



industriales
etsii

**Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial**

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Evaluación de técnicas de oxidación avanzada y adsorción para la eliminación de cafeína en disolución acuosa

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL



**Universidad
Politécnica
de Cartagena**

Autor: Arantxa Sánchez Conesa
Director: José Antonio Fernández López
Codirector: José Manuel Moreno Angosto

Cartagena, 20 de junio de 2018

Índice

	ÍNDICE DE FIGURAS.....	5
	ÍNDICE DE TABLAS.....	7
1	INTRODUCCIÓN	9
	1. Introducción.....	11
2	JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	15
	2. Justificación y objetivos.....	17
3	ANTECEDENTES	19
	3.1. El agua como recurso limitado	21
	3.2. Contaminantes emergentes.....	26
	3.2.1. Principales contaminantes emergentes en aguas.....	27
	3.2.2. Contaminantes antropogénicos: Cafeína	39
	3.3. Tratamientos de eliminación de contaminantes emergentes	42
	3.3.1. Tratamientos físico-químicos	42
	3.3.2. Tratamientos biológicos	42
	3.3.3. Tratamientos con membranas	43
	3.3.4. Tratamientos de oxidación y ozonización	44
	3.3.5. Procesos de adsorción.....	46
4	MATERIALES Y MÉTODOS	49
	4.1. Materiales	51
	4.1.1. Material vegetal.....	51
	4.1.2. Productos químicos	52
	4.1.3. Equipo instrumental	54
	4.2. Métodos.....	56
	4.2.1. Tratamientos oxidativos	56
	4.2.2. Proceso de bioadsorción	61
	4.2.3. Determinación espectrofotométrica de la cafeína	61
	4.2.4. Determinación de cafeína por HPLC.....	63
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	65
	5.1 Análisis de cafeína por HPLC.....	67

Evaluación de técnicas de oxidación avanzada y adsorción para la eliminación de cafeína en disolución acuosa

5.2	Tratamientos oxidativos	69
5.2.1.	Oxidación con radiación UV	69
5.2.2.	Oxidación con Biodyozon y radiación UV	70
5.2.3.	Oxidación con peróxido de hidrógeno y radiación UV	72
5.2.4	Oxidación con Biodyozon	73
5.3.	Procesos de biadsorción	75
5.3.1	Biadsorción con biomasa de alcachofa	75
5.3.2	Biadsorción con biomasa de <i>Opuntia</i>	76
5.3.3	Biadsorción con residuos de almazara	77
5.3.4	Biadsorción con carbón activo	78
5.4.	Resumen de las observaciones más relevantes recogidas	79
6	CONCLUSIONES	81
6.	Conclusiones	83
7	BIBLIOGRAFÍA	85
7.	Bibliografía	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Ciclo hidrológico del agua.....	21
Figura 2: Distribución del agua de la Tierra.....	22
Figura 3: Fases del ciclo urbano del agua (Imagen de base cortesía de Aqualia).	25
Figura 4: Distribución de los plaguicidas en los sistemas bióticos y abióticos (Cremllyn, 1990).....	28
Figura 5: Principales rutas de entrada de los productos farmacéuticos a las aguas residuales y al medio ambiente (Quesada, Jáuregui, Whilhelm y Delmas,2009).	32
Figura 6: Estimaciones sobre el consumo de drogas entre adultos y jóvenes (15-34 años) en España (2017) (Observatorio Europeo de las Drogas y las Toxicomanías, 2017).....	33
Figura 7: Estructura química de la hormona esteroide femenina y masculina.....	34
Figura 8: Estructura química del ácido perfluorooctanoico y del sulfonato de perfluorooctano.....	38
Figura 9: Estructura química de la cafeína.	40
Figura 10: Metabolitos de la cafeína.	41
Figura 11: Sistemas de tratamiento biológicos (Fernández-Alba et al., 2006).....	43
Figura 12: Residuos de almazara, brácteas externas de alcachofa seca y cladodios de Opuntia.....	51
Figura 13: Cromatógrafo HPLC modular Water. Bombas de alta presión a la izquierda de la imagen.....	54
Figura 14: Imagen real y vista esquemática del espectrofotómetro UV/Visible.....	55
Figura 15: Equipo de tratamiento UV.....	56
Figura 16: Esquema seguido para el desarrollo y la toma de muestras en el proceso de oxidación con radiación UV.....	57
Figura 17: Esquema seguido para el desarrollo y la toma de muestras en el proceso de oxidación con Biodyozon y radiación UV.	58
Figura 18: Esquema seguido para el desarrollo y la toma de muestras en el proceso de oxidación con peróxido de hidrógeno y radiación UV.....	59
Figura 19: Esquema seguido para el desarrollo y la toma de muestras en el proceso de oxidación con Biodyozon	60
Figura 20: Datos de absorbancia y recta de calibración.....	62
Figura 21: Cromatograma de cafeína de concentración 50 ppm	67
Figura 22: Isograma de la cafeína	67

Figura 23: Espectro de absorción UV de la cafeína.	68
Figura 24: Cromatograma de cafeína tras 15 minutos de tratamiento oxidativo de radiación UV a una longitud de onda de trabajo de 273 nm.....	69
Figura 25: Cromatograma de cafeína tras 15 minutos de tratamiento oxidativo de Biodyozon y radiación UV a una longitud de onda de trabajo de 273 nm.	70
Figura 26: Cromatograma de cafeína tras 2 minutos de tratamiento oxidativo de peróxido de hidrógeno y radiación UV a una longitud de onda de trabajo de 273 nm.	72
Figura 27: Cromatograma de cafeína tras 5 minutos de tratamiento oxidativo de Biodyozon 5ppm.....	73
Figura 28: Cromatograma de cafeína tras tratamiento de bioadsorción con alcachofa 5g/L... 75	
Figura 29: Cromatograma de cafeína tras tratamiento de bioadsorción con Opuntia 5g/L.	76
Figura 30: Cromatograma de cafeína tras tratamiento de bioadsorción con residuos de almazara 5g/L.....	77
Figura 31: Cromatograma de cafeína tras tratamiento de bioadsorción con carbón activo 2 g/L.....	78

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Agua dulce en la hidrosfera. (U.S. Geological Survey Water Supply Paper 2220, 1987).....	23
Tabla 2: Clasificación de los plaguicidas según la familia química (Gil, Soto, Usma y Gutierrez,2012).....	29
Tabla 3: Clasificación de los plaguicidas por toxicidad expresada en DL50 (mg/kg) (Gil et al., 2012).....	30
Tabla 4: Clasificación de los plaguicidas según su vida media de efectividad (Gil et al., 2012)	30
Tabla 5: Tecnologías basadas en procesos avanzados de oxidación usadas para el tratamiento de aguas (Prados, 2010).....	45
Tabla 6: Relación entre eficacia y adsorbente en métodos de adsorción de CE's (Patiño et al.,2014).	46
Tabla 7: Caracterización del Biodyozon comercial experimentalmente.	53
Tabla 8: Volúmenes para la preparación de disoluciones patrón.....	53
Tabla 9: Medidas para la preparación de los ensayos de bioadsorción.	61
Tabla 10: Resultados cuantitativos de la oxidación con radiación UV.....	69
Tabla 11: Resultados cuantitativos de la oxidación con Biodyozon y radiación UV.	70
Tabla 12: Resultados cuantitativos de la oxidación con peróxido de hidrógeno y radiación UV.....	72
Tabla 13: Resultados cuantitativos de la oxidación con Biodyozon.....	73
Tabla 14: Resultados cuantitativos de la bioadsorción con biomasa de alcachofa.	75
Tabla 15: Resultados cuantitativos de la bioadsorción con biomasa de Opuntia.....	76
Tabla 16: Resultados cuantitativos de la bioadsorción con residuos de almazara.	77
Tabla 17: Resultados cuantitativos de la bioadsorción con carbón activo.....	78

1 | INTRODUCCIÓN

1. Introducción

La contaminación de las aguas se ha convertido en un importante problema a nivel mundial, sumándose a los diferentes inconvenientes que ya se tienen con el agua, como su escasez o su irregular distribución en la superficie terrestre.

El agua siempre se ha considerado como un recurso natural que debe preservarse de una mala utilización o privatización. Ya en el año 1879 se establecía la “Ley de Aguas”, derogada posteriormente por la entrada en vigor de la Ley 25/1985, de 2 de agosto, donde se pone de manifiesto que “el agua es un recurso natural escaso, indispensable para la vida y para el ejercicio de la inmensa mayoría de las actividades económicas”. Asimismo, se trata de un recurso que debe estar disponible no sólo en la cantidad necesaria, sino también con la calidad requerida, en función de las directrices de la planificación económica, de acuerdo a las previsiones de la ordenación territorial y en la forma que la propia dinámica social demande.

El agua de buena calidad es fundamental para favorecer el bienestar de los seres humanos, los medios de vida y un medio ambiente saludable con miras al desarrollo sostenible después de 2015. En la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible y los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de las Naciones Unidas se reconoce la función esencial del acceso a un agua que sea realmente apta para el consumo humano y la necesidad urgente de proteger la calidad de los recursos hídricos mundiales mediante el logro de muchos de los Objetivos de Desarrollo Sostenible. En el Objetivo de Desarrollo Sostenible 6, “Garantizar la disponibilidad y la gestión sostenible del agua y el saneamiento para todos”, se pide la adopción inmediata de medidas específicas en el plano mundial para “lograr el acceso universal y equitativo al agua potable a un precio asequible para todos” (meta 6.1) y “mejorar la calidad del agua reduciendo la contaminación, eliminando el vertimiento y minimizando la emisión de productos químicos y materiales peligrosos, reduciendo a la mitad el porcentaje de aguas residuales sin tratar y aumentando considerablemente el reciclado y la reutilización sin riesgos a nivel mundial” (meta 6.3). La amenaza que puede suponer la contaminación del agua por productos químicos peligrosos para la salud humana y los ecosistemas se pone también de relieve en otros ODS. En los Objetivos 3 y 12, en particular, se subraya la necesidad urgente de reducir significativamente la liberación de desechos y productos químicos a la atmósfera, el agua y el suelo a fin de minimizar sus efectos adversos en la salud humana y el medio ambiente.

Los contaminantes emergentes representan un problema mundial relacionado con la calidad del agua, ya que constituyen una amenaza que puede tener graves consecuencias para la salud humana y los ecosistemas. Por contaminantes emergentes se puede entender, de forma amplia, todo producto químico sintético o de origen natural o todo microorganismo que no se supervisa o regula normalmente en el medio ambiente y que puede tener efectos adversos, demostrados o supuestos, en el plano ecológico y para la salud humana. Entre estos contaminantes figuran una gran variedad de productos químicos de empleo cotidiano, como productos farmacéuticos, artículos de cuidado personal, pesticidas, productos químicos de uso industrial o doméstico, metales, tensoactivos, aditivos para uso industrial y disolventes. Estos son motivo de preocupación porque una gran variedad de los productos farmacéuticos y los productos químicos de uso industrial o doméstico que se utilizan se liberan de forma continua al medio ambiente, aun en cantidades muy bajas, y algunos de ellos pueden causar toxicidad crónica, producir alteraciones endocrinas en los seres humanos y en la fauna acuática y dar lugar al desarrollo de resistencia a los patógenos bacterianos. Es preciso prestar especial atención a los posibles riesgos que entrañan los contaminantes emergentes para la salud humana debido a la exposición mediante el agua que se consume, así como a nuevas investigaciones científicas, ya que la depuración convencional del agua y las instalaciones de tratamiento de aguas residuales no son eficaces para eliminarlos.

Los posibles riesgos que plantean los contaminantes emergentes para la salud humana mediante la utilización de aguas residuales no tratadas o tratadas de manera insuficiente en el riego agrícola exigen una atención especial. Por consiguiente, a fin de proporcionar más recursos hídricos de buena calidad para el riego agrícola y otros fines, es preciso promover la reutilización segura y la recuperación de las aguas residuales mediante la protección de la calidad del agua y estrategias de gestión adecuada de estas aguas residuales.

En este Trabajo de Fin de Grado, se estudia la eliminación de un tipo de contaminantes emergentes conocidos como “Contaminantes Estilo de vida”, concretamente, la eliminación de la cafeína de efluentes acuosos.

Para ello, se ha observado la eficacia de tratamientos de oxidación avanzada mediante la utilización de peróxido de hidrógeno y cloro y haciendo incidir radiación ultravioleta sobre las

disoluciones preparadas. Además, también se han puesto a prueba tratamientos de adsorción con biomasa lignocelulósica de bajo coste procedente de residuos agroindustriales de alcachofa, de cladodios de *Opuntia* y de residuos de almazara.

El fin específico de este Trabajo de Fin de Grado no es otro que determinar cuáles de estos métodos son válidos para la eliminación del contaminante referido.

2 | JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

2. Justificación y objetivos

El agua es un recurso natural escaso, indispensable para la vida humana y el sostenimiento del medio ambiente, que, debido al rápido desarrollo económico y al uso inadecuado que se ha venido haciendo de ella, ha experimentado un alarmante deterioro. Durante décadas, toneladas de sustancias biológicamente activas, sintetizadas para su uso en la agricultura, industria, medicina, etc., han sido vertidas al medio ambiente de forma, muchas veces, inadecuada. Al problema de la contaminación de las aguas, que comenzó a hacerse notable a principios del siglo XIX, cabe añadir el problema de la escasez, aspecto éste que está adquiriendo proporciones alarmantes a causa del cambio climático y la creciente desertización que está sufriendo el planeta.

Durante las últimas décadas, la existencia de una serie de sustancias peligrosas para el medio natural, encontradas principalmente en aguas residuales urbanas e industriales, ha levantado una gran preocupación en la sociedad. Estas corrientes residuales han de ser gestionadas de un modo adecuado para evitar la transferencia de estos contaminantes al ecosistema. Es por esto que los distintos organismos y entidades responsables de la salud a nivel mundial se ven obligados a buscar tratamientos que consigan la eliminación de estos contaminantes de origen antropogénico.

La alcachofa (*Cynara scolymus L.*) es una planta originaria de la cuenca mediterránea, ampliamente cultivada y que supone un componente importante en la dieta (Pandino et al., 2013). La parte comestible de la misma supone solo el 20–30% de la alcachofa recolectada (Lattanzio, et al., 2009). El procesamiento industrial, por tanto, genera gran cantidad de residuos lignocelulósicos que son susceptibles de valorizar, entre otros métodos, también como biomasa adsorbente rica en grupos fenólicos, amino, aldehído y radicales carboxilos (Sin & Rowell, 2005) a emplear en el tratamiento de efluentes.

Los cladodios de *Opuntia*, tanto por su disponibilidad, como por su bajo coste, también son candidatos para ser usados como material bioadsorbente. Contienen un mucílago de naturaleza polisacárida con proporciones variables de galactosa, arabinosa, xilosa y ramnosa, así como de ácido galacturónico. Su composición química revela estrecha semejanza con pectinas, elementos estructurales de las paredes celulares primarias y regiones intercelulares de las plantas superiores.

Los contaminantes emergentes aparecen en aguas superficiales y subterráneas por fallos en la gestión del recurso debido al desconocimiento de dichas sustancias. Proceden de aguas residuales domésticas, de efluentes industriales, de lixiviados de vertederos, de granjas o de escorrentía agrícola. Entre ellos, destaca de un modo especial la cafeína, cuyo consumo se ha venido incrementando en la sociedad, dados sus efectos estimulantes.

La cafeína se puede considerar un trazador de la contaminación doméstica por su elevado consumo. Para el estudio de la eliminación de esta sustancia en efluentes acuosos, se propone el empleo de dos técnicas alternativas:

- Oxidación avanzada con peróxido de hidrógeno, cloro y radiación ultravioleta.
- Adsorción con biomasa lignocelulósicas de bajo coste.

Los objetivos más específicos de este Trabajo de Fin de Grado son los que se presentan a continuación:

- Aplicar y combinar diferentes técnicas de oxidación avanzada con peróxido de hidrógeno, cloro y radiación UV para la eliminación de cafeína en disolución.
- Evaluar el proceso de adsorción con biomasa lignocelulósica de bajo coste para la eliminación de cafeína en disolución.
- Selección del tratamiento óptimo para la eliminación de cafeína en disolución.

3 | ANTECEDENTES

3.1. El agua como recurso limitado

A lo largo de los años la historia de la humanidad se ha visto considerablemente influenciada por la disponibilidad de agua, favoreciendo el crecimiento de las civilizaciones cuando ésta abundaba y teniendo consecuencias catastróficas para algunos pueblos en periodos de ausencia prolongada. Este recurso natural, considerado el elemento principal del planeta por ocupar sus dos terceras partes, resulta fundamental para la existencia de vida, y todos los cambios que puedan darse en cuanto a su volumen o composición, por pequeños que sean, pueden producir impactos importantes no sólo en los sistemas antropológicos, sino también en los biológicos.

El principal problema se encuentra en que no todo el volumen de agua que constituye esas dos terceras partes del planeta es útil. El agua presenta un constante dinamismo, formado por diferentes etapas enlazadas que dan lugar a lo que se llama ciclo hidrológico. Su fundamento parte de la premisa de que toda gota de agua recorre cada una de las diferentes etapas en las que se divide el ciclo, hasta volver al estado en el que se encontraba inicialmente.



Figura 1: Ciclo hidrológico del agua.

