



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Estudio de contaminantes emergentes en depuradoras de aguas residuales urbanas

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

Autor: Daniel Blaya Delgado

Director: José Manuel Moreno Angosto

Codirector: José Antonio Fernández López



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Cartagena, 4 de septiembre de 2021

Índice

Índice de tablas.....	5
Índice de figuras.....	6
1 Introducción.....	8
1.1 Problemática de los contaminantes emergentes en las EDARs y objetivos.....	11
2 Contaminantes emergentes más comunes en las EDARs.....	13
2.1 Pesticidas o plaguicidas.....	15
2.2 Productos farmacéuticos.....	17
2.3 Drogas ilícitas.....	18
2.4 Hormonas esteroides.....	20
2.5 Productos de cuidado personal.....	21
2.6 Surfactantes.....	21
2.7 Compuestos “Estilo de vida”.....	22
2.8 Retardantes de llama/fuego.....	22
2.9 Compuestos perfluorados.....	23
3 Efectos contaminantes en los seres vivos.....	25
4 Análisis y evolución de contaminantes emergentes en las EDARs.....	29
4.1 Técnicas analíticas para su detección y cuantificación.....	31
4.1.1 Normativa.....	32
4.1.2 Toma y tratamiento de la muestra.....	32
4.1.2.1 Métodos de extracción.....	34
4.1.2.1.1 Extracción Líquido-Líquido (LLE).....	34
4.1.2.1.2 Extracción Sólido-Líquido (SPE).....	34
4.1.2.1.3 Microextracción en fase sólida (SPME).....	35
4.1.2.1.4 Extracción por Absorción con Barras Agitadoras (SBSE). 36	
4.1.2.1.5 Microextracción en fase líquida (LPME).....	37
4.1.2.2 Análisis de muestras.....	41
4.1.2.2.1 Extracción en fase sólida (SPE) combinada con LC-MS... 42	
4.2 Principales tratamientos para eliminar contaminantes emergentes.....	45
4.2.1 Tratamientos físico-químicos.....	45
4.2.1.1 Coagulación-floculación.....	45

4.2.1.2 Tratamientos con membranas.....	45
4.2.1.3 Tratamientos con adsorción.....	47
4.2.2 Tratamientos biológicos.....	48
4.2.3 Procesos de oxidación avanzada (POA).....	50
5 Recomendaciones generales y medidas de prevención.....	52
5.1 Reajuste de productos.....	54
5.2 Elección en la dosificación.....	54
5.3 Sensibilización de la población.....	55
5.4 Formas de uso y comercialización.....	55
5.5 Alternativas de dispensación.....	56
5.6 Doctrinas de reciclaje y eliminación.....	56
6 Conclusiones.....	57
7 Bibliografía.....	60

Índice de tablas

Tabla 1: Clasificación de plaguicidas según su toxicidad.....	16
Tabla 2: Clasificación de plaguicidas según su vida media.....	16
Tabla 3: Clasificación de plaguicidas según su estructura química.....	16
Tabla 4: Recubrimientos para SPME.....	35
Tabla 5: Muestreo de contaminantes con HF-LPME.....	40
Tabla 6: Principales parámetros de análisis de fármacos.....	43
Tabla 7: Parámetros de estudio.....	44
Tabla 8: Compuestos eliminados por adsorción.....	48
Tabla 9: Ventajas y limitaciones de procesos biológicos.....	49
Tabla 10: Tipos de procesos basados en oxidación avanzada.....	50

Índice de figuras

Figura 1: Ciclo del agua.....	10
Figura 2: Vías de penetración de fármacos en el medio y en aguas residuales.....	17
Figura 3: Productos farmacéuticos más encontrados en el medio.....	18
Figura 4: Principales vías de acceso y transporte de drogas ilícitas.....	19
Figura 5: Estructura de retardantes de llama bromados.....	23
Figura 6: Estructura del PFOA y PFOS.....	24
Figura 7: Principales etapas del proceso analítico.....	32
Figura 8: Etapas de adsorción y desorción por SPME.....	36
Figura 9: Extracción por SBSE.....	37
Figura 10: Extracción DI-SDME.....	38
Figura 11: Extracción HS-SDME.....	39
Figura 12: Microextracción HF-LPME.....	40
Figura 13: Gráfica de disolventes empleados en la extracción.....	43
Figura 14: Gráfica de influencia del pH en la extracción.....	44
Figura 15: Tipos de configuración de MBR.....	46
Figura 16: Distintos tipos de tratamientos biológicos.....	48

1 Introducción

El agua es un bien esencial e indispensable tanto para los seres vivos como para el medio ambiente. Se ha convertido en un problema de escasez debido a una mala utilización del ser humano [1]. Durante años, grandes cantidades de sustancias biológicamente activas utilizadas para diversas tareas como pueden ser: agrícolas, ganaderas, industriales... se han ido vertiendo al medio sin preocuparse de cuál sería su efecto a largo plazo [2]. Esta escasez provocada por la desertización que sufre el planeta y los problemas de contaminación que comenzaron a hacerse visibles en el siglo XIX, agravan la situación tan alarmante de la que disponemos hoy en día. Muchos de estos problemas de contaminación del agua y sus correspondientes riesgos se han podido solucionar gracias a la aplicación de algunas medidas legislativas. [3].

No obstante, con el desarrollo de las nuevas tecnologías e investigaciones realizadas, se han ido descubriendo una serie de nuevos contaminantes peligrosos, los cuales continúan investigándose para ver sus posibles efectos y así proteger la salud humana, ambiental y poder conseguir de esta forma un uso más sostenible del agua. [4].

