controlled process. *Journal of hazardous materials*, 233, 89-96.

Pérez, R. A., Albero, B., Tadeo, J. L., Fraile, M. V., & Sánchez-Brunete, C. (2014a). Determination of PAHs in soil leachates by magnetic solid-phase extraction using nanoparticles and gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical Methods*, 6(6), 1941-1950.

Pérez, R. A., Albero, B., Tadeo, J. L., Molero, E., & Sánchez-Brunete, C. (2014b). Analysis of steroid hormones in water using palmitate-coated magnetite nanoparticles solid-phase extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Chromatographia*, 77(11-12), 837-843.

Persistence Market Research. (2017). *Personal Care Chemicals and Ingredients Market: Global Industry Analysis and Forecast to 2020*. New York, USA.

Petrie, B., Youdan, J., Barden, R., & Kasprzyk-Hordern, B. (2016). Multi-residue analysis of 90 emerging contaminants in liquid and solid environmental matrices by ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1431, 64-78.

Petrovic, M., Farré, M., De Alda, M. L., Perez, S., Postigo, C., Köck, M., ... & Barcelo, D. (2010). Recent trends in the liquid chromatography-mass spectrometry analysis of organic contaminants in environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 1217(25), 4004-4017.

Pouretedal, H. R., & Sadegh, N. (2014). Effective removal of amoxicillin, cephalixin, tetracycline and penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *Journal of Water Process Engineering*, 1, 64-73.

Purdom, C. E., Hardiman, P. A., Bye, V. V. J., Eno, N. C., Tyler, C. R., & Sumpter, J. P. (1994). Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. *Chemistry and Ecology*, 8(4), 275-285.

Rahardjo, A. K., Susanto, M. J. J., Kurniawan, A., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2011). Modified Ponorogo bentonite for the removal of ampicillin from wastewater. *Journal of hazardous materials*, 190(1-3), 1001-1008.

Real Decreto 60/2011, de 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas.

Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental.



Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas.

Reynolds, T. D., & Richards, P. A. C. (1995). *Unit operations and processes in environmental engineering* (No. 628.162 R333u Ej. 1). PWS Publishing Company.

Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M.Á., Prados-Joya, G., Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, *Chemosphere*. 93, 1268–1287

Robles-Molina, J., García-Reyes, J. F., Molina-Díaz, A., Fernández-Alba, A. R., Agüera, A., Gómez, M. J., ... & Herrera, S. (2012). Protocolo de técnicas de muestreo y técnicas analíticas de contaminantes emergentes y prioritarios.

Robles-Molina, J., Lara-Ortega, F. J., Gilbert-López, B., García-Reyes, J. F., & Molina-Díaz, A. (2014). Multi-residue method for the determination of over 400 priority and emerging pollutants in water and wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography-time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1350, 30-43.

Rosen, M. J., & Kunjappu, J. T. (2012). *Surfactants and interfacial phenomena*. John Wiley & Sons.

Ruiz, B., Cabrita, I., Mestre, A.S., Parra, J.B., Pires, J., Carvalho, A.P., Ania, C.O. (2010). Surface heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.* 256, 5171–5175.

Salgado-Petinal, C., Garcia-Chao, M., Llompart, M., Garcia-Jares, C., & Cela, R. (2006). Headspace solid-phase microextraction gas chromatography tandem mass spectrometry for the determination of brominated flame retardants in environmental solid samples. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 385(3), 637-644.

Schäfer, A. I., Akanyeti, I., & Semião, A. J. (2011). Micropollutant sorption to membrane polymers: a review of mechanisms for estrogens. *Advances in Colloid and Interface Science*, 164(1-2), 100-117.

Scott, M. J., & Jones, M. N. (2000). The biodegradation of surfactants in the environment. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*, 1508(1-2), 235-251.

Servos, M. R., Bennie, D. T., Burnison, B. K., Jurkovic, A., McInnis, R., Neheli, T., ... & Ternes, T. A. (2005). Distribution of estrogens, 17 β -estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, 336(1-3), 155-170.

Sharpe, R. M., & Irvine, D. S. (2004). How strong is the evidence of a link between environmental chemicals and adverse effects on human reproductive health?. *Bmj*, 328(7437), 447-451.

Shemer, H., Kunukcu, Y. K., & Linden, K. G. (2006). Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere*, 63(2), 269-276.

Sichel, C., Garcia, C., & Andre, K. (2011). Feasibility studies: UV/chlorine advanced oxidation treatment for the removal of emerging contaminants. *Water research*, 45(19), 6371-6380.

Sinclair, C. J., & Boxall, A. B. (2003). Assessing the ecotoxicity of pesticide transformation products. *Environmental science & technology*, 37(20), 4617-4625.