El volumen total representado por esas dos terceras partes del volumen terrestre equivale aproximadamente a 1.400 millones de kilómetros cúbicos. De este total, entorno al 97,2% se encuentra como agua salada en los océanos y aproximadamente un 2,8% corresponde a agua dulce. A su vez, la mayor parte de este último porcentaje se encuentra en estado sólido en los glaciares, casquetes polares o nieves perpetuas, dejando un porcentaje muy bajo de agua dulce

que debe dividirse entre los lagos, las aguas corrientes, las aguas subterráneas y la atmósfera. (Tarbuck, Lutgens y Tasa, 2005).

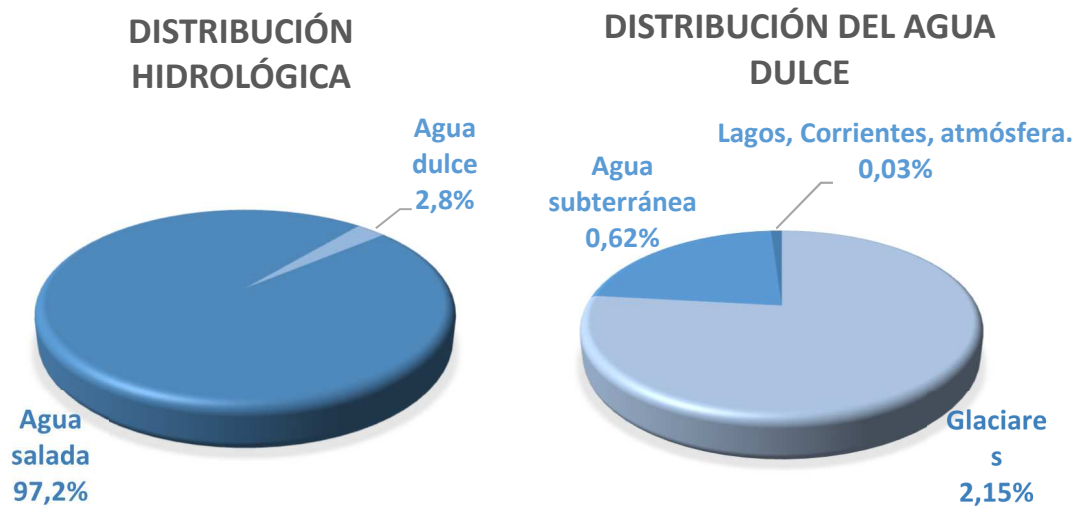


Figura 2: Distribución del agua de la Tierra.

La principal fuente de abastecimiento de agua para el ser humano se reduce a ríos, lagos y aguas subterráneas. Estas fuentes de agua accesible para el uso humano representan menos del 1% del conjunto del agua dulce terrestre (UNEP, 2002).

A continuación, se presenta una tabla que recoge los datos del agua dulce en la hidrosfera en volumen y su tasa de intercambio (Tabla 1).

Tabla 1: Agua dulce en la hidrosfera. (U.S. Geological Survey Water Supply Paper 2220, 1987).

Partes de la hidrosfera	Volumen de agua dulce (km ³)	Porcentaje del volumen total (%)	Tasa de intercambio
Casquetes polares y glaciares	24.000.000	84,945	8.000 años
Aguas subterráneas	4.000.000	14,158	280 años
Lagos y embalses	155.000	0,549	7 años
Humedad del suelo	83.000	0,294	1 año
Vapor de agua en la atmósfera	14.000	0,049	9,9 días
Agua de los ríos	1.200	0,004	11,3 días
Total	28.253.200	100,000	

La tasa de intercambio de agua representa el tiempo que tardaría en secarse cada una de estas fuentes de agua en el caso de que no hubiese ningún tipo de suministro. Comparando los datos se observa que los ríos tardarían unos 11 días en secarse, los lagos y embalses, 7 años y el agua almacenada bajo tierra tardaría 280 años. Si se tiene también en cuenta que, en numerosas ocasiones, el agua subterránea constituye el suministro principal para las aguas superficiales, se puede afirmar que el agua subterránea supone el mayor depósito de agua dulce y de acceso relativamente fácil para los seres humanos.

El ser humano ha ido desarrollando los medios y métodos necesarios para satisfacer la creciente demanda de agua durante años a pesar de la escasa disponibilidad de la misma. La gran utilidad de este recurso hace que sea indispensable en agricultura utilizando un 70%, en la industria, un 22% del agua global y aproximadamente un 8% se destina a uso doméstico y de servicio.

Los usos y abusos que el ser humano realiza de los recursos hídricos incluyendo la contaminación del agua, y el desarrollo urbanístico e industrial desmesurado, incrementan el estrés hídrico de muchas regiones y amenaza la subsistencia de muchos seres vivos. Este estrés

actual sobre los recursos hídricos se agrava por el cambio global, climático y ambiental, produciéndose una

alteración del ciclo hidrológico cuyos resultados son actualmente difíciles de prever con precisión (Duarte et al, 2006).

Esta “crisis del agua”, vinculada fundamentalmente con la disminución y deterioro de la disponibilidad hídrica y los problemas ambientales asociados al uso del agua, incluye varios problemas relacionados con el uso y el acceso al agua. Uno de los conflictos más graves, se centra en la contaminación química y biológica que está impactando la salud de los seres vivos. En tal sentido, Clarke (2003) sostiene que la contaminación del agua dulce es la causa de que cinco millones de personas mueran al año en el planeta.

"Entre los elementos de la crisis del agua en el mundo se cuentan la duplicación de la población pobre que no tiene suficiente acceso al agua y el saneamiento; la diferencia cada vez mayor entre los ricos y los pobres y las poblaciones urbanas y rurales en los servicios de agua y saneamiento; el costo cada vez mayor de los desastres relacionados con el agua; la menor calidad de los recursos hídricos y los ecosistemas; la financiación insuficiente del sector del agua; la mayor presión ejercida sobre los recursos hídricos; la mayor demanda de agua para usos agrícolas e industriales y una mayor contaminación generada por esos usos; y la necesidad de fortalecer la gobernanza del agua" (PNUMA, 2007).

El desarrollo intensivo de la industria y por consecuencia, el aumento exponencial de la contaminación de las aguas, hacen necesaria la toma de medidas que garanticen el bienestar del medio ambiente y de los seres vivos. Sean domésticas, industriales, o de origen agropecuario, el vertido de las aguas residuales a los ríos, mares y océanos debe regularse para evitar riesgos para los seres vivos y para el medio ambiente. Esta regulación y el desarrollo adecuado de métodos de eliminación ha sido posible para aquellos contaminantes con gran presencia en las aguas residuales, generalmente en las de origen industrial, gracias a las limitaciones en las concentraciones máximas admisibles de dichas sustancias contaminantes en aguas superficiales (Directiva 2008 / 105 / CE).



Figura 3: Fases del ciclo urbano del agua (Imagen de base cortesía de Aqualia).

Centrándose principalmente en la conservación de esta fuente natural, resulta esencial el desarrollo de tecnologías y métodos que reduzcan la contaminación de los vertidos a través de tratamientos de las aguas residuales, ya que son la principal fuente de contaminación de las aguas.

Entre los efectos negativos que pueden ejercer estos vertidos se encuentran la aparición de fangos y flotantes, el agotamiento del contenido de oxígeno presente en el agua, el aporte excesivo de nutrientes o los daños a la salud pública. El tratamiento de las aguas residuales permite la eliminación de la mayor cantidad de contaminantes posible antes de su vertido. En las instalaciones con tratamientos convencionales se distinguen dos líneas de tratamiento, la línea de agua, donde se realizan los procesos para reducir los contaminantes y la línea de lodos, donde se tratan los subproductos de la línea de agua.

Los diferentes tratamientos que se pueden llevar a cabo en las EDARs se muestran a continuación.

- *Pretratamiento*, etapa en la cual se eliminan los objetos gruesos, arenas y grasas mediante procesos físicos. Las operaciones básicas que se realizan son el desbaste, el tamizado, el desarenado y el desengrasado.
- *Tratamiento primario*, etapa en la cual se elimina la materia sedimentable y flotante mediante procesos físicos y químicos. Las operaciones básicas que se realizan son la decantación primaria y la coagulación-floculación.

- *Tratamiento secundario*, etapa en la cual se elimina la materia orgánica disuelta o coloidal mediante procesos biológicos. Las operaciones básicas que se realizan son la degradación bacteriana y la decantación secundaria.
- *Tratamiento terciario*, etapa en la cual se eliminan los sólidos en suspensión, la materia orgánica residual, los nutrientes y los patógenos mediante procesos físicos, químicos y biológicos. Las operaciones básicas que se realizan son la floculación, la filtración, la eliminación de nitrógeno y de fósforo y la desinfección.

A pesar de que las estaciones depuradoras son capaces de eliminar una elevada proporción de los contaminantes presentes en las aguas residuales, el avance de las diferentes técnicas de análisis de aguas residuales, así como la creciente influencia antropogénica en el medio ambiente mediante la producción y uso excesivo de productos químicos, han dado lugar durante los últimos años al descubrimiento de otro tipo de contaminantes peligrosos, los contaminantes emergentes (CE).

3.2. Contaminantes emergentes

El término de *contaminantes emergentes* se utiliza para referirse a sustancias de diferente origen y composición química capaces de producir efectos adversos tanto en los seres vivos como en el medio ambiente. Se trata de una serie de contaminantes previamente desconocidos o no reconocidos como tales, de los que no existe información suficiente como para la existencia de normativas que los regulen, bien porque se trata de sustancias que no existían con anterioridad, o bien porque son contaminantes que sólo se han podido detectar gracias al avance de las nuevas tecnologías en cuanto a medios analíticos.

Pese a que se encuentran en bajas concentraciones (de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) y que durante años la importancia que han supuesto su presencia en las aguas y sus posibles efectos en el ecosistema ha sido mínima, desde hace unos años y hasta día de hoy, están apareciendo en todas las aguas residuales, e incluso en aguas ya depuradas. El problema se agrava al contemplar que se introducen continuamente en el medio debido a su elevada producción y consumo, por lo que pueden ocasionar efectos negativos sin necesidad de ser persistentes.

La presencia de estos contaminantes incluso en aguas depuradas, es determinante para poder afirmar que los tratamientos convencionales en muchos de los casos no son capaces de la eliminación de algunos de estos contaminantes. Este hecho, junto a la falta de criterios de calidad ambiental de las aguas superficiales ha dado lugar a una creciente preocupación por parte de la comunidad científica y de las entidades ambientales reguladoras, de modo que organismos como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (EPA), la Agencia Europea para el Medio Ambiente (AEMA) o el Programa Internacional de Seguridad Química (IPCS) han visto necesario dedicar líneas de investigación prioritarias al estudio de estos contaminantes, centrándose concretamente en su aparición en aguas de consumo humano, aguas que reciben algún tipo de tratamiento biológico o aguas domésticas que recibirán tratamiento químico.

Actualmente, la Directiva 2013/39/UE es la que regula las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas. Esta directiva modifica la DMA (Directiva Marco del Agua 2000/60/EC) y la EQSD (Environmental Quality Standards Directive) en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y amplía la lista hasta 45 sustancias prioritarias, de las cuales 21 son identificadas como peligrosas.

En vistas a lo establecido en esta nueva Directiva Europea, surge una imperativa necesidad de desarrollo de nuevas tecnologías que tengan capacidad de monitorización y detección de estas sustancias y que impliquen un salto tecnológico en los tratamientos de aguas.

3.2.1. Principales contaminantes emergentes en aguas

Dentro de los CEs existe una amplia variedad de productos con gran número de aplicaciones, como puede ser el uso industrial, el uso agrícola y el doméstico entre otros.

Plaguicidas o pesticidas

Se trata de compuestos orgánicos muy utilizados en el control de plagas como insecticidas, fungicidas, rodenticidas, molusquicidas, etc. No solo se encuentran en productos de la industria que contienen plaguicidas o que lo son en sí mismos, sino que también se pueden encontrar en alimentos, en el agua, y en la flora y fauna de una zona expuesta. Por tanto, son diversas las vías mediante las cuales pueden introducirse en el organismo.

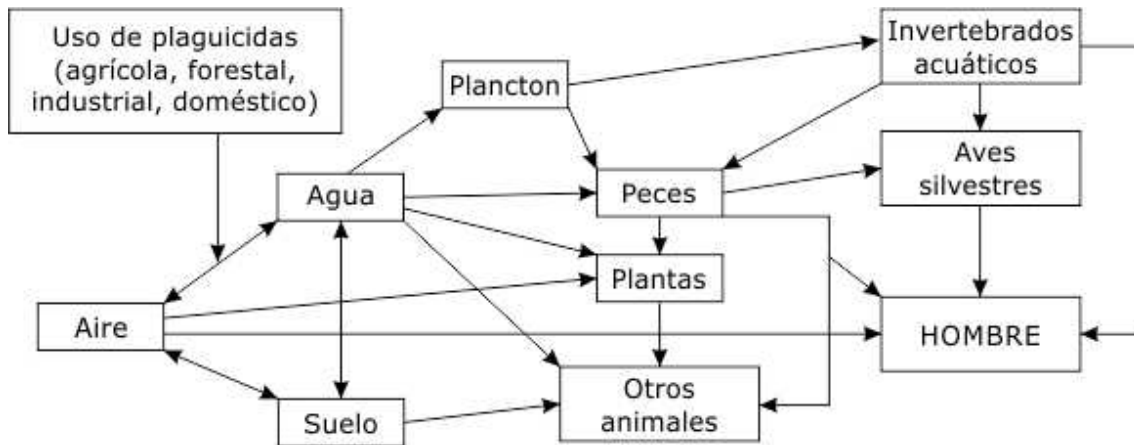


Figura 4: Distribución de los plaguicidas en los sistemas bióticos y abióticos (Cremlyn, 1990).

Durante muchos años se han usado estos productos en infinidad de campos, destacando el uso en la agricultura para controlar las plagas que afectan a las cosechas, lo que supone el 85% de la producción mundial. Por otro lado, un 10% de la producción se dedica al control de enfermedades como la malaria, el dengue y otras.

El control de plagas no se lleva a cabo únicamente sobre terrenos cultivados, sino también en grandes estructuras, en áreas verdes o de recreo, reservas de agua naturales y artificiales e incluso sobre carreteras, autopistas o vías del tren.

Debido a sus diferentes estructuras químicas se organizan en familias, siendo destacables las que se muestran a continuación (Tabla 2).

Tabla 2: Clasificación de los plaguicidas según la familia química (Gil, Soto, Usma y Gutierrez, 2012)

Familia química	Ejemplo
Organoclorados	DDT, endrín
Organofosforados	Diclorvos, malatión
Caramatos	Carbaryl, propoxur
Tiocarbamatos	Ditiocarbamato, mancozeb
Piretroides	Cypermethrin, permethrin
Derivados bipiridilos	Diquat, paraquat
Derivados del ácido fenoxiacético	Silvex, picram
Derivados cloronitrofenólicos	DNOC, dinocap
Derivados de triazinas	Atrazine, simazine
Compuestos orgánicos del estaño	Dowco, plictrán
Compuestos inorgánicos	Arsenato de plomo, cloruro de mercurio
Compuestos de origen botánico	Rotenona, aceite de canola

En la década de los 70, la OMS establece una clasificación de plaguicidas bajo el criterio de peligrosidad o grado de toxicidad aguda, definiéndose esta como la capacidad de la sustancia de producir, en un período corto de tiempo, un daño a la salud tras una o varias exposiciones (Tabla 3)

Tabla 3: Clasificación de los plaguicidas por toxicidad expresada en DL501 (mg/kg) (Gil et al., 2012)

Clase	Toxicidad	Ejemplos
IA	Extremadamente peligrosos	Paratión, dieldrín
IB	Altamente peligrosos	Diclorvos, eldrín
II	Moderadamente peligrosos	DDT, clordano
III	Ligeramente peligrosos	Malatión

Por otra parte, también se puede establecer una clasificación según su vida media.

Tabla 4: Clasificación de los plaguicidas según su vida media de efectividad (Gil et al., 2012)

Persistencia ²	Vida media ³	Ejemplos
No persiste	De días a 12 semanas	Malation, diametrín
Moderadamente persistente	De 1 a 18 meses	Paratión, lannate
Persistente	De varios meses a 20 años	DDT, dieldrín
Permanente	Indefinidamente	Productos a partir de plomo, arsénico, mercurio

¹ DL₅₀ es la estimación estadística de la cantidad de una sustancia tóxica (mg/kg) por peso corporal, necesaria para matar al 50% de animales de experimentación (usualmente ratas de laboratorio) en los que se ensaya el efecto letal de la sustancia, administrándola por vía oral o dérmica, durante un período de tiempo determinado y seguimiento en un período postexposición. Cuando la exposición a la sustancia tóxica es a través del aire o el agua se le llama CL₅₀ y se expresa en mg/L.

² Capacidad de una sustancia o un compuesto, de permanecer en un sustrato del ambiente en particular, después de que ha cumplido el objetivo por el cual se aplicó.

³ Lapso necesario para que se degrade la mitad del compuesto o mezcla aplicada.

Productos farmacéuticos

Se trata de aquella sustancia que puede ser natural, sintética o mezcla de ambas cuya finalidad es la eliminación o minimización de una enfermedad o de sus síntomas.

El principal problema con estos contaminantes es que según las propiedades físico-químicas de los propios productos, de sus productos de degradación y teniendo en cuenta las características del suelo, estas sustancias pueden contaminar las aguas a las que llegan, o acumularse en los suelos pudiendo afectar al ecosistema mediante la cadena trófica.