Todos los elementos tóxicos y no deseables se originan en el llamado “Ciclo del agua”, donde se produce la contaminación del agua o su modificación debido a las diferentes actividades humanas y comportamientos ambientales que se llevan a cabo. En este ciclo se visualiza una de las vías más importantes de entrada de contaminantes como son las aguas residuales, incluyéndose dentro de éstas urbanas, industriales, agrícolas o ganaderas. Dependiendo del nivel de depuración o del tipo de contaminante presente, unas adquirirán mayor predominancia sobre las otras. [5,6].

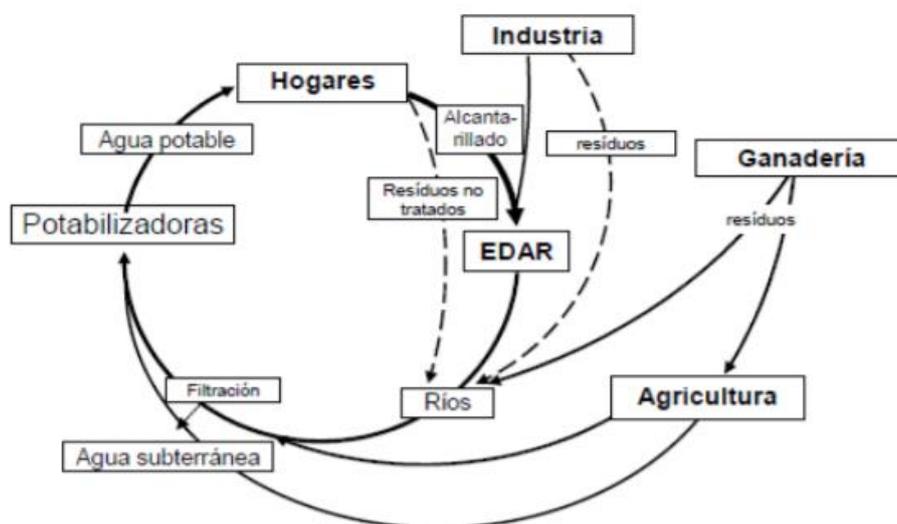


Figura 1: Ciclo del agua [7]

1.1 Problemática de los contaminantes emergentes en las EDARs y objetivos

En los últimos años, se ha generado una gran preocupación en la sociedad debido a la aparición de una serie de contaminantes peligrosos (Contaminantes emergentes) en aguas residuales urbanas e industriales. Por ello, los organismos responsables de garantizar la salud a nivel mundial como la OMS (Organización mundial de la salud), la EPA (Agencia para la protección del medio ambiente) o la Comisión Europea continúan investigando más acerca de ellos, ya que actualmente no se tiene gran información y se desconocen así las posibles consecuencias de sus efectos. Muchos de estos contaminantes son utilizados en productos de uso doméstico o industrial. [8].

Varios equipos de científicos españoles han estudiado algunos de estos contaminantes como retardantes de llama bromados o diversos fármacos y han desarrollado técnicas para su análisis en diferentes matrices ambientales como por ejemplo aguas superficiales y residuales. En otros contaminantes, debido a la poca información en base a referencias ambientales, las técnicas utilizadas para su análisis escasean y por lo tanto, todo ello hace muy complicado la utilización de una serie de tratamientos especiales de eliminación para evitar que estos contaminantes se puedan expandir al ecosistema. [9]

En 1985, se aprobó en España la Ley de Aguas, que permitió tomar un mayor interés acerca del vertido de estos contaminantes en las aguas. No fue hasta el año 1995, cuando gracias a la Directiva 91/271 sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas, se obligó a llevar a cabo la depuración de aguas residuales en todos los núcleos urbanos de más de 2000 habitantes antes del año 2005, con una serie de tratamientos primarios y secundarios. [10].

El principal problema radica en que estos contaminantes emergentes no son eliminados de forma eficiente en las EDARs, ya que en algunos casos no han sido fabricadas para ese fin [11], permitiendo que gracias a la alta solubilidad y baja biodegradabilidad generalmente, estos compuestos sean capaces de evadir los sistemas de filtración u otros tratamientos llevados a cabo en las plantas de tratamiento. [12]. Por ello se está recurriendo desde hace unos años a tratamientos terciarios que están siendo muy efectivos, pero con el inconveniente de tener un coste económico elevado, ya que requieren un alto consumo energético y un mantenimiento complejo. [13].

El objetivo de este trabajo fin de grado es tener una visión global acerca del estudio de los contaminantes emergentes y su problemática en las EDARs, examinar algunos tipos de contaminantes y sus efectos o consecuencias en la vida humana y ambiental. Se describirán cuáles son las técnicas de detección para su análisis y cuantificación, así como algunos de los tratamientos para eliminarlos. Finalmente valorar la eficacia de estos métodos de eliminación y proponer acciones generales para mejorar su impacto ambiental.

2 Contaminantes emergentes más comunes en las EDARs

Algunos CE (Contaminantes emergentes) se tratan de compuestos de los que se desconoce gran información sobre ellos, en cuanto a su presencia, impacto o tratamiento. Por lo tanto, algunos de ellos no están regulados y son candidatos para posteriores investigaciones. [14].

A continuación, se indican algunos de los principales CE.