Singh, R. K., Patel, K. D., Kim, J. J., Kim, T. H., Kim, J. H., Shin, U. S., ... & Kim, H. W. (2014). Multifunctional hybrid nanocarrier: magnetic CNTs ensheathed with mesoporous silica for drug delivery and imaging system. *ACS applied materials & interfaces*, 6(4), 2201-2208.

Sipma, J., Osuna, B., Collado, N., Monclús, H., Ferrero, G., Comas, J., & Rodríguez-Roda, I. (2010). Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. *Desalination*, 250(2), 653-659.



Sotelo, J. L., Rodríguez, A., Álvarez, S., & García, J. (2012). Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(7), 967-974.

Stasinakis, A. S. (2008). Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment—a mini review. *Global NEST journal*, 10(3), 376-385.

Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E., & Hart, A. (2012). Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of the Total Environment*, 416, 1-21.

Stumm-Zollinger, E., and Fair, G. M., (1965). Biodegradation of steroid hormones: Journal -Water Pollution Control Federation, v. 37, p. 1506-10.

Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Chen, W., & Yu, G. (2011). Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in different biological wastewater treatment processes. *Environmental science & technology*, 45(8), 3341-3348.

Sutzkover-Gutman, I., Hasson, D., & Semiat, R. (2010). Humic substances fouling in ultrafiltration processes. *Desalination*, 261(3), 218-231.

Tang, Y., Guo, H., Xiao, L., Yu, S., Gao, N., & Wang, Y. (2013). Synthesis of reduced graphene oxide/magnetite composites and investigation of their adsorption performance of fluoroquinolone antibiotics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 424, 74-80.

Teijon, G., Candela, L., Tamoh, K., Molina-Díaz, A., & Fernández-Alba, A. R. (2010). Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Science of the Total Environment*, 408(17), 3584-3595.

Teixidó, M., Pignatello, J. J., Beltrán, J. L., Granados, M., & Peccia, J. (2011). Speciation of the ionizable antibiotic sulfamethazine on black carbon (biochar). *Environmental science & technology*, 45(23), 10020-10027.

Ternes, T. A. (2001). Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 20(8), 419-434.

Ternes, T. A., Kreckel, P., & Mueller, J. (1999). Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants—II. Aerobic batch experiments with activated sludge. *Science of the Total Environment*, 225(1-2), 91-99.

Terzić, S., Senta, I., Ahel, M., Gros, M., Petrović, M., Barcelo, D., ... & Jovančić, P. (2008). Occurrence and fate of emerging wastewater contaminants in Western Balkan Region. *Science of the total environment*, 399(1-3), 66-77.

Tiehm, A., Schmidt, N., Stieber, M., Sacher, F., Wolf, L., & Hoetzel, H. (2011). Biodegradation of pharmaceutical compounds and their occurrence in the Jordan Valley. *Water Resources Management*, 25(4), 1195-1203.

Torres-Pérez, J., Gérente, C., & Andrès, Y. (2012). Sustainable activated carbons from agricultural residues dedicated to antibiotic removal by adsorption. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(3), 524-529.

UNEP (2012). *Fresh Water for the future. A synopsis of UNEP activities in water.*

Urase, T., & Kikuta, T. (2005). Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the activated sludge process. *Water research*, 39(7), 1289-1300.

USGS. (2019). *El ciclo del Agua, The Water Cycle for Schools, Spanish*. Recuperado de: https://www.usgs.gov/special-topic/water-science-school/science/el-ciclo-del-agua-water-cycle-schools-spanish?qt-science_center_objects=2#qt-science_center_objects



Vader, J. S., Van Ginkel, C. G., Sperling, F. M. G. M., De Jong, J., De Boer, W., De Graaf, J. S., ... & Stokman, P. G. W. (2000). Degradation of ethinyl estradiol by nitrifying activated sludge. *Chemosphere*, 41(8), 1239-1243.

Valcárcel, Y., Martínez, F., González-Alonso, S., Segura, Y., Catalá, M., Molina, R., ... & Barceló, D. (2012). Drugs of abuse in surface and tap waters of the Tagus River basin: heterogeneous photo-Fenton process is effective in their degradation. *Environment international*, 41, 35-43.

van Afferden, M., Rahman, K. Z., Mosig, P., De Biase, C., Thullner, M., Oswald, S. E., & Müller, R. A. (2011). Remediation of groundwater contaminated with MTBE and benzene: the potential of vertical-flow soil filter systems. *Water research*, 45(16), 5063-5074.

van Nuijs, A. L., Castiglioni, S., Tarcomnicu, I., Postigo, C., de Alda, M. L., Neels, H., ... & Covaci, A. (2011). Illicit drug consumption estimations derived from wastewater analysis: a critical review. *Science of the Total Environment*, 409(19), 3564-3577.