Las principales vías de contaminación están relacionadas con el consumo y la excreción de fármacos y metabolitos en orina y heces, y también con la eliminación inadecuada o insuficiente de los medicamentos caducados o no consumidos. En cuanto al medio acuático, las vías principales son las aguas residuales, entre las que se incluyen las urbanas, hospitalarias, industriales e incluso las de origen agrícola o ganadero. Además, los residuos de medicamentos se pueden depositar en el suelo mediante excreción directa o debido a la reutilización de residuos orgánicos, y posteriormente filtrarse a aguas superficiales y/o profundas. (BIO Intelligence Service, 2013).

A escala mundial, destacan los siguientes productos farmacéuticos:

- *Analgésicos*, como el diclofenaco, el acetaminofén o el ibuprofeno e incluso los metabolitos de este último, que han sido encontrados en aguas residuales de diferentes orígenes.
- *Antihipertensivos*, como los beta-bloqueadores (atenolol, propanolol, etc.), el calcio-antagonista o los inhibidores de enzimas como la convertidora de angiotensina, pudiendo superar valores de $0.017\mu\text{g/L}$ en efluentes de aguas de algunos municipios según estudios.
- *Antibióticos*, como las tetraciclinas, los aminoglicósidos, los betalactámicos, etc. cuyo amplio uso ha incrementado su producción y su consumo, dando lugar a grandes vertidos en las masas de agua con manifestaciones de resistencia microbiana.

Evaluación de técnicas de oxidación avanzada y adsorción para la eliminación de cafeína en disolución acuosa

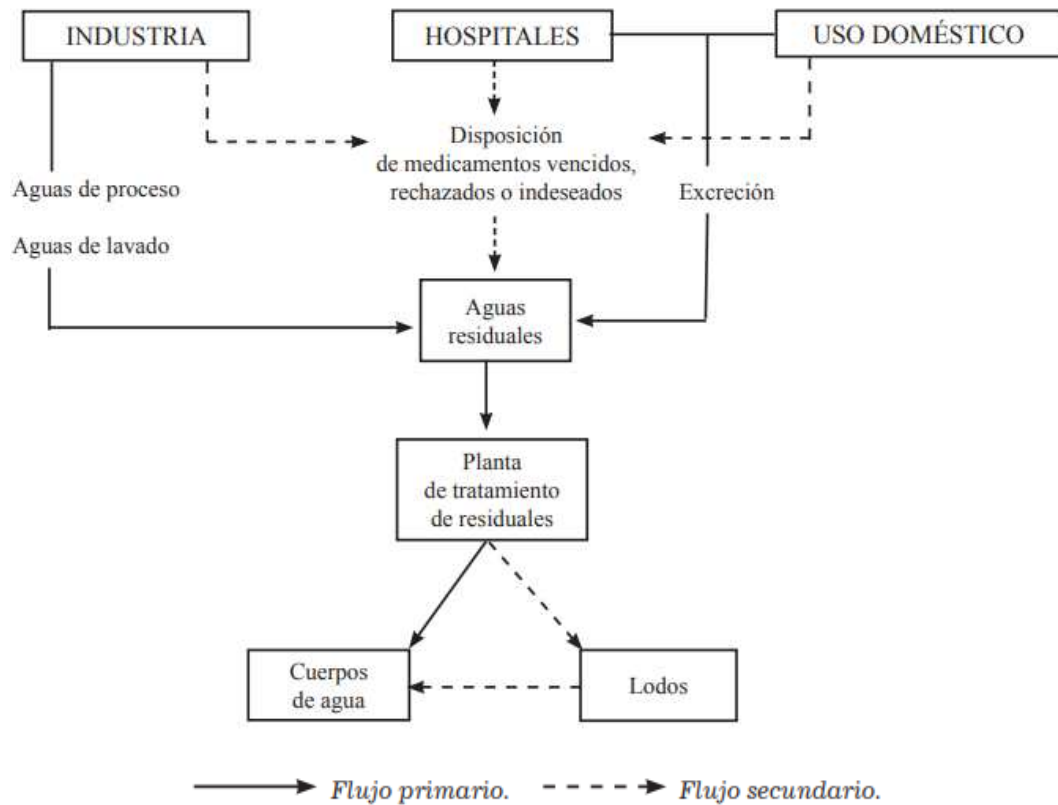


Figura 5: Principales rutas de entrada de los productos farmacéuticos a las aguas residuales y al medio ambiente (Quesada, Jáuregui, Whilhelm y Delmas, 2009).

Drogas ilícitas

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS) una droga se refiere a todas las sustancias psicoactivas que, al entrar en un ser vivo, puede modificar su percepción, estado de ánimo, cognición, conducta o funciones motoras.

Siguiendo lo establecido por la Organización de las Naciones Unidas (ONU), se denominan drogas ilícitas aquellas que no están bajo un control internacional, es decir, se producen, consumen o trafican fuera de un marco legal. Destacan entre ellas la anfetamina, la cocaína, la benzoilecgonina, la norcocaína, la heroína, etc.

En los últimos años las drogas ilícitas han destacado como contaminantes emergentes de interés. Los diversos tratamientos realizados en las plantas depuradoras son ineficientes para la recuperación de estos compuestos. Los estudios realizados para detectar las drogas de abuso

en las aguas son relativamente escasos (Petrovic et al., 2003), centrándose estos trabajos en la cocaína, estimulantes anfetamínicos, opiáceos y cannabis.

Estas sustancias entran a la red de aguas residuales mediante la excreción, la saliva o el sudor tras el consumo de drogas o por su eliminación de los laboratorios de drogas. Debido a la dificultad de eliminación de las drogas ilícitas y de sus metabolitos mediante tratamientos convencionales fisicoquímicos y biológicos, es necesario utilizar procesos de oxidación avanzada, osmosis u otros. No obstante, no se suelen incluir debido a sus altos costos, liberando por tanto las sustancias en cuestión a las aguas.

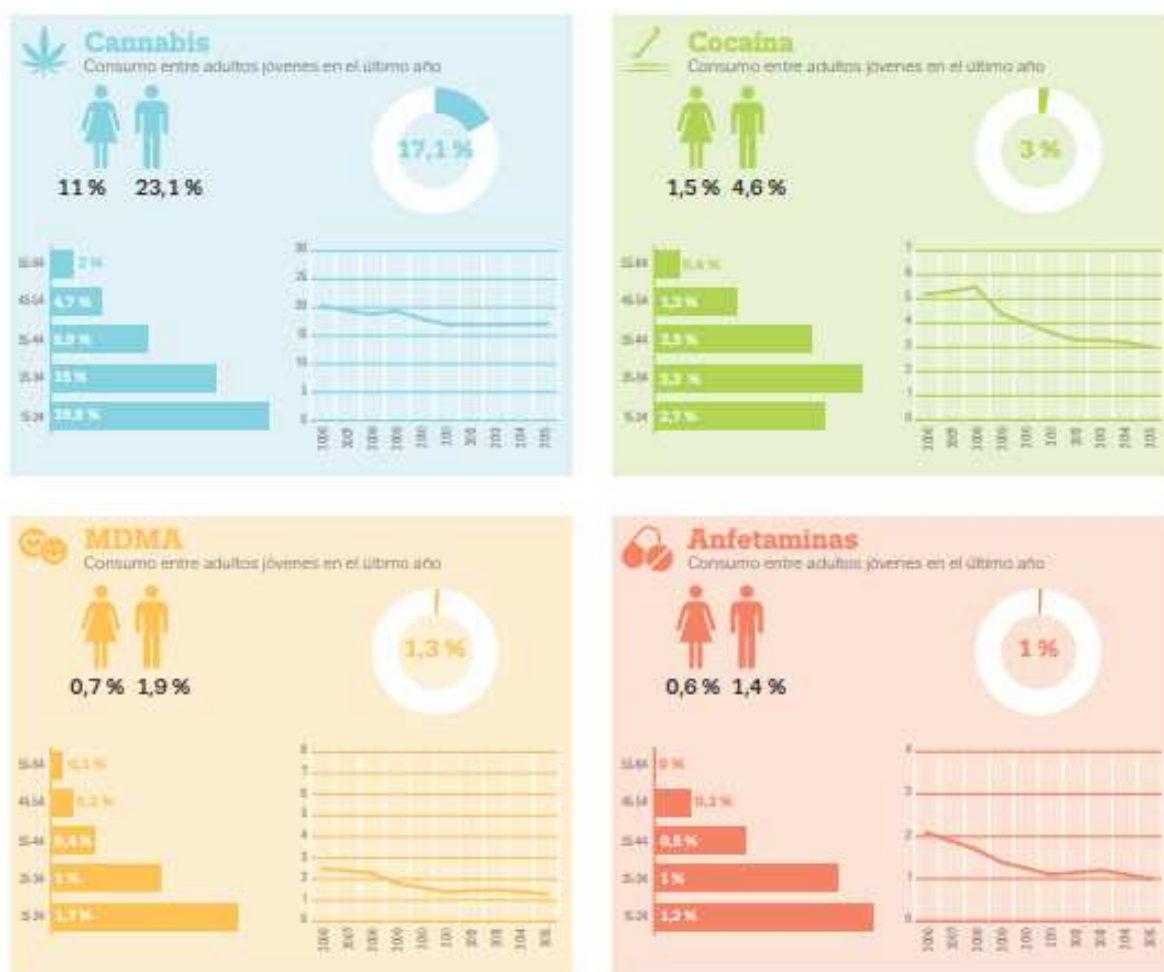


Figura 6: Estimaciones sobre el consumo de drogas entre adultos y jóvenes (15-34 años) en España (2017) (Observatorio Europeo de las Drogas y las Toxicomanías, 2017).

La determinación de su concentración en el ambiente es una herramienta indirecta para estimar los niveles de consumo en la comunidad y evaluar el potencial impacto ecotoxicológico.

Aunque las concentraciones de las diferentes drogas y sus metabolitos en las aguas superficiales se encuentran en el rango de nanogramos por litro, sus posibles efectos sobre la fauna y la salud humana no se pueden descartar, especialmente en las poblaciones vulnerables. (Varcárcel et al., 2012).

Hormonas esteroideas

Una hormona esteroide es un lípido capaz de actuar como una hormona. Constan de tres anillos con seis moléculas de carbono, uno con 5 carbonos y una cadena única, una estructura básica característica de la molécula de colesterol. Las hormonas esteroideas se producen en el sistema endocrino ya sea por glándulas o por órganos, afectando a diferentes procesos del cuerpo.

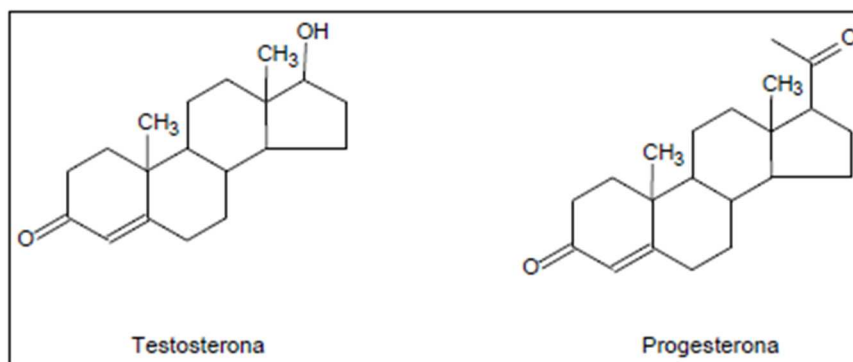


Figura 7: Estructura química de la hormona esteroide femenina y masculina.

Los principales tipos de hormonas esteroideas naturales son estrógenos, andrógenos y corticoides. Además de encontrarse de manera natural debido a que el ser humano las contiene, existen hormonas sintéticas de amplio uso, entre las que se incluyen las píldoras anticonceptivas (Vulliet, 2011).

Los estrógenos son un grupo de compuestos esteroideos, llamados así por su importancia en el ciclo de celo y en la función primaria de la hormona sexual femenina, siendo un compuesto muy abundante y excretado constantemente por las mujeres; entre los más estudiados están estrógenos naturales como la estrona, 17- β -estradiol y estriol; y estrógenos sintéticos como el 17- α -etinilestradiol; mientras entre los andrógenos, los compuestos naturales como testosterona y androstenoide, además de los sintéticos como oxandrolona y nandrolona, son

los más investigados, por su ocurrencia en las aguas superficiales y subterráneas (Gil et al.,2012).

Cuidado personal y surfactantes

Los productos de cuidado personal son aquellos que se utilizan directamente sobre el cuerpo humano, con la finalidad de alterar el olor, tacto o aspecto. Destacan entre otros:

- DEET-N, N-dietil-meta-toluamida, el ingrediente activo más común de los repelentes de insectos.
- Parabenos; ésteres de alquilo del ácido p-hidroxibenzoico, utilizados desde los años 1930 como agentes bacteriostáticos y fungistáticos en medicamentos, cosméticos, y alimentos.
- Bactericida y agentes antifúngicos; triclosán, ampliamente utilizado en productos domésticos, tales como rociadores de dientes, jabón y anti-microbianas.
- Almizcles policíclicos; tonalide y galaxolide utilizados como fragancias en una amplia gama de agentes de lavado y de limpieza y de higiene personal
- Filtros de protección solar UV/, compuestos principalmente por aromáticos conjugados lipofílicos, detectados en medio acuoso.

Estos productos llegan al medio ambiente mediante liberación dentro de las aguas superficiales o volatilizados en el aire, afectando a los organismos acuáticos y humanos en ciertas concentraciones. Además, también pueden ser introducidas por descargas de aguas contaminadas. Existen diversas investigaciones dedicadas al estudio de su eliminación en las plantas depuradoras. Los principales mecanismos involucrados en la eliminación de estas sustancias son la adsorción sobre los sólidos suspendidos y la biotransformación en metabolitos hasta hoy desconocidos en su mayor parte (Farré, Kantiani, Petrovic, Pérez y Barceló, 2012).

La eliminación incompleta de alguna de estas sustancias en las plantas de tratamiento o las descargas de aguas residuales no tratadas al medio provoca la detección frecuente de estos compuestos en las aguas superficiales (Kolpin et al.,2002).

Por otro lado, los surfactantes son compuestos muy utilizados en detergentes, dispersantes, agentes espumantes, emulsificantes y solubilizantes. Entre los diferentes tipos de surfactantes que existen, cabe destacar la preocupación por los residuos de los tensoactivos aniónicos del tipo sulfonato alquilbenceno lineal (LAS) y no aniónicos, del tipo alquilfenolpolietoxilado (APEO).

Han sido numerosos los estudios que han evaluado la concentración de este tipo de contaminante en aguas superficiales como ríos o aguas costeras debido a la gran aplicación que tienen, como en la industria textil, papelera, agrícola, de aceites, combustibles y lubricantes, de metales y de plásticos.

Parafinas cloradas

Se trata de mezclas técnicas de alcanos de cadena lineal policlorados. Sus cadenas hidrocarbonadas tienen entre 10 y 30 átomos de carbono y los porcentajes de cloro que contienen se encuentran entre el 30 y el 70%.

Comercialmente, estas mezclas se pueden clasificar según la longitud de la cadena en:

- Parafinas cloradas de cadena corta, entre 10 y 13 átomos de carbono.
- Parafinas cloradas de cadena media, entre 14 y 17 átomos de carbono.
- Parafinas cloradas de cadena larga, entre 18 y 30 átomos de carbono.

La producción mundial de formulaciones comerciales está entorno a unas 300.000 toneladas por año, siendo las más tóxicas y utilizadas las de cadena corta (United Nations Environmental Programme. Environmental Health Criteria 181).

Sus principales características se resumen en una baja presión de vapor, una alta viscosidad y la presencia en ellas de propiedades químicas que les hacen considerablemente buenos como retardantes de llama y estabilizantes químicos. Las principales aplicaciones que tienen gracias a estas propiedades son como aditivos en fluidos de corte y lubricantes para carpintería metálica, como plastificantes en materiales de PVC, en pinturas, etc.

Debido al desconocimiento de algún origen natural de estos compuestos, se considera que las concentraciones en las que se encuentran en el medio ambiente son resultado de su uso, producción y un mal desecho de los productos y residuos. Son compuestos persistentes que se han llegado a encontrar en material biológico del ártico, por lo que se deduce que pueden ser transportadas a grandes distancias y que su degradación tanto química como biológica es lenta. La Unión Europea las ha catalogado como sustancias prioritarias en el agua y ha limitado la comercialización y el uso de estas. Además, la Agencia para la Investigación del Cáncer ha incluido como posibles cancerígenos humanos aquellas parafinas de unos 12 átomos de carbono de media y un contenido de cloro del 60%.

El análisis de las parafinas cloradas presenta una gran dificultad debido, por un lado, a la extrema complejidad de las mezclas, que contienen miles de congéneres individuales y con una gran variedad de propiedades físico-químicas, y, por otro, a la escasez de patrones individuales (Eljarrat E, Barceló D, 2006).

Por tanto, actualmente las necesidades de investigación se centran en el desarrollo de métodos de análisis que tengan una mayor sensibilidad y selectividad para una mayor fiabilidad de los resultados sobre su presencia en el medio ambiente.