2.1 Pesticidas o plaguicidas

Se trata de sustancias orgánicas como pueden ser fungicidas, insecticidas o rodenticidas entre otros, que se han destinado por un lado al uso agrícola, con el fin de evitar o eliminar las distintas plagas que afectan a las cosechas, grandes estructuras, carreteras o reservas de aguas naturales y artificiales y, por otro lado, al control de algunas enfermedades como la malaria. [15]. Debido a la normativa a la que se han sometido, han sido estudiados durante largos periodos de tiempo, teniendo una noción razonable sobre su presencia y destino. En los últimos años, las preocupaciones acerca de estas sustancias se han centrado en los productos de descomposición, que se han ignorado en gran medida hasta la fecha y que se ha descubierto que son más tóxicos, detectándose en aguas subterráneas donde sus concentraciones se han visto más alteradas que las de las sustancias a partir de las cuales se generaron. [16, 17, 18, 19 y 20].

Reino Unido realizó un estudio [21] sobre las aguas subterráneas en las que se obtuvieron unas concentraciones de metabolitos de plaguicidas, originados a partir de una serie de compuestos como atrazina, heptacloro y DDT (Dicloro Difenil Tricloroetano), los cuales no estaban autorizados en este país.

La OMS estableció en 1978 una clasificación en base a su peligrosidad o toxicidad aguda [22], definiéndose “como la capacidad del plaguicida de producir un daño agudo a la salud a través de una o múltiples exposiciones, en un periodo de tiempo relativamente corto”. [23].

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

Tabla 1: Clasificación de plaguicidas según su toxicidad

Dependiendo de su vida media, los plaguicidas también se pueden clasificar en [24, 25 y 26]:

Persistencia	Vida media	Ejemplos
No persistente	De días a 12 semanas	Malatión, diametrín
Moderadamente persistente	De 1 a 18 meses	Paratión, lannate
Persistente	De varios meses a 20 años	DDT, aldrín, dieldrín
Permanentes	Indefinidamente	Productos hechos a partir de mercurio, plomo, arsénico

Tabla 2: Clasificación de plaguicidas según su vida media

En la siguiente tabla, se muestra una clasificación de acuerdo a su estructura química:

Familia química	Ejemplos
Organoclorados	DDT, aldrín, endosulfán, endrín
Organofosforados	Bromophos, diclorvos, malatión
Carbamatos	Carbaryl, methomyl, propoxur
Tiocarbamatos	Ditiocarbamato, mancozeb, maneb
Piretroides	Cypermethrin, fenvalerato, permethrin
Derivados bipiridilos	Cloromequat, diquat, paraquat
Derivados del ácido fenoxiacético	Dicloroprop, picram, 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

Tabla 3: Clasificación de plaguicidas según su estructura química [22]

2.2 Productos farmacéuticos

Se trata de compuestos de origen natural, sintético o una mezcla de ambos y que tienen como objetivo tratar de eliminar una enfermedad.

Dependiendo de sus propiedades físico-químicas, de su degradación o de las características del medio receptor, los productos farmacéuticos son transportados en el aire, en sedimentos, en agua o en el suelo, afectando de esta forma a la salud y al ecosistema. [27].

Son varias las vías de contaminación a través de las cuales estos productos farmacéuticos se introducen en el medio, destacando así la excreción humana, animal o una pésima eliminación de ellos, llevadas a cabo por consumidores o directamente por las plantas de producción. Según varios análisis, también se han detectado fármacos en aguas subterráneas y superficiales. [28].

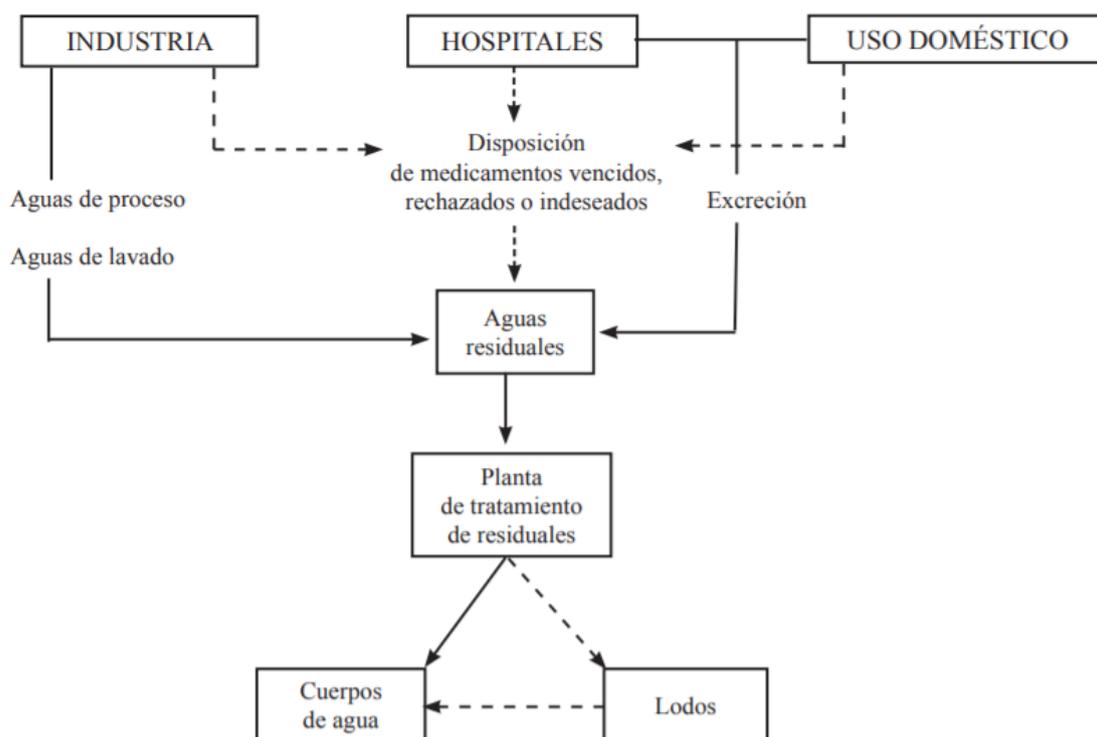


Figura 2: Vías de penetración de fármacos en el medio y en aguas residuales [29]