Vatanpour, V., Madaeni, S. S., Moradian, R., Zinadini, S., & Astinchap, B. (2011). Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite. *Journal of membrane science*, 375(1-2), 284-294.

Wang, Y. K., Sheng, G. P., Shi, B. J., Li, W. W., & Yu, H. Q. (2013). A novel electrochemical membrane bioreactor as a potential net energy producer for sustainable wastewater treatment. *Scientific reports*, 3(1), 1-6.

Wiesner, M. R., Lowry, G. V., Jones, K. L., Hochella, Jr, M. F., Di Giulio, R. T., Casman, E., & Bernhardt, E. S. (2009). Decreasing uncertainties in assessing environmental exposure, risk, and ecological implications of nanomaterials.

Writer, J. H., Barber, L. B., Brown, G. K., Taylor, H. E., Kiesling, R. L., Ferrey, M. L., ... & Schoenfuss, H. L. (2010). Anthropogenic tracers, endocrine disrupting chemicals, and endocrine disruption in Minnesota lakes. *Science of the Total Environment*, 409(1), 100-111.

Wu, J., Zhang, Y., Luo, X., She, Y., Yu, L., Chen, S., & Mai, B. (2012a). A review of polybrominated diphenyl ethers and alternative brominated flame retardants in wildlife from China: levels, trends, and bioaccumulation characteristics. *Journal of Environmental Sciences*, 24(2), 183-194.

Wu, Q., Li, Z., & Hong, H. (2012b). Influence of types and charges of exchangeable cations on ciprofloxacin sorption by montmorillonite. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 27(3), 516-522.

Wu, Q., Li, Z., Hong, H., Yin, K., & Tie, L. (2010). Adsorption and intercalation of ciprofloxacin on montmorillonite. *Applied Clay Science*, 50(2), 204-211.

Xiao-Huan, Z., Qiu-Hua, W. U., Zhang, M. Y., Guo-Hong, X. I., & Zhi, W. (2009). Developments of dispersive liquid-liquid microextraction technique. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 37(2), 161-168.

Xie, M., Chen, W., Xu, Z., Zheng, S., & Zhu, D. (2014). Adsorption of sulfonamides to demineralized pine wood biochars prepared under different thermochemical conditions. *Environmental Pollution*, 186, 187-194.

Yang, W., Lu, Y., Zheng, F., Xue, X., Li, N., & Liu, D. (2012). Adsorption behavior and mechanisms of norfloxacin onto porous resins and carbon nanotube. *Chemical Engineering Journal*, 179, 112-118.

Yang, X., Flowers, R. C., Weinberg, H. S., & Singer, P. C. (2011). Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant. *Water research*, 45(16), 5218-5228.



Yangali-Quintanilla, V., Sadmani, A., McConville, M., Kennedy, M., & Amy, G. (2010). A QSAR model for predicting rejection of emerging contaminants (pharmaceuticals, endocrine disruptors) by nanofiltration membranes. *Water Research*, *44*(2), 373-384.

Yao, C., Li, T., Twu, P., Pitner, W. R., & Anderson, J. L. (2011). Selective extraction of emerging contaminants from water samples by dispersive liquid-liquid microextraction using functionalized ionic liquids. *Journal of Chromatography A*, *1218*(12), 1556-1566.

Yao, Y., Gao, B., Chen, H., Jiang, L., Inyang, M., Zimmerman, A.R., Cao, X., Yang, L., Xue, Y., Li, H. (2012). Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation. *J. Hazard. Mater.* 209–210, 408– 413.

Yargeau, V., Taylor, B., Li, H., Rodayan, A., & Metcalfe, C. D. (2014). Analysis of drugs of abuse in wastewater from two Canadian cities. *Science of the total environment*, *487*, 722-730.

Yuan, H., & He, Z. (2015). Integrating membrane filtration into bioelectrochemical systems as next generation energy-efficient wastewater treatment technologies for water reclamation: a review. *Bioresource technology*, *195*, 202-209.

Zhang, Y., Geißen, S. U., & Gal, C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, *73*(8), 1151-1161.

Zheng, H., Wang, Z., Zhao, J., Herbert, S., & Xing, B. (2013). Sorption of antibiotic sulfamethoxazole varies with biochars produced at different temperatures. *Environmental Pollution*, *181*, 60-67.

Zhou, J. E., Chang, Q., Wang, Y., Wang, J., & Meng, G. (2010). Separation of stable oil-water emulsion by the hydrophilic nano-sized ZrO₂ modified Al₂O₃ microfiltration membrane. *Separation and Purification Technology*, *75*(3), 243-248.

Zygler, A., Wasik, A., & Namieśnik, J. (2010). Retention behaviour of some high-intensity sweeteners on different SPE sorbents. *Talanta*, *82*(5), 1742-1748.