Compuestos perfluorados

La estructura de este tipo de compuestos se caracteriza por tener átomos de flúor sustituyendo los átomos de hidrógeno de la cadena hidrofóbica, de modo que el enlace F-C le confiere a la molécula una mayor hidrofobicidad, oleofobicidad y tensoactividad. No son compuestos combustibles, resisten adecuadamente a la acción de ácidos fuertes o compuestos con pH básico, además de ser agentes oxidantes y propensos a la fotólisis. De esta manera permite unos usos y aplicaciones muy interesantes en campos muy diversos como la electrónica, la química y la medicina (Matsuo, 2007).

Una vez liberados al medio ambiente, los PFCs son resistentes a hidrólisis, fotólisis y procesos metabólicos, lo que les hace extremadamente persistentes. Algunos estudios encaminados a estudiar la acumulación y los efectos sobre la salud de animales han demostrado que los PFCs

afectan al metabolismo de lípidos, dañan el sistema inmunológico, causan problemas de desarrollo y son cancerígenos (Das et al., 2017).

Entre los compuestos perfluorados más investigados se encuentran el sulfonato de perfluorooctano o PFOS y el ácido perfluorooctanoico o PFOA.

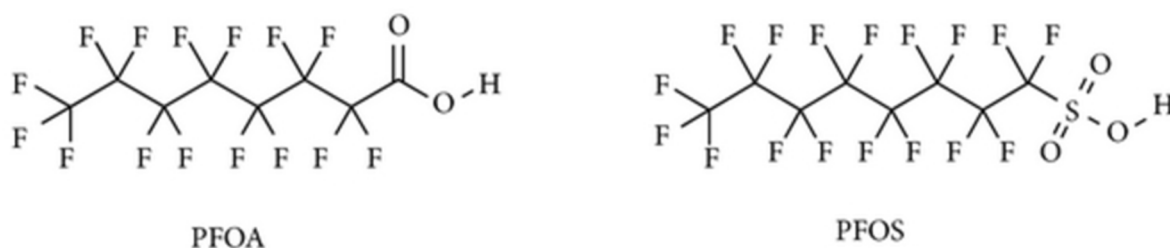


Figura 8: Estructura química del ácido perfluorooctanoico y del sulfonato de perfluorooctano.

Las principales aplicaciones del PFOS han sido como refrigerante, detergente, y polímero, en preparados farmacéuticos, retardantes de llama, lubricantes, adhesivos, cosméticos, insecticidas, etc. Por otro lado, el PFOA ha sido utilizado para la fabricación de fluoropolímeros y fluoroelastómeros en productos comerciales como tejidos, alfombras, recipientes alimentarios, y automóviles.

Retardantes de llama/fuego

Se trata de un tipo de sustancias químicas que actúan como retardantes de llama en una serie de productos que deben cumplir con las normas de seguridad contra incendios. Son compuestos con una gran importancia en materia de prevención de incendios, pero suponen un problema ya que no son eliminados totalmente en las plantas de tratamiento, de modo que forman parte de los compuestos principales en contaminación de las aguas.

Entre estas sustancias, se encuentran aquellos compuestos basados en organofosfatos, tales como el tris (cloro isopropil) fosfato (TCPP) y tris (2-cloro etil) fosfato (TCEP), detectándose este último con menor frecuencia y concentración (Ahel, Giger y Schaffner, 1994).

Por otro lado, también se incluyen en este grupo los retardantes de llama bromados (BFRs), entre los que se encuentran bifenilos polibromados (PBB), éteres bifenílicos polibromados

(PBDE), tetrabromobisfenol A (TBBPA) y hexabromociclododecano (HBCD). La producción mundial es de unas 200.000 toneladas al año.

Se observan elevadas concentraciones en puntos cercanos a zonas de reciclaje de residuos electrónicos. El principal problema que suponen son sus efectos en la salud, como la toxicidad sobre el comportamiento neurológico, disruptor endocrino y, posiblemente cáncer.

Compuestos “Estilo de vida”

Otros compuestos que se han encontrado en las aguas subterráneas en contacto con las aguas residuales son la cafeína, la nicotina y edulcorantes artificiales (acesulfame, sacarina, ciclamato, sucralosa) que se consideran compuestos estilo de vida pudiendo definirse como aquellos que se consumen para satisfacer aspiraciones u objetivos sin relación con la salud en el estilo estricto.

Estudios realizados en España determinan porcentajes relativamente altos de cafeína y nicotina en acuíferos, entorno al 80% y 70% respectivamente. Además, analizando la presencia de cafeína en aguas residuales de hospitales se han encontrado concentraciones que oscilan entre 0,1 y 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

También se detectan metabolitos de la cafeína en medios acuosos, como la teobromina y la teofilina en un porcentaje de un 50% para ambos, y paraxantina cuya concentración es considerablemente menor.

3.2.2. Contaminantes antropogénicos: Cafeína

En los últimos años, la cafeína, se ha venido detectando de forma continua en los efluentes de las estaciones de depuración de aguas residuales (EDAR), en agua superficial, agua marina, potable y subterránea en todo el mundo gracias al gran avance y desarrollo de nuevos métodos de análisis más avanzados y sensibles (Barceló y Postigo, 2014).

Según la definición del Consejo Europeo de Información Alimentaria, la cafeína, “es un compuesto alcaloide del grupo de las xantinas presente en varias plantas como en los granos de café y cacao, hojas de té, bayas de guaraná y nuez de cola que, se añade, en ocasiones, a

refrescos y a diversas medicinas y que actúa como pesticida natural protegiendo las plantas de los insectos que se alimentan de ellas.

La cafeína, o químicamente hablando 1,3,7-trimetilxantina, es un alcaloide del grupo de las xantinas, concretamente de las metilxantinas, cuya fórmula química es $C_8H_{10}N_4O_2$ y su masa molecular es de 194,19 g/mol.

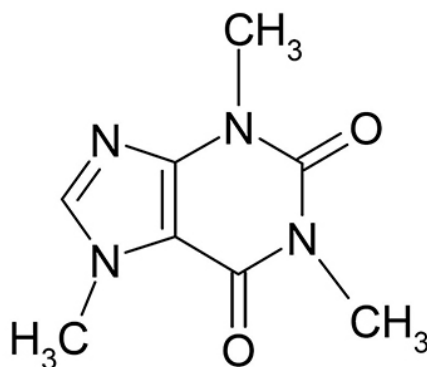


Figura 9: Estructura química de la cafeína.

Se trata de una molécula aquiral por lo que no presenta enantiómeros ni esteroisómeros. Se encuentra en forma de polvo cristalino o cristales sedosos, blancos o casi blancos. Es una sustancia soluble en soluciones concentradas de benzoatos/salicilatos alcalinos, bastante soluble en agua con gran facilidad si esta se encuentra en ebullición y con un punto de fusión entorno a los 511 K.

La principal función de la cafeína es como estimulante del sistema nervioso central debido a su acción como antagonista de la adenosina. Tarda aproximadamente 40 minutos en llegar al torrente sanguíneo y su vida media es de 2,5 a 4,5 horas (OECD, 2002). Al metabolizarse, pierde uno de los grupos metilo dando lugar a la paraxantina, principal metabolito de la cafeína.

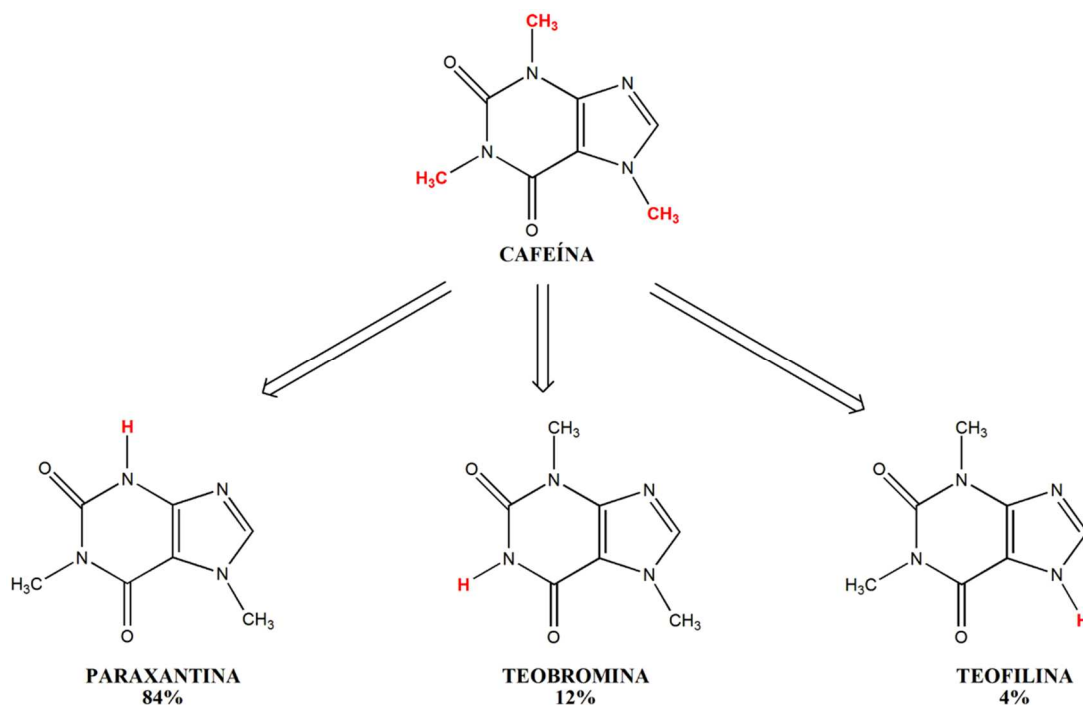


Figura 10: Metabolitos de la cafeína.

La paraxantina se excreta en orina como otras xantinas, ácido úrico y uracilos, mientras que la excreción de cafeína como tal en orina representa el 1-3% del total ingerido, lo que quiere decir que este porcentaje resulta desalojado a través de los conductos de agua residual de nuestra ciudad (Gil-Antuñano et al., 2008).

Las vías principales de entrada de la cafeína en el medio acuático son el consumo en el hogar, el uso hospitalario y el uso agrario, ya sea por excreción tras la ingesta en alimentos, bebidas y medicamentos, por eliminación directa derivada del consumo o por disolución de la cafeína en las aguas de riego de los cultivos. Además, también pueden introducirse en el medio mediante descargas de aguas residuales e incluso de las ya tratadas en el caso de que este contaminante no pueda ser eliminado en las EDARs.

Pese a encontrarse en concentraciones del orden de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, la producción mundial de cafeína, que se encuentra entre 10.000 y 15.000 toneladas al año, y el elevado consumo de esta han dado lugar a que la cafeína se considere un trazador de la contaminación doméstica, siendo uno de los contaminantes más importantes del agua.

3.3. Tratamientos de eliminación de contaminantes emergentes

El tratamiento de las aguas residuales en las EDARs convencionales puede constar de varias etapas, sin necesidad de incluirlas todas. Los métodos considerados en ellas se basan fundamentalmente en procesos físico-químicos y procesos biológicos, de modo que sólo son capaces de eliminar parámetros como DBO₅, DQO, sólidos suspendidos totales o nutrientes, teniendo una capacidad limitada en cuanto a la eliminación de contaminantes emergentes que se encuentran presentes en las aguas residuales urbanas (Prados, 2010; Ratola et al., 2012).

Estos métodos no son satisfactorios para la eliminación de *CEs* y menos aun considerando que el éxito de la eliminación de estas sustancias varía considerablemente en función de las propiedades de cada uno de los contaminantes. Por tanto, es necesario evaluar la eficacia de otros métodos que minimicen las concentraciones de estos compuestos a un relativo bajo costo tanto energético como económico.

Los tratamientos considerados para la eliminación de *CEs* se describen brevemente a continuación.

3.3.1. Tratamientos físico-químicos

Este tipo de tratamientos se basan en la separación de componentes de la mezcla debido a las diferentes propiedades físicas o químicas de estos.

Tras la realización de estudios de eliminación de *CEs* mediante coagulación/floculación, se observó que el porcentaje de eliminación se encontraba por debajo del 30% para un gran número de compuestos. (Patiño et al., 2014). Para el desarrollo de estos estudios, se adicionaron a las aguas agentes químicos como aluminio o sales de hierro, que actuaron como coagulantes o floculantes con el fin de causar la desestabilización de las partículas coloidales permitiendo su agregación, seguida de la sedimentación de estos (Adams et al., 2002).

3.3.2. Tratamientos biológicos

Los sistemas biológicos consisten en la degradación de la materia orgánica mediante sistemas aerobios y anaerobios (Homem & Santos, 2011). Johnson y Sumpter mostraron que tratamientos como lodos activados y filtros de goteo biológico pueden convertir rápidamente

compuestos orgánicos acuosos en biomasa que luego se puede separar de la fase acuosa por sedimentación (Jhonson y Sumpter, 2001).

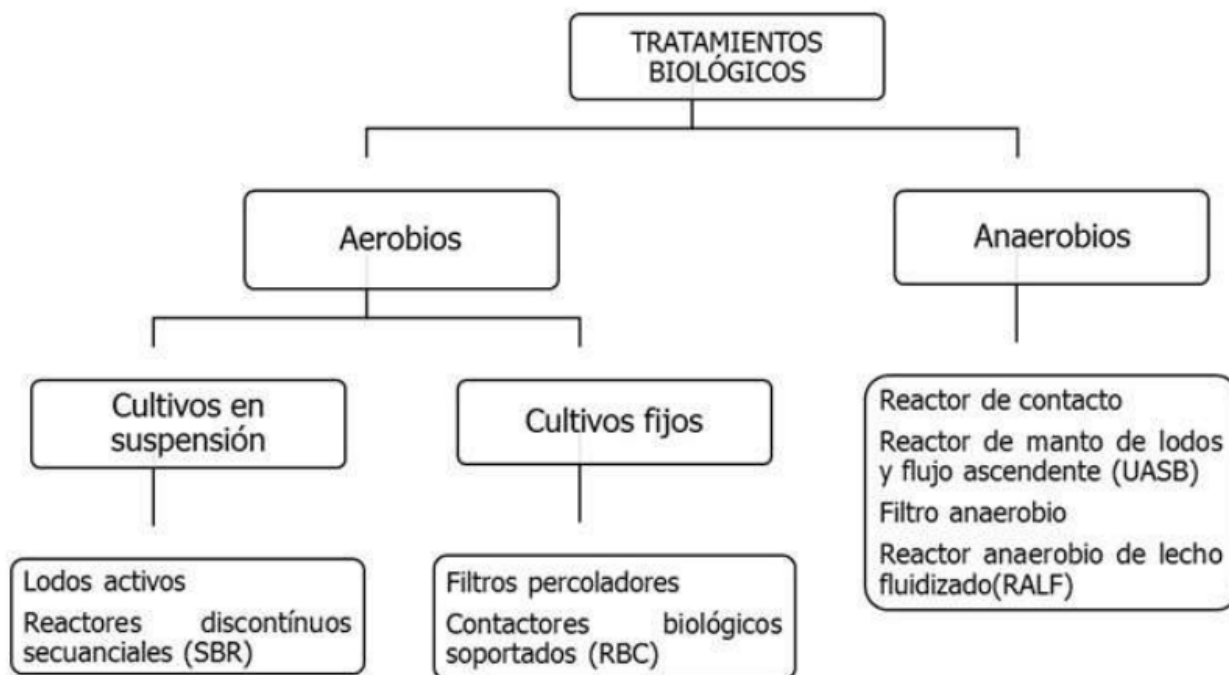


Figura 11: Sistemas de tratamiento biológico (Fernández-Alba et al., 2006)

No obstante, los tratamientos biológicos solo remueven una parte del amplio rango de CE, particularmente los polares (Bolong et al., 2009).

3.3.3. Tratamientos con membranas

También se han llevado a cabo estudios para la eliminación de contaminantes emergentes con tecnologías de membrana cuyo uso se está incrementando en este campo, tales como microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa e incluso electrodiálisis.

En cuanto a la nanofiltración (NF) y la ósmosis inversa (RO), se observa que estos métodos presentan buenas retenciones para algunos de los microcontaminantes que se resisten a los métodos convencionales, concretamente compuestos orgánicos.

Otras técnicas como la microfiltración y ultrafiltración presentan una capacidad de retención limitada de las membranas y fenómenos de ensuciamiento, por lo que no son completamente efectivos para este tipo de compuestos. Sin embargo, se han realizado estudios sobre la

combinación de tratamientos con membranas y pretratamientos o postratamientos que sean capaces de eliminar o reducir los compuestos orgánicos que forman parte del ensuciamiento, de modo que se produzca un permeado reutilizable.

Por otro lado, los procesos de ósmosis inversa son muy utilizados en la actualidad ya que se han desarrollado otros tipos de membranas que favorecen la separación. Asimismo, se pueden utilizar métodos como la electrodiálisis, en la que se aplica una corriente eléctrica a través de la membrana para separar ciertos compuestos del agua residual, facilitando el transporte de iones a través de los poros de la membrana.

En los últimos años, el desarrollo de las tecnologías denominadas *tecnologías híbridas* han permitido la eliminación de CE's mediante algunas de ellas, como biorreactores de membrana (MBR), y la combinación de éstos con otros métodos de eliminación. Es posible la mejora de la efectividad del tratamiento mediante la combinación con un sistema en serie de tratamiento con membranas -NF, -RO, la aplicación de UV y la adsorción en carbón activo granular.

Los MBR son eficaces en la eliminación de contaminantes orgánicos hidrófobos y fácilmente biodegradables y menos eficaz para contaminantes hidrófilos y biológicamente persistentes (Tadkaew et al., 2011). Pese a la buena eficacia de esta tecnología, el elevado costo debido a la parada en la producción necesaria para la limpieza física y química es un factor importante para tener en cuenta.