En la siguiente figura, se muestran algunos de los elementos farmacéuticos más encontrados en el medio:

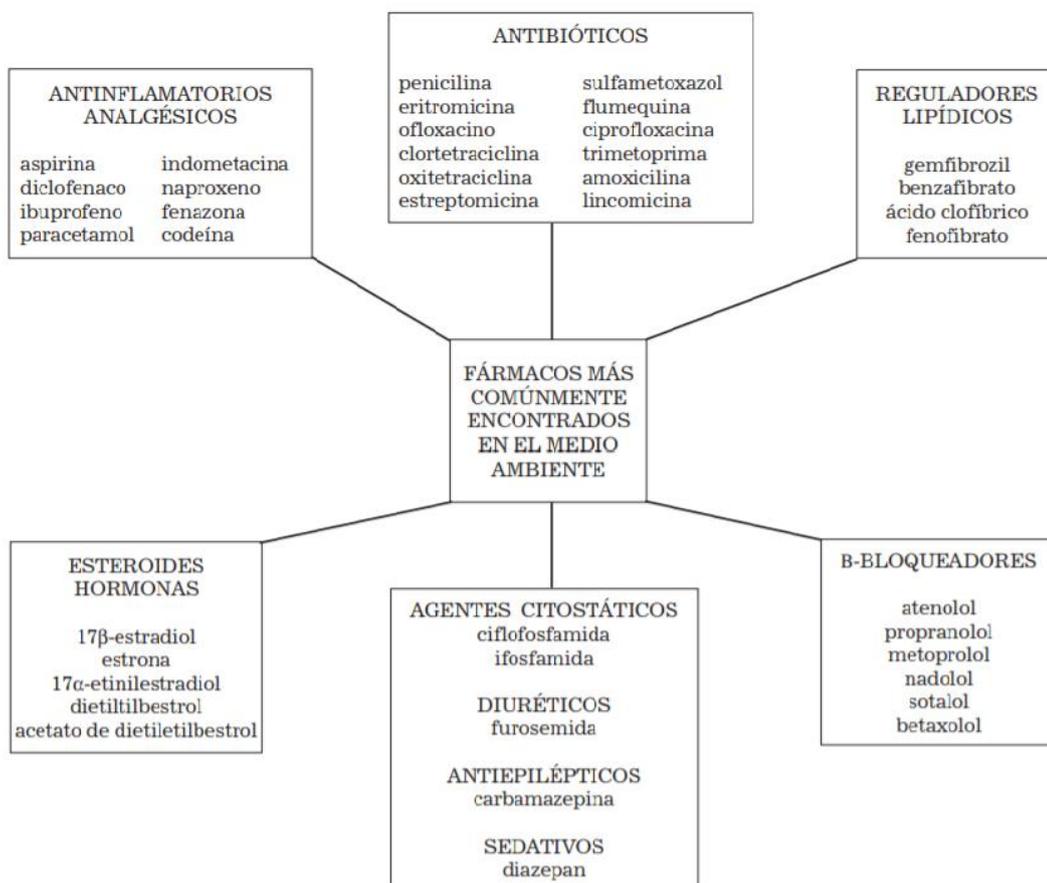


Figura 3: Productos farmacéuticos más encontrados en el medio [29]

En España se ha observado la presencia de diclofenaco, ibuprofeno, ketoprofeno, naproxeno, paracetamol o cafeína en afluentes y efluentes hospitalarios y de plantas de tratamiento. [29].

2.3 Drogas ilícitas

Se definen como sustancias psicoactivas que modifican de alguna forma la conducta o estado de ánimo de un individuo. Cabe destacar algunas drogas ilícitas como por ejemplo la cocaína, heroína o anfetaminas, las cuales son distribuidas y consumidas de manera ilegal. [27].

El abuso de psicotrópicos, creó un gran problema social que se hizo notar en el siglo XX, donde se tuvieron que tomar una serie de medidas gubernamentales y sociales. Actualmente,

las drogas ilícitas se han convertido en uno de los focos de contaminación más importantes para el medio acuático. [30 y 31].

Ciertos estudios nacionales e internacionales han demostrado que estas drogas, en concentraciones muy bajas, han tenido mayor repercusión en compartimentos ambientales cercanos a áreas pobladas. [32 y 33]. A pesar de que las concentraciones analizadas son bajas, siendo insignificantes para los humanos, podrían ocasionar grandes riesgos para los diversos servicios del ecosistema. [34].

Las principales fuentes de contaminación debido a su escaso tratamiento son las PTARs (Plantas de tratamiento de aguas residuales). A continuación, se puede ver un esquema de las vías de entrada y del transporte de estas drogas o productos de su degradación en el medio.

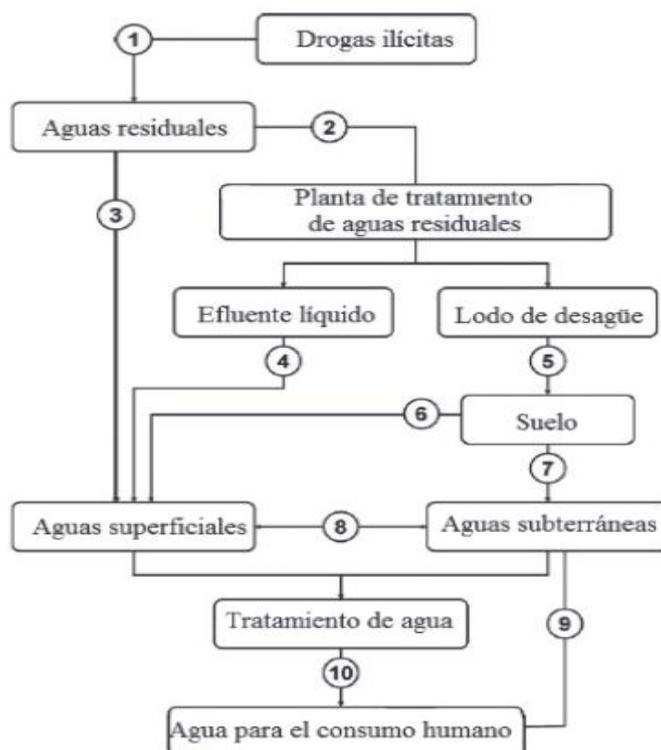


Figura 4: Principales vías de acceso y transporte de drogas ilícitas [35]

En este esquema, la vía 1 reflejaría algunas actividades llevadas a cabo por los usuarios como son excrecciones fecales y urinarias. Las vías 2 y 3 representan la canalización y expulsión de los alcantarillados hasta las PTARs. Una vez en la planta de tratamiento, debido a la serie de procesos a los que se someten estas sustancias, son biodegradadas o

transformadas. Como se ve reflejado, la vía del efluente líquido, se suele descartar en sistemas de aguas superficiales, aunque podría ser una vía muy importante a tener en cuenta, ya que algunas propiedades físico-químicas podrían desencadenar acciones para llevar a cabo estudios destinados al impacto de estas sustancias. Por otro lado, en la vía 5, el material sólido sirve de mecanismo para la fertilización. Así también la contaminación puede llevarse a cabo por medio de flujo superficial en la vía 6, o bien por lixiviación en la vía 7. La vía 8 hace de unión entre los sistemas acuáticos subterráneos y superficiales. Finalmente, las aguas superficiales y subterráneas pasan por una serie de tratamientos para poder ser consumidas por los seres humanos.

2.4 Hormonas esteroides

Se trata de una serie de compuestos que tienen como finalidad ayudar en el control del metabolismo, equilibrio de sal, del agua y funciones inmunológicas. [36]. En los años 90, varios estudios desarrollados por Jobling y Sumpter evidenciaban la toxicidad de estos componentes en organismos marinos. [37, 38 y 39].

Las hormonas forman una gran familia que a su vez se pueden clasificar en varios grupos como son los andrógenos, estrógenos, progestágenos y glucocorticoides. [36]. Estas hormonas pueden ser producidas de forma sintética, entre las que destacan las píldoras anticonceptivas. [40]. Por otro lado, hay hormonas que secreta el hombre, como es la testosterona (andrógenos), mientras que la mujer genera estrógenos, englobando la progesterona, 17-diona, estradiol y 4-androsteno-3. [41].

Varios autores han determinado que estas hormonas, naturales o artificiales, se han introducido en el medio a través de las EDARs, siendo éstas las principales vías de contaminación debido a la degradación microbiana que sufren dichos compuestos. [42 y 43].

2.5 Productos de cuidado personal

Son aquellos contaminantes que tienen como finalidad un uso directo sobre el cuerpo humano, provocando de esta forma una serie de alteraciones como pueden ser el olor, tacto o aspecto. [27].

Lo que los hace diferentes a los productos farmacéuticos, es que en grandes cantidades, éstos pueden liberarse al medio ambiente volatizados en el aire o introducidos en aguas superficiales. Así debido a su concentración en el medio, representan un peligro, ya que pueden perjudicar a especies acuáticas y a las personas. [44 y 45]

En varias investigaciones que se han realizado, se ha tratado de conocer las concentraciones en aguas residuales, en sus lodos y en aguas superficiales, así como estudiar el efecto de su bioacumulación en peces, humanos y analizar su riesgo ambiental. [46].

Podemos destacar los siguientes productos de cuidado personal como son [45, 47 y 48]:

- Los parabenos, que se han utilizado como productos bacteriostáticos y fungistáticos en alimentos, fármacos o productos de cosmética.
- Repelentes para insectos como es el DEET-N (N-dietil-meta-toluamida).
- Productos utilizados como fragancias para lavado y limpieza, como los almizcles policíclicos.
- Productos como el triclosán, destinados al uso doméstico como por ejemplo en jabones.

2.6 Surfactantes

Son una serie de productos que se utilizan como dispersantes, agentes espumantes, detergentes y también tienen gran importancia en aplicaciones industriales como pesticidas agrícolas, recubrimientos, plásticos, papel o celulosa. [49].

Se clasifican en dos grupos de tensoactivos aromáticos, los aniónicos del tipo sulfonato alquibenceno lineal (LAS) y no aniónicos del tipo alquifenolpolietoxilado (APEO). [50]. Anualmente, la elaboración de surfactantes aniónicos constituye un 55 %, mientras que los no aniónicos representan un poco menos del 40 % del total. [51].