3.3.4. Tratamientos de oxidación y ozonización

Las tecnologías relacionadas con procesos avanzados de oxidación son las más prometedoras en la eliminación de contaminantes emergentes, destacando aquellas que emplean cloro u ozono, sin embargo, las reacciones que se dan en este tipo de tratamientos producen subproductos con efectos por ahora desconocidos.

Estos procesos permiten la total o parcial eliminación de compuestos resistentes a los tratamientos convencionales, reducen la toxicidad y son capaces de destruir microorganismos. Se basan en procesos físico-químicos que cambian la estructura química de los contaminantes mediante la generación y uso de especies altamente activas como el radical hidroxilo. Mediante

la utilización de estos métodos se hace posible una reducción de DQO, toxicidad y COT, ya que las especies que intervienen presentan una elevada reactividad.

Tabla 5: Tecnologías basadas en procesos avanzados de oxidación usadas para el tratamiento de aguas (Prados, 2010)

Procesos fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Oxidación en agua sub/supercrítica	UV de vacío (UVV)
Reactivo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	UV/ H_2O_2
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton (UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)
Radiólisis	UV/ O_3
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea
Ultrasonidos (US)	
Ozonización	

De los procesos avanzados de oxidación, sobre el que más estudios se han realizado para la eliminación de los contaminantes emergentes es la ozonización. Debido a su alto potencial de oxidación, el tratamiento con ozono se emplea en el tratamiento de agua potable para la desinfección, consiguiendo así una reducción en la formación de productos de desinfección y mayor biodegradabilidad (Broséus et al., 2009).

Por otro lado, es posible la eliminación de contaminantes emergentes mediante oxidación con UV. Aunque la eficacia de este método es baja, se puede mejorar considerablemente al combinarla con procesos como la ozonización. (Rivas et al., 2012).

3.3.5. Procesos de adsorción

Una de las técnicas más utilizadas para la eliminación de contaminantes orgánicos en aguas es la adsorción, por lo que se ha estudiado su aplicación con contaminantes emergentes. Se trata de un proceso que no genera subproductos no deseables en el agua potable, pero requiere una gran cantidad de adsorbente en el caso de contaminantes polares. La eficacia de adsorción es función de las propiedades del adsorbente empleado, como el área superficial, la morfología y la química superficial (Rivera-Utrilla et al., 2009).

Tabla 6: Relación entre eficacia y adsorbente en métodos de adsorción de CEs (Patiño et al., 2014).

Compuesto/s	Adsorbente/s	Eficacia (%)
Imidazoles	Carbón activo	90
Sulfonamidas	Carbón activo	90
Amoxicilina	Carbón activo	95
	Bentonita	88
Ofloxacino	Nanotubos de carbono	>80
Estradiol	Carbón activo	≈100
Estrona		
Estriol		
Etinilestradiol mestranol		
Triclosán	Carbón activo granular	60
	Caolinita	32.3
	Montmorillonita	10.5
Triton X-series	Nanotubos de carbono	80-95

Este proceso de superficie se da cuando una fase adsorbente concentra en la interfase el material adsorbido o adsorbato siendo este gas, líquido o sólido. Se trata de un fenómeno que ocurre en la naturaleza, tanto en sistemas físicos, biológicos y químicos, donde una sustancia se une a una superficie por una atracción debida a fuerzas electrostáticas, de Van der Waals o químicas.

La adsorción puede ser de dos tipos dependiendo del tipo de atracción entre las moléculas del adsorbente y las del adsorbato:

- Adsorción química o quimisorción, debida a las fuerzas de naturaleza química. Los factores más influyentes están relacionados con las propiedades de la superficie, como su área superficial y su polaridad.
- Adsorción física, debida a las fuerzas de Van der Waals y a las electroestáticas. La temperatura, la concentración de la especie y la naturaleza química del sólido influyen considerablemente en el proceso.

Cabe destacar la importancia de las condiciones operativas de las plantas de tratamiento, ya que, en el caso de no operar en condiciones adecuadas para la eliminación de estos contaminantes, serían necesarios tratamientos terciarios como la adsorción.

4 | MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Materiales

A continuación, se detallan los materiales empleados para la evaluación de las diferentes técnicas, así como los equipos utilizados.

4.1.1. Material vegetal

Para la evaluación del método de adsorción se han utilizado como bioadsorbentes residuos agroindustriales de alcachofa, cladodios de *Opuntia* y residuo de almazara (Figura 12).



Figura 12: Residuos de almazara, brácteas externas de alcachofa seca y cladodios de Opuntia.

En cuanto a los residuos de almazara principalmente huesos de aceituna, han sido suministrados por Almazara Nuestra Señora de la Asunción, Socovos (Albacete).

En el caso de la biomasa de alcachofa, los pasos a seguir han sido los siguientes:

Evaluación de técnicas de oxidación avanzada y adsorción para la eliminación de cafeína en disolución acuosa

- Separación de las brácteas.
- Lavado con agua destilada para eliminar el polvo y las impurezas solubles.
- Secado en un horno de ventilación forzada a 65 °C durante aproximadamente 48 horas.
- Trituración mediante un molino y tamizado de las brácteas secas para conseguir una granulometría uniforme de espesor menor de 1 mm.

Para la preparación de la biomasa de *Opuntia* la manera de proceder se detalla a continuación:

- Lavado de los cladodios de *Opuntia* con agua desionizada para eliminar el polvo y las impurezas solubles.
- Escurrimiento de los cladodios.
- Corte en tiras de unos 4 cm, realizando una incisión por la parte interior que los separe en dos mitades para acelerar el proceso de secado.
- Secado en un horno de ventilación forzada a 65 °C durante 2 o 3 días.
- Trituración mediante un molino y tamizado del polvo obtenido para conseguir una granulometría uniforme de espesor menor de 1 mm.

Para contrastar los resultados obtenidos se ha aplicado también un tratamiento de adsorción con un adsorbente clásico como es el carbón activo comercial en polvo, cuya masa molar es de 12,01 g/mol.

4.1.2. Productos químicos

En cuanto a productos químicos, se han utilizado los siguientes:

Biodyozon

Se trata de una disolución acuosa-gaseosa generada mediante electrólisis empleando como precursores agua y sal (NaCl) y formada por cuatro compuestos de gran poder oxidante y desinfectante: ozono, peróxido de hidrógeno, iones hipoclorito y ácido hipocloroso.

Este producto requiere ser caracterizado ya que pierde la riqueza con facilidad (pierde el cloro libre). Se realiza mediante un test en cubetas de cloro que consiste en la reacción entre el cloro

libre de una disolución débilmente ácida con dipropil-p-fenilendiamina (DPD) y que da lugar a un colorante violeta rojizo que se determina fotométricamente (tabla 7).

Tabla 7: Caracterización del Biodyozon comercial experimentalmente.

Concentración de Biodyozon	Cl libre
0,9 mL de Biodyozon/1 L disolución	0,8 ppm
1,2 mL de Biodyozon/1 L disolución	1,7 ppm

Peróxido de hidrógeno

Se ha utilizado peróxido de hidrógeno (H₂O₂) comercial de concentración 30% v/v.

Disoluciones estándar

- Patrón de cafeína

Se ha preparado 1 L de disolución patrón de cafeína de concentración 1000 ppm. Esta es la disolución madre que se ha utilizado durante todo el estudio.

- Patrones para la determinación espectrofotométrica de la cafeína

Se han preparado 5 disoluciones de cafeína de concentraciones 0, 5, 10, 25 y 50 ppm.

Tabla 8: Volúmenes para la preparación de disoluciones patrón.

Concentración final (ppm)	0	5	10	25	50
Volumen tomado de la disolución madre (mL)	0	0,5	1	2,5	5
Volumen de agua destilada (mL)	100	99,5	99	97,5	95
Volumen total del patrón (mL)	100	100	100	100	100

- Disoluciones para los tratamientos de oxidación avanzada

Se han preparado 3 disoluciones de 1 L y concentración real 50 ppm cada una a partir de la disolución madre de 1000 ppm para los diferentes tratamientos de oxidación realizados.

4.1.3. Equipo instrumental

El equipo utilizado consta de un cromatógrafo HPLC, un espectrofotómetro y un equipo de tratamiento UV.

Cromatógrafo HPLC

Se trata de un Cromatógrafo líquido modular Waters equipado con dos bombas de alta presión modelo M510, detector PDA 996 y autoinyector modelo 717 plus. Además, consta de dos detectores en línea, uno de fotodiodos y otro fluorimétrico. La columna utilizada es una columna de fase inversa C18 con tamaño de partícula 5 μm y de dimensiones 250 mm de longitud y 4,6 mm de diámetro interno (Figura 13).

El programa desde el cual se procesan los datos en un ordenador personal es el "Millenium 2010 Chromatography Manager".



Figura 13: Cromatógrafo HPLC modular Water. Bombas de alta presión a la izquierda de la imagen.

En el método utilizado se utilizan dos bombas: la bomba A, mueve un caudal de acetonitrilo de 0,40 mL/min.; la bomba B, mueve un caudal de agua acidulada con ácido fosfórico 0,1% de 0,20 mL/min.

Espectrofotómetro UV/visible

Se trata de un espectrofotómetro UV/VIS de fotodiodos Agilent, modelo 8453, controlado por un software de uso general, el Agilent ChemStation para espectroscopía UV-visible en un ordenador personal (Figura 14).

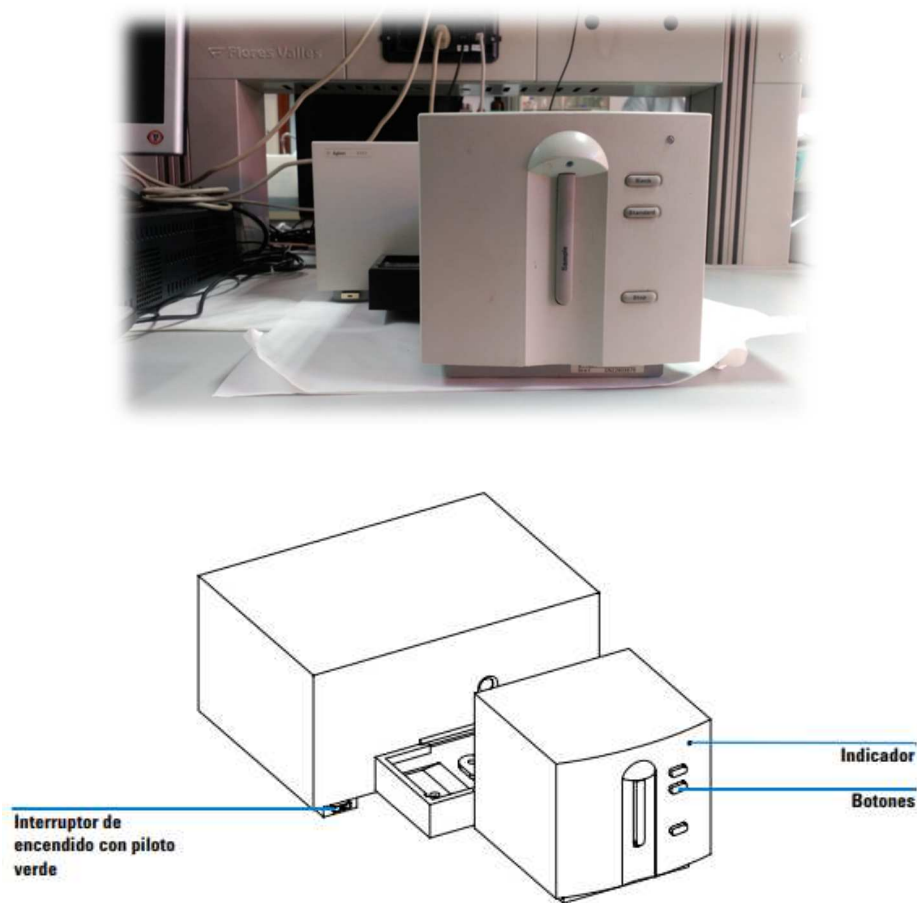


Figura 14: Imagen real y vista esquemática del espectrofotómetro UV/Visible.

Equipo de tratamiento UV

Consta de una lámpara UV de baja presión de 8 W de potencia. Sus dimensiones son 40 cm de longitud y 8,5 cm de diámetro y trabaja a una longitud de onda de 254 nm (Figura 15).



Figura 15: Equipo de tratamiento UV.

Es importante la limpieza de la lámpara con agua destilada antes de cada tratamiento.

4.2. Métodos

Las técnicas aplicadas se agrupan en tratamientos de oxidación avanzada, desglosándose en cuatro métodos oxidativos, y, por otra parte, en tratamientos de bioadsorción.

4.2.1. Tratamientos oxidativos

Las técnicas de oxidación avanzada que se han estudiado para la eliminación de la cafeína en este trabajo, han sido las siguientes:

- Oxidación con radiación UV.
- Oxidación con Bidozon y radiación UV.
- Oxidación con peróxido de hidrógeno y radiación UV.
- Oxidación con Bidozon.

Una vez finalizada la toma de muestras, se procede a su análisis por HPLC y posterior comparación con los patrones de cafeína preparados.

Oxidación con radiación UV

La disolución a tratar se introduce en el equipo de tratamiento UV y se toman muestras a diferentes tiempos (Figura 16).

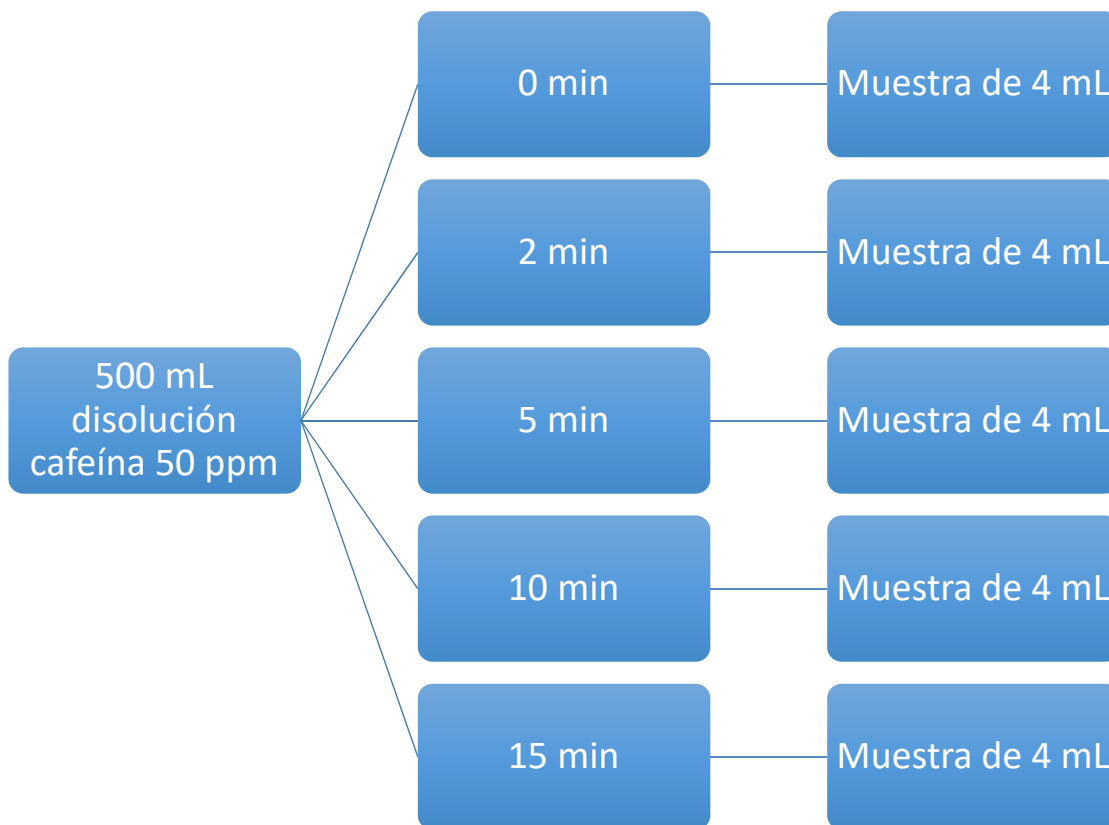


Figura 16: Esquema seguido para el desarrollo y la toma de muestras en el proceso de oxidación con radiación UV.

Tras el tratamiento correspondiente, la evaluación de la cafeína residual se realiza mediante análisis cromatográfico de las diferentes muestras realizadas.

Evaluación de técnicas de oxidación avanzada y adsorción para la eliminación de cafeína en disolución acuosa

Oxidación con Bodayozon y radiación UV

En este método se introduce la disolución de cafeína adicionada con Bodayozon en el equipo de tratamiento UV y se toman muestras a diferentes tiempos.