En varios estudios, se han hallado muestras en lagos, aguas costeras y ríos. [52]. Los productos de degradación de los APEO, se han considerado que son mucho más tóxicos que los propios agentes tensoactivos de origen, entre ellos destacamos el nonil y octil fenoles, que son introducidos a las PTARs y debido a dicha degradación son parcialmente absorbidos por los lodos residuales. [53].

2.7 Compuestos “Estilo de vida”

Se trata de una serie de compuestos que se utilizan para satisfacer objetivos o aspiraciones [27] destacando así la cafeína, la nicotina, el producto de descomposición de la nicotina y edulcorantes artificiales (sacarina o sucralosa). [54].

Se han encontrado concentraciones de algunos de ellos en aguas subterráneas en contacto con aguas residuales. Según varios estudios llevados a cabo en España, ha destacado la presencia de cafeína y nicotina en acuíferos y en el delta del río Llobregat con un 77,4 % y un 71,7 % respectivamente. También se detectó la presencia de un 6 % de paraxantina en el área de Llobregat y otros compuestos como teobromina y teofilina en las Islas Canarias. [55].

2.8 Retardantes de llama/fuego

Se trata de productos químicos que se han utilizado en los últimos años para la prevención de incendios, prevención de daños o salvar vidas. [56].

Destaca un grupo de retardantes basados en organofosfatos, que son utilizados en productos industriales, como son, el tris (cloro isopropil) fosfato (TCPP) y el tris (2- cloro etil) fosfato (TCEP), de los cuales, se ha observado una mayor concentración de TCPP que de TCEP. [57].

Por otro lado destacar los retardantes de llama bromados (BFRs), utilizados como reactivos o aditivos en polímeros como resinas de epoxy. Los tres más importantes son: Hexabromociclododecano, Difenil-éteres polibrominados y Tetrabromobisfenol A. [27].

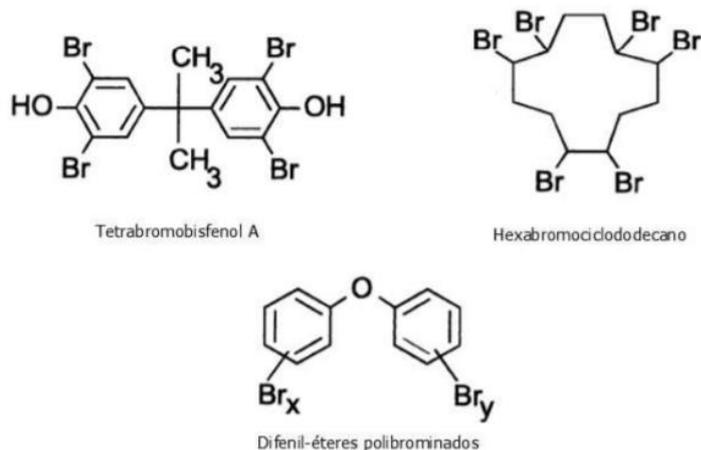


Figura 5: Estructura de retardantes de llama bromados [41]

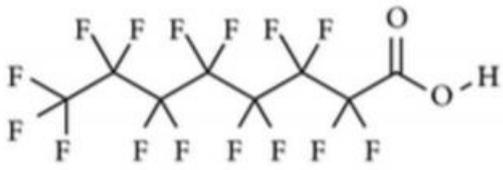
Se han encontrado concentraciones de estos compuestos cercanos a zonas de reciclado de residuos eléctricos, ya que no se pueden eliminar completamente en las plantas de tratamiento. [58].

2.9 Compuestos perfluorados

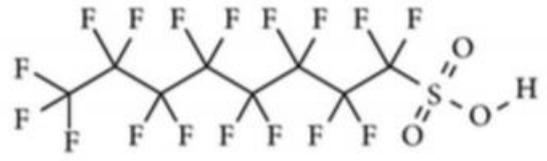
Se trata de una serie de compuestos industriales, donde los átomos de flúor sustituyen a los átomos de hidrógeno, de forma que el enlace F-C le aporta una mayor tensoactividad e hidrofobicidad. Se han convertido en contaminantes muy tóxicos y cada vez se liberan con mayor rapidez al medio ambiente, siendo resistentes a hidrólisis, fotólisis y procesos metabólicos. [59].

Por un lado, destacamos el perfluorooctano sulfonato o PFOS, utilizado en adhesivos, lubricantes, insecticidas o preparados farmacéuticos y que se caracteriza por presentar una fuerte bioacumulación.

Por otro lado, el ácido perfluorooctanoico o PFOA, utilizado en productos comerciales como automóviles, tejidos, alfombras o en la elaboración de fluoropolímeros (PTFE) y fluoroelastómeros (PVDF). [60].



PFOA



PFOS

Figura 6: Estructura del PFOA y PFOS [27]

3 Efectos contaminantes en los seres vivos

Son varias las investigaciones llevadas a cabo por muchos expertos sobre este tema, donde los resultados hallados han alertado a la población, ya que los contaminantes emergentes presentan varias rutas de transporte, provocando una serie de efectos muy negativos a corto y largo plazo. [61].

Estos contaminantes pueden afectar al sistema endocrino de los organismos, pueden ser cancerígenos, mutagénicos o teratogénicos.

- Los compuestos teratogénicos se trata de aquellos que pueden dificultar o alterar el desarrollo del feto, destacando así algunos fármacos usados en quimioterapia e hidrocarburos aromáticos policíclicos.
- Los trihalometanos como el bromoformo, clorodibromometano, bromodiclorometano o el tetracloruro de carbono, que se han formado a partir de los procesos de cloración, se han considerado contaminantes mutagénicos, ya que tienen la posibilidad de acelerar la frecuencia de mutación en el organismo. Como consecuencia pueden provocar la aparición de tumores malignos o benignos y patologías que se asocian con el sistema inmune. [62].
- Por otro lado las sustancias, cuyas exposiciones a largo plazo pueden provocar la aparición del cáncer, como es el caso del alquilfenolpolietoxilado que se trata de surfactantes no aniónicos. [41]. Otro ejemplo de este tipo de sustancias se puede apreciar en la fabricación de plásticos y tintes como es el caso de la acrilamida. Estudios recientes han demostrado que el principal efecto tóxico de este compuesto sea el cáncer, debido a concentraciones muy elevadas en alimentos que han sido sometidos a frituras u horneados. [63].
- También destacan aquellos contaminantes que afectan al sistema endocrino, el cual sintetiza hormonas que se encargan de llevar a cabo las funciones vitales como la reproducción, el crecimiento y comportamiento. Al ingerir estos contaminantes en alimentos por ejemplo, pueden provocar un bloqueo de las hormonas, lo cual impide a ésta unirse a su célula receptora provocando así una mayor o menor respuesta. Un ejemplo de ello serían los insecticidas clorados como el DDT, que han provocado adelgazamiento en las cáscaras de huevo de diversas especies, diferentes cambios en el comportamiento y daños en la función reproductiva del hombre. [64]. Otro claro ejemplo serían el bisfenol A,

bisfenol F o bisfenol S, empleados frecuentemente en la fabricación de plásticos y resinas, afectando al desarrollo reproductivo en mamíferos, provocando la aparición del cáncer o causando una serie de efectos feminizadores en hombres. [65].

- Se ha hecho evidente la presencia de productos farmacéuticos en redes de alcantarillado, que pasan a las PTAR sin poder eliminarlos previamente. Así destaca el caso del ibuprofeno, que al ser bioacumulable y al tener una buena capacidad de transformación, produce una serie de metabolitos que llegan a ser mucho más tóxicos que el compuesto origen y transmitirse de esta forma al medio acuático. Los antidepresivos y algunos antiinflamatorios han provocado que se reduzca el índice de vida de algunas aves en invierno y han provocado numerosas lesiones en pájaros. [61].

4 Análisis y evolución de contaminantes emergentes en las EDARs

4.1 Técnicas analíticas para su detección y cuantificación

Durante los últimos años, a pesar del estudio de metodologías sensibles, rápidas, precisas y el desarrollo de las nuevas tecnologías, las herramientas analíticas utilizadas actualmente son incapaces de analizar las muestras directamente a partir de las matrices, y por lo tanto, se requiere una etapa de preparación de muestras. En esta etapa de preparación se incluye la extracción, que permite separar la matriz de los compuestos de interés y posteriormente obtener las concentraciones de los compuestos que se desean, minimizando los efectos de la matriz.

Hay circunstancias en las que las sustancias químicas que se han empleado para realizar el análisis, son mucho más tóxicas que la especie que se quiere determinar en este caso, y como consecuencia de ello, a veces los residuos o subproductos que se generan son superiores a las cantidades de analitos de interés.

Se ha conseguido reducir de tres formas distintas el impacto negativo de los métodos analíticos, como se muestra a continuación: [66].

- Reduciendo el conjunto de disolventes necesarios en la etapa de pretratamiento de muestras.
- Disminuyendo también en la etapa de mediación, la toxicidad de reactivos y disolventes.
- Aplicando una serie de metodologías analíticas que no requieren la utilización de reactivos ni disolventes.

4.1.1 Normativa

A partir de los años 70, la Unión Europea llevó a cabo una reestructuración y expansión de su política sobre el agua. Esta política se basaba principalmente en cumplir una serie de objetivos y niveles de calidad para aguas destinadas al consumo humano. No fue hasta el año 90, gracias a la directiva de Aguas Residuales Urbanas (Directiva 91/271/CEE) [67], cuando se propuso solucionar problemas de contaminación relacionados con aguas residuales urbanas o del sector agrícola, con el objetivo de mejorar de esta forma el trato de aguas residuales que procedían de núcleos urbanos que superaban los 10000 habitantes, mejorando así la eficacia de las aguas receptoras.

El año 2000 fue un punto de inflexión, ya que la Directiva Marco del Agua (Directiva 2000/60/EC) [68] elaboró un nuevo sistema de control y prevención de la contaminación química de aguas superficiales y subterráneas llegando a alcanzar aguas costeras y estuarios. Además tenía otros objetivos como llevar a cabo un uso y consumo más sostenible. Fue de esta forma como la Comisión se vio obligada a exponer propuestas específicas, para identificar y clasificar las sustancias como peligrosas o prioritarias.

4.1.2 Toma y tratamiento de la muestra

En la siguiente figura se esquematiza cuáles son las etapas fundamentales para proceder al análisis de compuestos orgánicos en muestras acuosas.