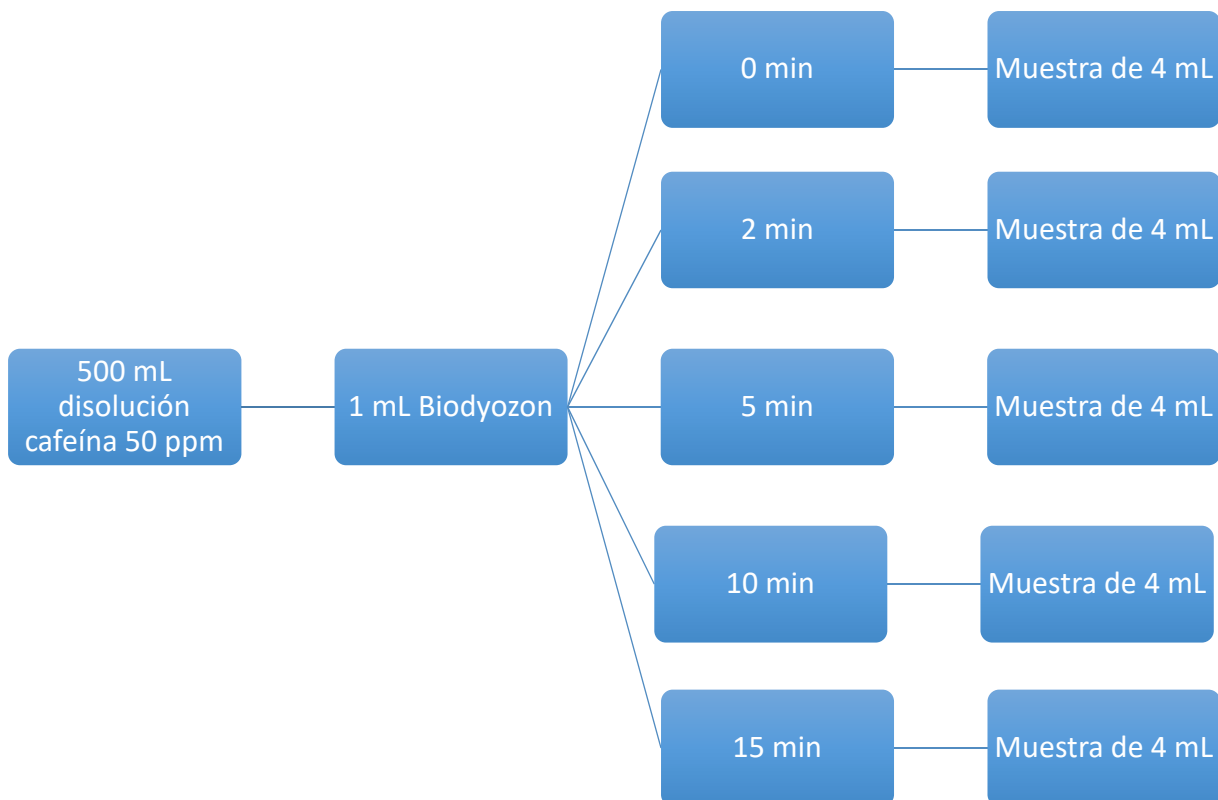


Figura 17: Esquema seguido para el desarrollo y la toma de muestras en el proceso de oxidación con Bodayozon y radiación UV.

Al finalizar el tratamiento, las muestras se analizan cromatográficamente para determinar la cafeína residual remanente.

Oxidación con peróxido de hidrógeno y radiación UV

En este método se introduce la disolución de cafeína adicionada con H₂O₂ en el equipo de tratamiento UV en la lámpara UV y se han tomado muestras a diferentes tiempos.

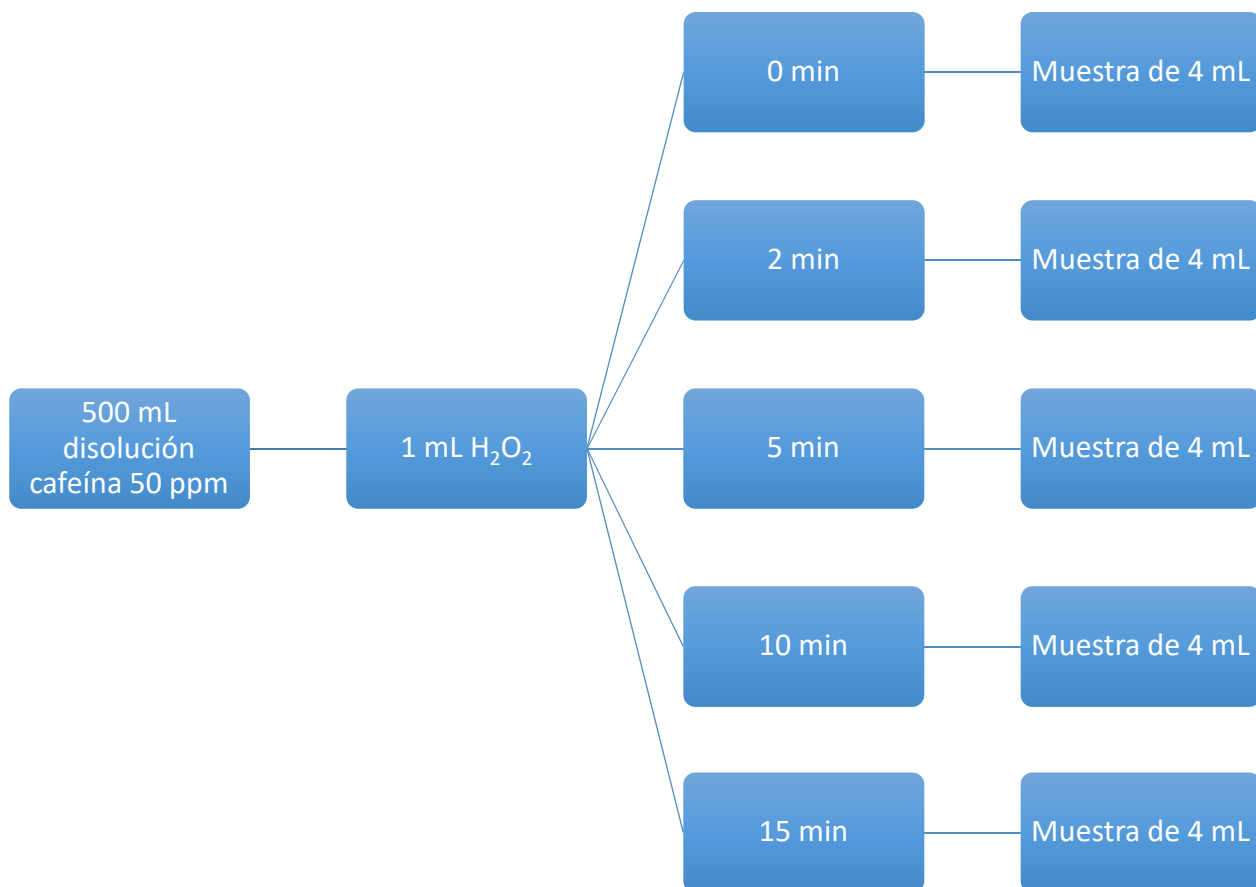


Figura 18: Esquema seguido para el desarrollo y la toma de muestras en el proceso de oxidación con peróxido de hidrógeno y radiación UV.

Después del tratamiento, se analizan las muestras por HPLC para cuantificar la cafeína remanente.

Oxidación con Biodyozon

En este tratamiento se ha sometido la disolución de cafeína a diferentes concentraciones de Biodyozon, y se ha visto la efectividad de este método a diferentes tiempos. A modo de resumen se presenta a continuación el esquema llevado a cabo para el desarrollo de este tratamiento.

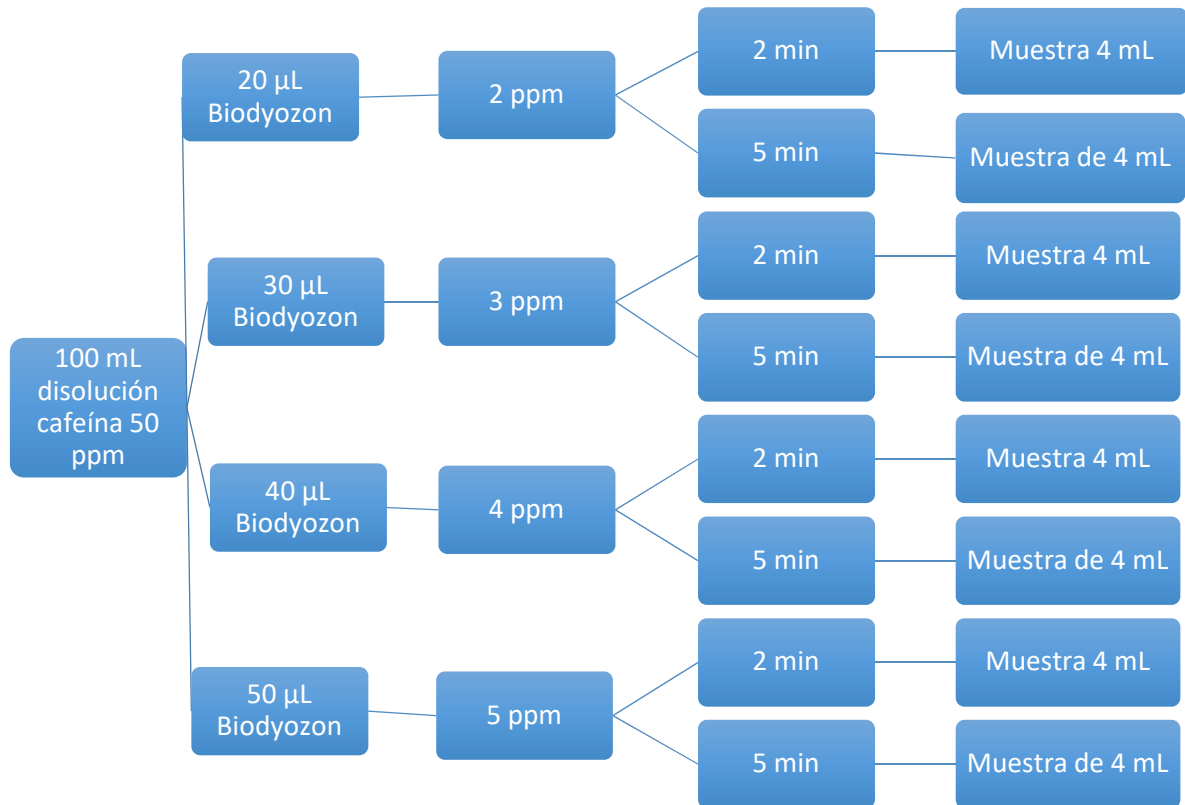


Figura 19: Esquema seguido para el desarrollo y la toma de muestras en el proceso de oxidación con Biodyozon.

Mediante HPLC, se determina la cafeína remanente después de los diferentes tratamientos realizados.

4.2.2. Proceso de bioadsorción

Las técnicas para el estudio de la eliminación de cafeína en disoluciones acuosas mediante procesos de bioadsorción se han hecho con dos materiales vegetales y un adsorbente clásico. Para la realización del estudio se han preparado las muestras que se muestran a continuación.

Tabla 9: Medidas para la preparación de los ensayos de bioadsorción.

Adsorbente	Dosis de biomasa	Concentración inicial de cafeína	Volumen total de muestra (mL)
Biomasa de alcachofa	2 g/L	50 ppm	100
Biomasa de alcachofa	5 g/L	50 ppm	100
<i>Biomasa de Opuntia</i>	2 g/L	50 ppm	100
<i>Biomasa de Opuntia</i>	5 g/L	50 ppm	100
Residuos de almazara	2 g/L	50 ppm	100
Residuos de almazara	5 g/L	50 ppm	100
Carbón activo	2 g/L	50 ppm	100

Estas disoluciones se mantienen en agitación a una temperatura controlada de 25°C durante 24 horas, se microfiltran con un filtro de nylon de 0,45 µm para retirar los posibles restos de suciedad y partículas de biomasa que puedan existir, y se determina la cafeína residual por HPLC.

4.2.3. Determinación espectrofotométrica de la cafeína

A partir de los patrones de 0, 5, 10, 25, y 50 ppm de cafeína se ha observado la tendencia de los valores de absorbancia de la cafeína. Para ello, se ha utilizado el espectrofotómetro UV/VIS para medir la absorbancia de cada disolución patrón a una determinada longitud de onda.

Evaluación de técnicas de oxidación avanzada y adsorción para la eliminación de cafeína en disolución acuosa

Para seleccionar esta longitud de onda, se ha introducido el patrón más diluido (5 ppm) en el espectrofotómetro. La longitud de onda en la que la absorbancia de la sustancia a analizar sea máxima, será la longitud de onda de trabajo (λ_{\max}).

$$\lambda_{\max} = 273 \text{ nm}$$

Los datos recogidos para la recta de calibración son los siguientes:

Patrones (ppm)	Absorbancia a 273 nm
0	0
5	0,23479
10	0,49377
25	1,09870
50	2,29380

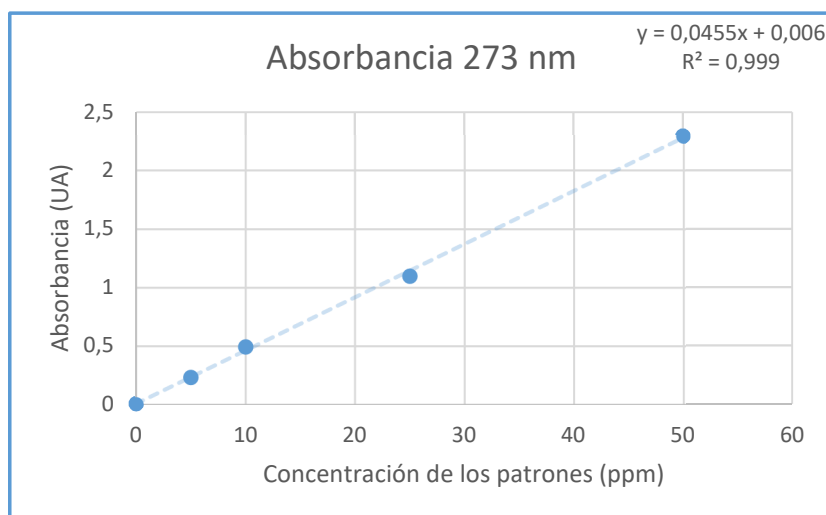


Figura 20: Datos de absorbancia y recta de calibración.

Se comprueba el alto coeficiente de regresión obtenido ($R^2 = 0,999$), lo que revela la bondad del método analítico.

4.2.4. Determinación de cafeína por HPLC

El análisis cromatográfico de cafeína por HPLC permite el análisis cualitativo, por comparación de los tiempos de retención con idénticas condiciones de análisis y también el análisis cuantitativo mediante el registro de las áreas de pico y la comparación con las áreas registradas en cromatogramas de concentración conocida.

5 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Análisis de cafeína por HPLC

Tras la determinación de la cafeína en el patrón de 50 ppm se han obtenido las siguientes gráficas con las que comparar los resultados obtenidos para las diferentes muestras.

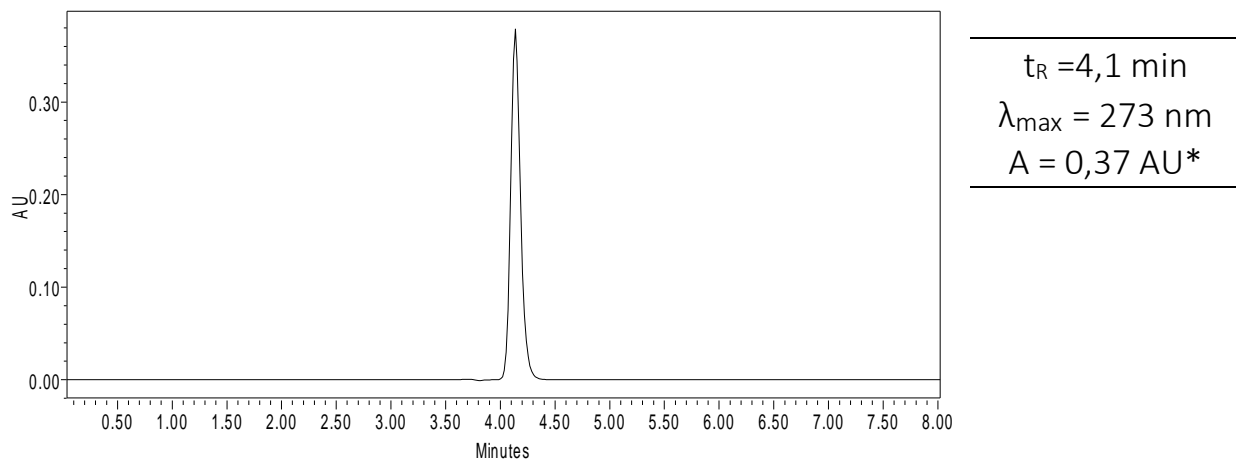


Figura 21: Cromatograma de cafeína de concentración 50 ppm

*AU: Unidades de absorbancia.

El isograma de la cafeína confirma la simetría del pico cromatográfico y permite visualizar la longitud de onda de máxima absorción (273 nm) que, posteriormente se confirma al obtener el espectro de absorción UV del pico cromatográfico.

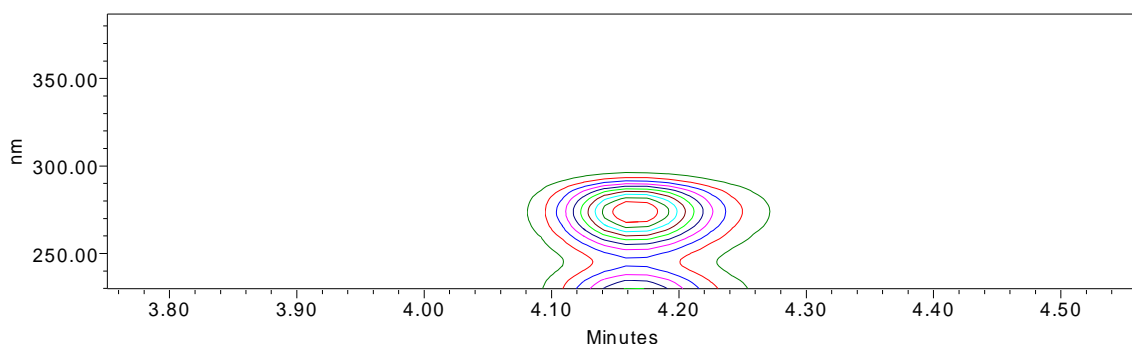


Figura 22: Isograma de la cafeína.

Evaluación de técnicas de oxidación avanzada y adsorción para la eliminación de cafeína en disolución acuosa

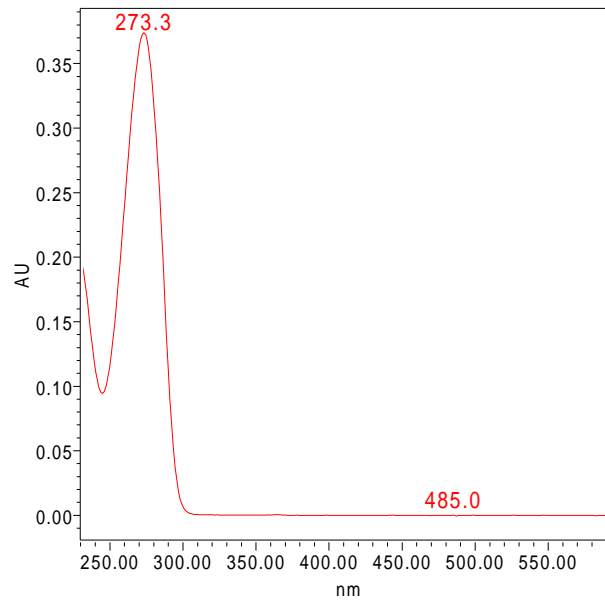


Figura 23: Espectro de absorción UV de la cafeína.

A partir de los datos de área de pico medidos sobre los distintos cromatogramas en unidades de absorbancia y comparándolos con los datos correspondientes a una muestra considerada como patrón se obtienen los porcentajes de eliminación del contaminante.

El valor del área de pico de la muestra patrón, que es una disolución de cafeína de 50 ppm es de 2.400.582 AU.

5.2 Tratamientos oxidativos

5.2.1. Oxidación con radiación UV

Los datos obtenidos para este tratamiento se muestran a modo de tabla a continuación.

Tabla 10: Resultados cuantitativos de la oxidación con radiación UV.

MUESTRA	TIEMPO DE EXPOSICIÓN A RADIACIÓN UV	PORCENTAJE DE ELIMINACIÓN (%)
CAFEÍNA	0 min	0
CAFEÍNA	2 min	8,6
CAFEÍNA	5 min	10,2
CAFEÍNA	10 min	10,7
CAFEÍNA	15 min	10,7

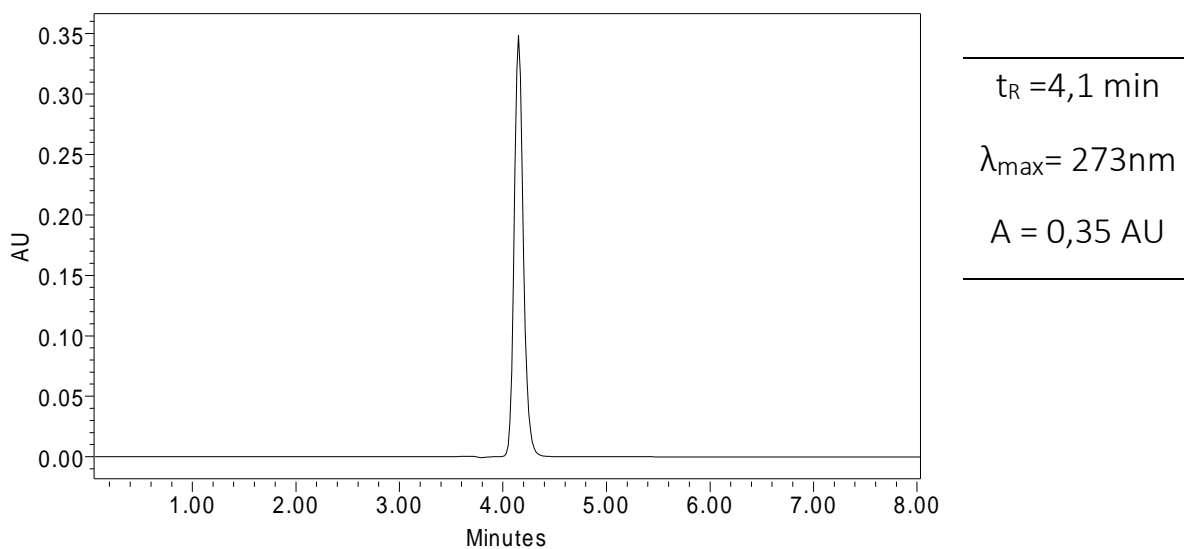


Figura 24: Cromatograma de cafeína tras 15 minutos de tratamiento oxidativo de radiación UV a una longitud de onda de trabajo de 273 nm.

En el cromatograma se puede visualizar el mínimo descenso de la altura de pico de la cafeína en comparación con el cromatograma de la disolución patrón, revelando así la poca efectividad del método.

5.2.2. Oxidación con Biodyozon y radiación UV

Los datos obtenidos para este tratamiento se muestran a modo de tabla a continuación.

Tabla 11: Resultados cuantitativos de la oxidación con Biodyozon y radiación UV.

MUESTRA	TIEMPO DE EXPOSICIÓN A RADIACIÓN UV	PORCENTAJE DE ELIMINACIÓN (%)
CAFEÍNA CON BIODYOZON	0 min	11,2
CAFEÍNA CON BIODYOZON	2 min	22,3
CAFEÍNA CON BIODYOZON	5 min	22,3
CAFEÍNA CON BIODYOZON	10 min	22,2
CAFEÍNA CON BIODYOZON	15 min	22,3

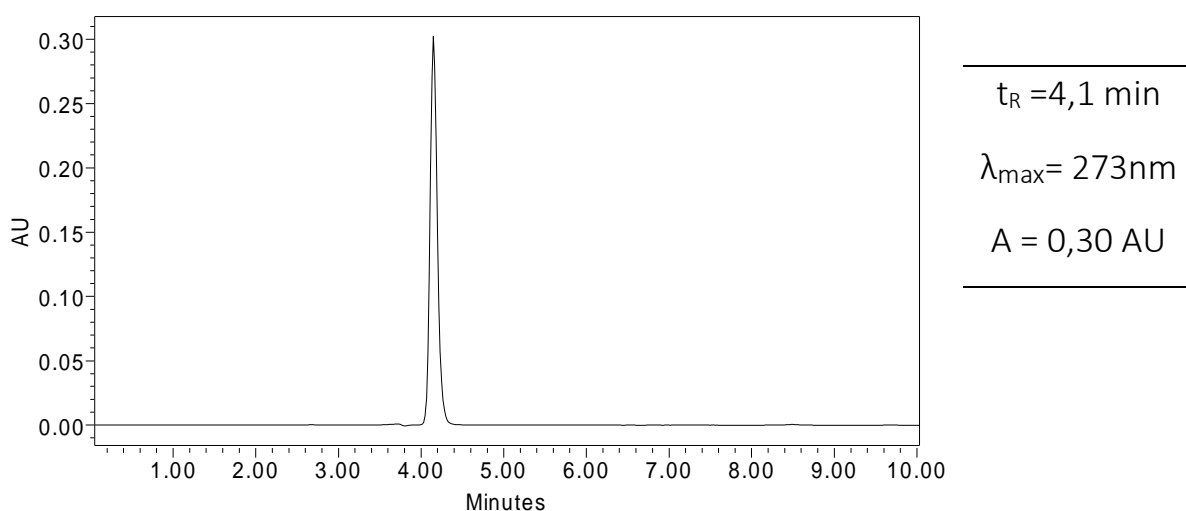


Figura 25: Cromatograma de cafeína tras 15 minutos de tratamiento oxidativo de Biodyozon y radiación UV a una longitud de onda de trabajo de 273 nm.

En este cromatograma, similar al asociado al anterior método, se visualiza de nuevo un descenso mínimo de la altura de pico en comparación con el patrón, de modo que este método tampoco es eficaz.

5.2.3. Oxidación con peróxido de hidrógeno y radiación UV

Los datos obtenidos para este tratamiento se muestran a modo de tabla a continuación.

Tabla 12: Resultados cuantitativos de la oxidación con peróxido de hidrógeno y radiación UV.

MUESTRA	TIEMPO DE EXPOSICIÓN A RADIACIÓN UV	PORCENTAJE DE ELIMINACIÓN (%)
CAFEÍNA CON H ₂ O ₂	0 min	-
CAFEÍNA CON H ₂ O ₂	2 min	70,9
CAFEÍNA CON H ₂ O ₂	5 min	100
CAFEÍNA CON H ₂ O ₂ N	10 min	100
CAFEÍNA CON H ₂ O ₂	15 min	100

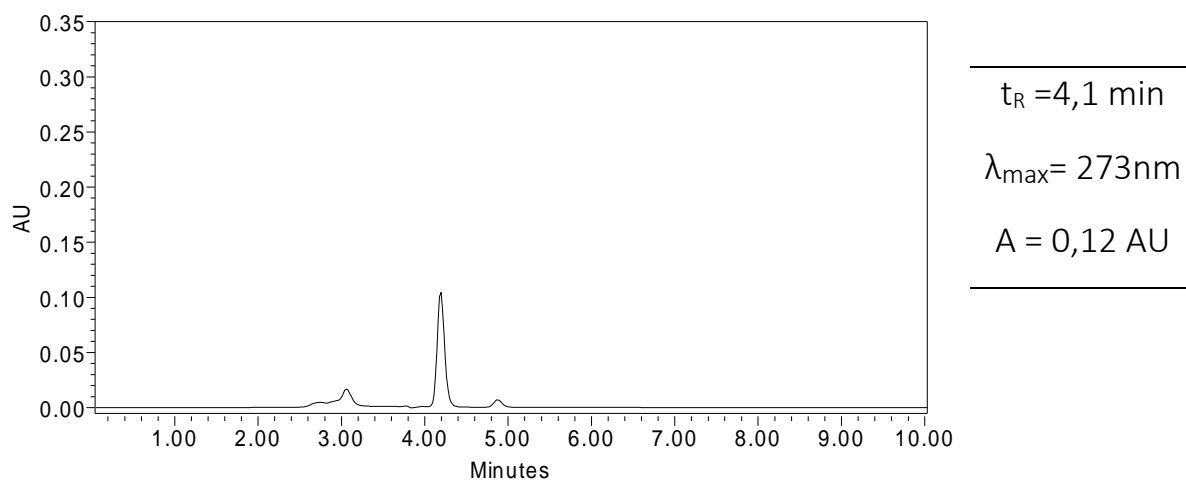


Figura 26: Cromatograma de cafeína tras 2 minutos de tratamiento oxidativo de peróxido de hidrógeno y radiación UV a una longitud de onda de trabajo de 273 nm.

En este caso, se visualiza un considerable descenso en la altura de pico de la cafeína en comparación con la altura de pico del cromatograma de la disolución patrón de cafeína, así como la aparición de picos minoritarios que se asocian a productos generados por la oxidación de la cafeína.

5.2.4 Oxidación con Biodyozon

Los datos obtenidos para este tratamiento se muestran a modo de tabla a continuación.

Tabla 13: Resultados cuantitativos de la oxidación con Biodyozon.

MUESTRA	CONCENTRACIÓN DE BIODYOZON (ppm)	TIEMPO DE REACCIÓN (min)	PORCENTAJE DE ELIMINACIÓN (%)
CAFEÍNA CON BIODYOZON	2	2	0,4
CAFEÍNA CON BIODYOZON	2	5	0,4
CAFEÍNA CON BIODYOZON	3	2	0,7
CAFEÍNA CON BIODYOZON	3	5	0,9
CAFEÍNA CON BIODYOZON	4	2	0,7
CAFEÍNA CON BIODYOZON	4	5	1,2
CAFEÍNA CON BIODYOZON	5	2	0,7
CAFEÍNA CON BIODYOZON	5	5	1,3

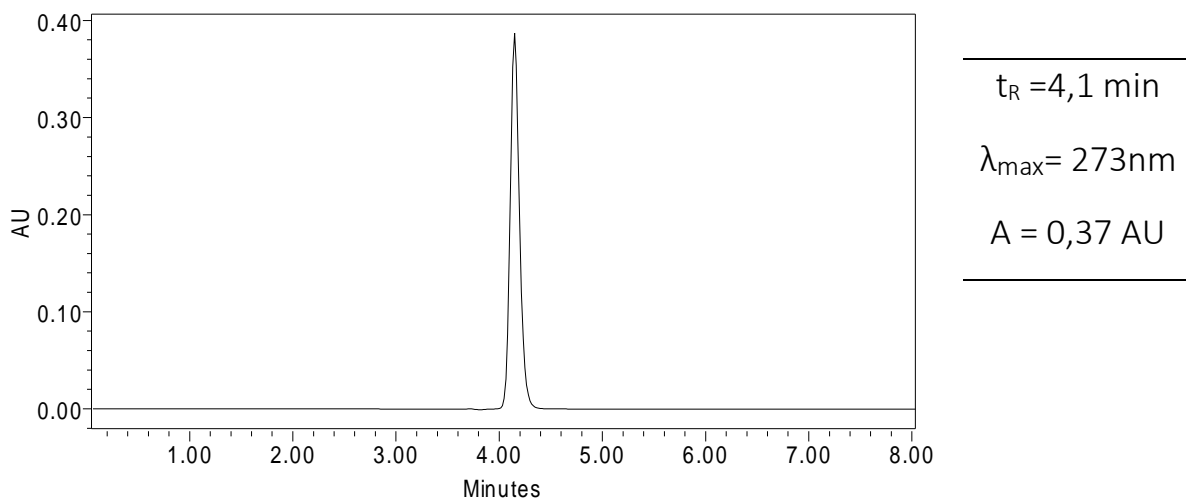


Figura 27: Cromatograma de cafeína tras 5 minutos de tratamiento oxidativo de Biodyozon 5ppm.

Evaluación de técnicas de oxidación avanzada y adsorción para la eliminación de cafeína en disolución acuosa

En este cromatograma se puede observar que no ha habido variación de la altura de pico respecto a la altura correspondiente al cromatograma de la disolución patrón. Además, los porcentajes de eliminación inferiores a uno en la mayoría de los ensayos corroboran que este método no es eficaz para la eliminación de cafeína.

5.3. Procesos de biadsorción

5.3.1 Bioadsorción con biomasa de alcachofa

Los datos obtenidos para este tratamiento se muestran a modo de tabla a continuación.

Tabla 14: Resultados cuantitativos de la bioadsorción con biomasa de alcachofa.

MUESTRA	DOSIS DE BIOMASA (g/L)	PORCENTAJE DE ELIMINACIÓN (%)	q_e (mg caf / g biomasa)
CAFEÍNA CON BIOMASA DE ALCACHOFA	2	0,8	$2,0 \cdot 10^{-6}$
CAFEÍNA CON BIOMASA DE ALCACHOFA	5	1,0	$1,0 \cdot 10^{-6}$

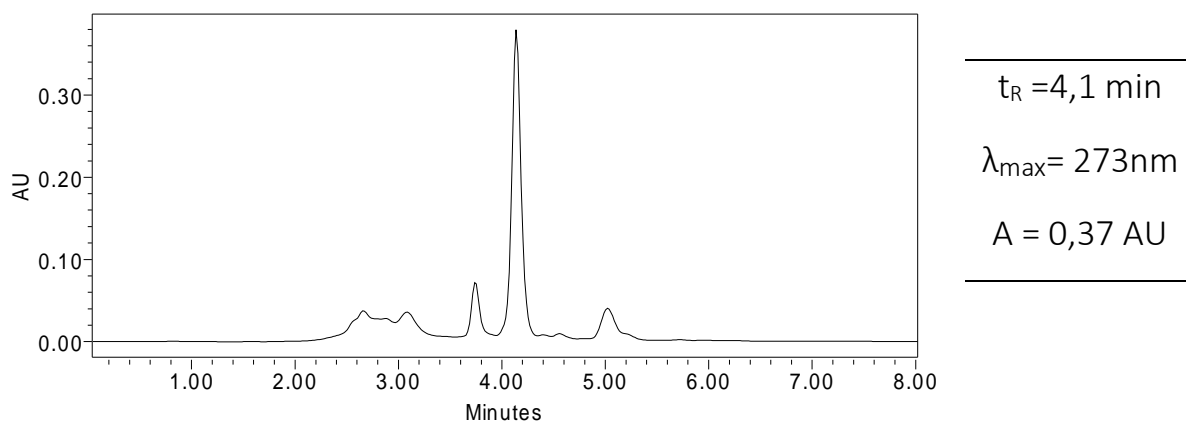


Figura 28: Cromatograma de cafeína tras tratamiento de bioadsorción con alcachofa 5g/L.

Comparando el cromatograma de este método con el asociado a la disolución patrón de cafeína, se visualiza que la altura de pico no varía, así como la aparición de picos menores a diferentes tiempos de retención, que se asocian a sustancias aportadas por el adsorbente al medio que absorben a la longitud de onda de análisis (273 nm).

5.3.2 Bioadsorción con biomasa de *Opuntia*

Los datos obtenidos para este tratamiento se muestran a modo de tabla a continuación.

Tabla 15: Resultados cuantitativos de la bioadsorción con biomasa de *Opuntia*.

MUESTRA	DOSIS DE BIOMASA (g/L)	PORCENTAJE DE ELIMINACIÓN (%)	q_e (mg caf / g biomasa)
CAFEÍNA CON BIOMASA DE <i>OPUNTIA</i>	2	0,5	$4,6 \cdot 10^{-7}$
CAFEÍNA CON BIOMASA DE <i>OPUNTIA</i>	5	7,0	$1,8 \cdot 10^{-5}$

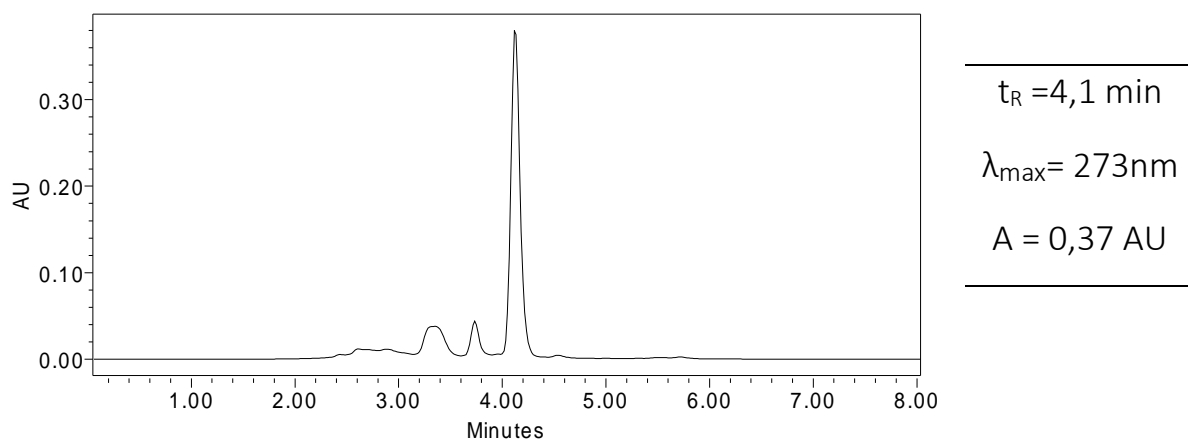


Figura 29: Cromatograma de cafeína tras tratamiento de bioadsorción con *Opuntia* 5g/L.

Al igual que en el caso anterior, se visualiza que la altura de pico no varía, así como la aparición de picos menores a diferentes tiempos de retención, asociados a sustancias aportadas por el adsorbente al medio que absorben a la longitud de onda de análisis (273 nm).

5.3.3 Bioadsorción con residuos de almazara

Los datos obtenidos para este tratamiento se muestran a modo de tabla a continuación.

Tabla 16: Resultados cuantitativos de la bioadsorción con residuos de almazara.

MUESTRA	DOSIS DE BIOMASA (g/L)	PORCENTAJE DE ELIMINACIÓN (%)	q_e (mg caf / g biomasa)
CAFÉINA CON RESIDUOS DE ALMAZARA	2	0,2	$2,3 \cdot 10^{-7}$
CAFÉINA CON RESIDUOS DE ALMAZARA	5	0,5	$1,2 \cdot 10^{-6}$

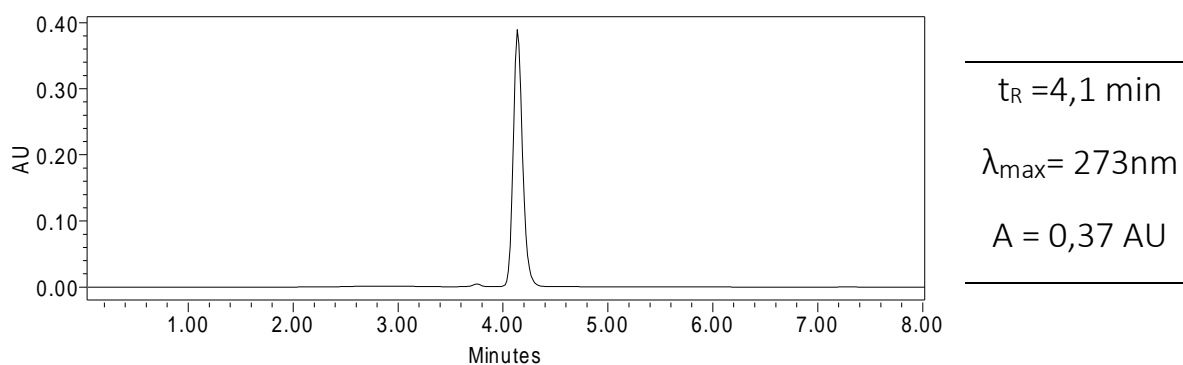


Figura 30: Cromatograma de cafeína tras tratamiento de bioadsorción con residuos de almazara 5g/L.

Aplicando este método, la altura de pico de este cromatograma permanece igual que la asociada al cromatograma de la disolución patrón. Además, los valores del porcentaje de eliminación son muy bajos, por lo que se revela la ineffectividad del método.

5.3.4 Bioadsorción con carbón activo

Los datos obtenidos para este tratamiento se muestran a modo de tabla a continuación.

Tabla 17: Resultados cuantitativos de la bioadsorción con carbón activo.

MUESTRA	DOSIS DE BIOMASA (g/L)	PORCENTAJE DE ELIMINACIÓN (%)	q_e (mg caf / g biomasa)
CAFÉINA CON CARBÓN ACTIVO	2	100	25

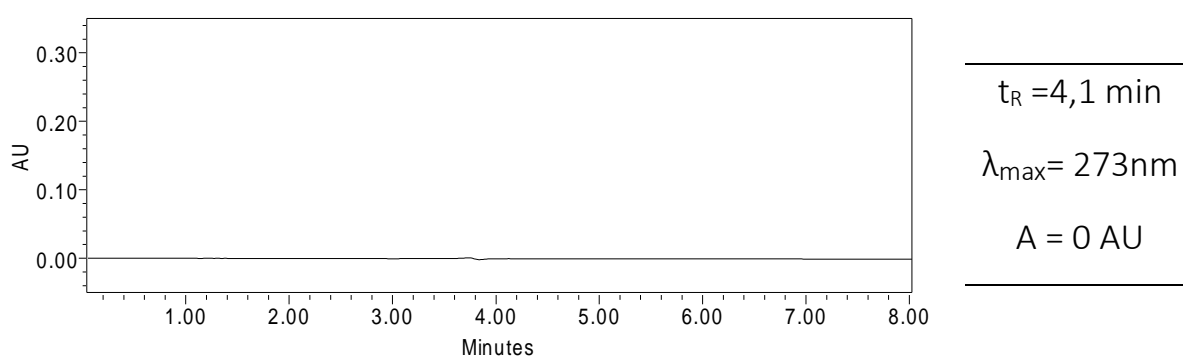


Figura 31: Cromatograma de cafeína tras tratamiento de bioadsorción con carbón activo 2 g/L.

En este cromatograma se observa la ausencia de picos, por lo que se revela la eliminación total de la cafeína y la inexistencia de otras sustancias que absorban en la longitud de onda de análisis. Este método se ha llevado a cabo para comprobar que, aplicando un adsorbente adecuado como puede ser este adsorbente clásico, sí es posible la eliminación de la cafeína en efluentes acuosos.

En los métodos de bioadsorción se ha calculado también el parámetro q_e , que indica la cantidad de soluto adsorbido por cantidad de adsorbente. Para ello, se ha aplicado la siguiente fórmula.

$$q_e = \frac{\text{miligramos de cafeína en el patrón} - \text{miligramos de cafeína en la muestra}}{\text{gramos de biomasa}}$$

Hay que tener en cuenta los siguientes aspectos:

- Se han pinchado en el HPLC 10 μ L de disolución patrón de 50 ppm.
- Se han relacionado las áreas de pico de las muestras con el área de pico del patrón para el cálculo de los miligramos de cafeína de las muestras.
- Los gramos de biomasa serán 0,2 y 0,5 g puesto que se han utilizado disoluciones de 100 mL.

5.4. Resumen de las observaciones más relevantes recogidas

En primer lugar, se puede apreciar que los procesos de bioadsorción con biomasa de *Opuntia*, biomasa de alcachofa y residuos de almazara no son efectivos, ya que el porcentaje de eliminación de cafeína es muy bajo. Además, en los cromatogramas de los tratamientos con *Opuntia* y alcachofa se observan una serie de picos antes del tiempo de retención de la cafeína que indican la presencia de otras sustancias que absorben en la misma longitud de onda que esta. Esto hecho también ha estado presente en el análisis de muestras por espectrofotometría que se realizó en primer lugar como método de análisis de resultados, ya que las muestras estaban coloreadas, por tanto, no pudo aplicarse esta técnica.

Por otro lado, el carbón activo presenta un porcentaje de eliminación del 100% incluso a bajas concentraciones.

En cuanto a los tratamientos oxidativos, el método con mayor efectividad es el tratamiento con peróxido de hidrógeno al que se le aplica radiación ultravioleta, que a los 2 minutos ya presenta un porcentaje de eliminación entorno al 70%.

Sin embargo, los tratamientos oxidativos con Biodyozon, radiación ultravioleta y ambos combinados, aunque eliminen un porcentaje de cafeína superior a los métodos de bioadsorción con alcachofa, *Opuntia* y residuos de almazara, no son comparables al tratamiento con peróxido de hidrógeno aplicándole radiación ultravioleta, ya que ninguno de los tratamientos nombrados inicialmente presenta unos porcentajes de eliminación tan elevados.

6 | CONCLUSIONES

6. Conclusiones

De los resultados obtenidos en los estudios realizados se puede concluir:

1. La técnica analítica HPLC resulta adecuada para el análisis de la eliminación de cafeína en disoluciones acuosas mediante procesos de bioadsorción y oxidativos.
2. La técnica analítica de la espectrofotometría UV no es adecuada para el análisis de la eliminación de cafeína mediante procesos de bioadsorción en disoluciones acuosas debido que el adsorbente empleado aporta al medio sustancias que absorben a la longitud de onda de análisis (273 nm) y falsean los resultados.
3. La aplicación de radiación ultravioleta a los intervalos de tiempo analizados escasamente afecta a la cafeína presente en disolución, logrando sólo alrededor del 10 % de eliminación.
4. El método en el que se utiliza Biodyozon a diferentes concentraciones durante diferentes intervalos de tiempo presenta los porcentajes de eliminación más bajos de todos los métodos oxidativos, revelando la ineficacia del método.
5. En cuanto a los métodos combinados, el tratamiento con peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta es el más adecuado, presentando los mayores porcentajes de eliminación entorno al 70 % a los 2 minutos.
6. Los procesos de bioadsorción en los que se utiliza biomasa lignocelulósica de bajo coste de alcachofa, de *Opuntia*, y de residuos de almazara, presentan una q_e muy baja, por lo que no resultan adecuados para la eliminación de la cafeína de efluentes acuosos.
7. La bioadsorción con un adsorbente clásico como el carbón activo permite una eliminación del 100% con una concentración considerablemente baja de adsorbente (2 g/L), por lo que se comprueba que la bioadsorción es una técnica posible siempre y cuando se consiga previamente un adsorbente óptimo.

7 | BIBLIOGRAFÍA

7. Bibliografía

Adams, C.; ASCE, M.; Wang, Y.; Loftin, K. y Meyer, M. (2002). Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *J. Environ. Eng.*, 128; 253-259.

Ahel, M.; Giger, W. y Schaffner, C. (1994). Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - II. Occurrence and transformation in rivers. *Water Res.*, 28; 1143-1152.

Barceló, D. y Postigo, C. (2014). Los contaminantes emergentes: Descripción y tratamientos. *iAgua Magazine [revista en internet]* 4. [Acceso abril 2016] Disponible en: <http://www.iagua.es/blogs/damia-barcelo/contaminantesemergentes-descripcion-y-tratamientos>

BIO Intelligence Service (2013). Study on the environmental risks of medicinal products, Final Report prepared for Executive Agency for Health and Consumers.

Bolong, N.; Ismail, A. F.; Salim, M. R. y Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239; 229-246.

Broséus, R.; Vincent, S.; Aboufadel, K.; Daneshva, A.; Sauvé, S.; Barbeau, B. y Prévost, M. (2009). Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water Res.*, 43; 4707-4717.

Clarke, R. (2003). "Introduction: Water Crisis?". *The OECD observer*, 236; 8-10.

Cremllyn, R. (1990). *Plaguicidas Modernos y su Acción Bioquímica*. Limusa, 356 pag. México.

Das, K. P.; Wood, C. R.; Lin, M. T.; Starkov, A. A.; Lau, C.; Wallace, K. B.; Corton, J. C. y Abbott, B. D. (2017). Perfluoroalkyl acids-induced liver steatosis: Effects on genes controlling lipid homeostasis. *Toxicol.* 378; 37-52.

Duarte, C. M. y Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Spain), Eds., *Cambio global: impacto de la actividad humana sobre el sistema tierra*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2006.

Eljarrat E, Barcelo D (2006) TRAC-Trends Anal. Chem. 25; 421-430.

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

Gil M. J., Soto A. M., Usma J.I. y Gutiérrez O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. Producción más limpia, 7; 52-73.

Gil-Antuñano, P.; Iglesias-Gutiérrez, E., y Úbeda Martín, N. (2008). Efecto de la cafeína en el rendimiento deportivo. Medicina Clínica, 131; 751–755.

Homem, V. y Santos, L. (2011). Degradation and removal of antibiotics from aqueous matrices – A review. J. Environ. Manag., 92; 2304-2347.

Johnson, A. y Sumpter, J. (2001). Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludgetreatment works. Environment Science Technology, 35; 4697-4703.

Kolpin, D.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Thurman, E.M.; Zaugg, S. D.; Barber, L.B. y Buxton, H.T. (2002). Pharmaceuticals, Hormones, and other Organic Wastewater Contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. Environ. Sci. Technol., 36; 1202-1211.

Lattanzio, V., Kroon, P.A., Linsalata, V. y Cardinali, A. (2009). Globe artichoke: a functional food and source of nutraceutical ingredients. J. Funct. Foods, 1; 131-144.

Matsuo Y. (2007). Synthesis structure and properties of intercalation compounds containing perfluoroalkyl groups. J Fluorine Chem., 128; 336-43.

OECD. Organisation for Economic Co-operation and Development. Screening Information DataSet (SIDS). Foreword Introduction Caffeine CAS: 58-08-2, 1–376. OECD SIDS. UNEP PUBLICATIONS. 2002 [PDF] Disponible en: <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/CAFEINE.pdf>

Pandino, G., Lombardo, S. y Mauromicale, G. (2013). Globe artichoke leaves and floral stems as a source of bioactive compounds. Ind. Crops Prod., 44; 44-49.

Patiño, Y.; Díaz, E. y Ordóñez, S. (2014). Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5; 1-20.

Petrovic, M; González, S. y Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends in Analytical Chemistry*, 22; 685-696.

Pnuma (2007). *Perspectivas del Medio Ambiente Mundial: medio ambiente para el desarrollo (GEO4)*. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) y Phoenix Design Aid. Randers, Dinamarca. 540 pag.

Prados, G., (2010). *Tratamiento de aguas para la eliminación de Antibióticos, Nitroimidazoles mediante adsorción sobre carbón activado y tecnologías avanzadas de oxidación*. Tesis, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, España.

Quesada, I.; Jáuregui, U. J.; Wilhelm A. M. y Delmas H. (2009). Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos. Estrategias para enfrentar la problemática. *Revista CENIC Ciencias Biológicas*, 40; 173-179.

Ratola, N.; Cincinelli, A.; Alves, A. y Katsoyiannis, A. (2012). Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review. *J. Hazard. Mater.*, 239-240; 1-18.

Rivas, F.J.; Beltrán, F.J. y Encinas, A. (2012). Removal of emergent contaminants: Integrations of ozone and photocatalysis. *J. Environ. Manag.*, 100; 10-15.

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

Shin, E.W., Rowell, R.M., (2005). Cadmium ion sorption onto lignocellulosic biosorbent modified by sulfonation: the origin of sorption capacity improvement. *Chemosphere*, 60; 1054-1061.

Tadkaew, N.; Hai, F.I.; McDonald, J.A.; Khan, S.J. y Nghiem, L.D. (2011). Removal of trace organics by MBR treatment: the role of molecular properties. *Water Res.*, 45; 2439–2451.

Tarbuck, E. J.; Lutgens, F. K., y Tasa, D. (2005). Ciencias de la tierra. Madrid: Pearson Educación S.A.

UNEP (2002). Global Environment Outlook - 3. Earthscan.

United Nations Environmental Programme. Environmental Health Criteria 181 (<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc181.htm>)

Valcárcel, Y.; Martínez, F.; González-Alonso, S.; Segura, Y.; Catalá, M; Molina, R.; Montero-Rubio, J.C.; Mastroianni, N; López de Alda, M.; Postigo, C. y Barcelo, D. (2012). Drugs of abuse in surface and tap waters of the Tagus river basin: heterogeneous photo-Fenton process is effective in their degradation. *Environ Int.*, 41; 35–43.

Vulliet, E. y Cren-Olivé, C. (2011). Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environmental Pollution*, 159; 2929-2934.