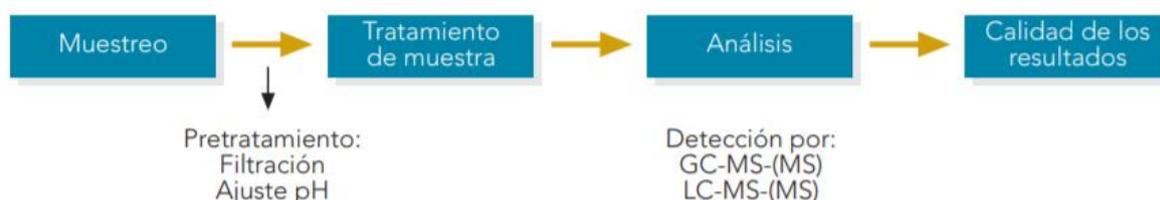


Figura 7: Principales etapas del proceso analítico [69]

Se puede definir el muestreo como la selección de una pequeña parte de material de estudio que posteriormente será enviada y manipulada en laboratorios. Antes de llevar a cabo el muestreo de campo, se debe idear el plan de muestreo, recabando datos más representativos para la adecuada valoración de contaminación, tratando de evitar de esta forma cualquier error en el proceso analítico. [70].

Todas las muestras recogidas deben de ser integradas, es decir, se toman varias muestras en diferentes zonas al mismo tiempo, además de ser representativas, homogéneas y no alterar las propiedades biológicas o químicas del agua. Los principales inconvenientes o dificultades a la hora de tomar una muestra son: [71].

- La escasa concentración a la que se encuentran los contaminantes, lo cual hace que se tenga que recurrir a una serie de parámetros de pre-concentración y aumentar de esta forma las dosis de muestra.
- La escasa representatividad (espacio-tiempo) de la matriz y la muestra hasta su posterior análisis.

La muestra debe almacenarse correctamente para evitar que los analitos puedan transformarse antes de llevar a cabo el análisis, al igual que se debe tener en cuenta que su envasado y cierre, no modifiquen la composición de las muestras por adsorción, disolución o reacción. Para micro-contaminantes, los envases más empleados son las botellas de vidrio ámbar, ya que son capaces de impedir la degradación por radiación ultravioleta, mientras que para muestras de metales se emplean recipientes de plástico, para impedir que los metales queden pegados al recipiente.

Hasta que se proceda a su análisis, las muestras se conservarán en la oscuridad a unos 4°C. Otra forma de preservar las muestras es utilizar un pH con un ajuste de 3 con HCl o H₂SO₄. Con ello se consigue retirar los procesos microbianos y frenar la precipitación en los metales. Este proceso de conservación de las muestras recibe el nombre de pre-tratamiento. Generalmente, se suele llevar a cabo una etapa de filtrado y un ajuste de pH previos a las etapas de extracción y pre-concentración. [69].

4.1.2.1 Métodos de extracción

Esta etapa es la que mayor duración tiene debido a la falta de automatización, llegándose a superar hasta el 60% del tiempo de análisis. Un inconveniente de esta etapa, es la presencia de grandes cantidades de disolventes orgánicos indeseables. Dependiendo de las características físico-químicas y de la naturaleza de los compuestos que se van a analizar, se utilizarán unos métodos u otros. [69].

4.1.2.1.1 Extracción Líquido-Líquido (LLE)

Es una técnica utilizada en la disociación de elementos no polares o semipolares en muestras acuosas, siendo además muy laboriosa, ya que su procedimiento se basa en repartir el compuesto que se desea y los contaminantes entre el medio orgánico y el medio acuoso, de forma que se introduce la muestra solvatada en un embudo de separación y posteriormente se introduce el disolvente inmisible permitiendo la mezcla de ambos, haciendo que el tiempo de duración del proceso sea elevado. Por otro lado se utilizan grandes cantidades de disolventes orgánicos, lo cual expone a riesgo al personal de trabajo, debiendo llevar a cabo una serie de recomendaciones para su uso. Los disolventes que más se utilizan son el ciclohexano y n-hexano. [69, 72 y 73].

4.1.2.1.2 Extracción Sólido-Líquido (SPE)

Es una técnica que se utiliza para la extracción de elementos polares o semipolares. Una vez que los analitos quedan fijados en la fase sólida, se inicia la etapa de elución, donde se extraen estos analitos con un solvente orgánico o un tampón acuoso. Las ventajas de esta técnica son:

- Se utiliza menos volumen de disolvente orgánico.
- Mayor eficacia en las extracciones, sin formación de emulsiones.
- Presentan una cómoda automatización.

Los factores más importantes para una mejor eficiencia de esta técnica son la capacidad del adsorbente y la retención de analitos en éste. Los adsorbentes más empleados son los de sílica enlazada (C8 o C18).

Con las nuevas investigaciones y desarrollos han destacado otra serie de métodos de extracción con menos impacto ambiental, que reciben el nombre de Técnicas de Microextracción. [69, 66, 74 y 75].

4.1.2.1.3 Microextracción en fase sólida (SPME)

Este método permite la extracción de sustancias, ya sean orgánicas y/o inorgánicas volátiles, que derivan de arsénico, mercurio, etc, utilizando generalmente un recubrimiento polimérico. [69].

Fase estacionaria	Aplicaciones recomendadas
75 µm/85 µm Carboxen/polidimetilsiloxano	Gases y compuestos con bajo peso molecular
100 µm polidimetilsiloxano	Volátiles
65 µm polidimetilsiloxano/divinilbenceno	Volátiles, aminas y compuestos nitro aromáticos
85 µm poliacrilato	Semi-volátiles polares
7 µm polidimetilsiloxano	Compuestos con alto peso molecular no-polares
30 µm polidimetilsiloxano	Semi-volátiles no-polares
60 µm Carbowax	Alcoholes y compuestos polares
50/30 µm divinilbenceno/Carboxen en polidimetilsiloxano en una fibra "StableFlex "	Compuestos con aroma: volátiles y semi-volátiles
50/30 µm divinilbenceno/Carboxen en polidimetilsiloxano en una fibra "StableFlex "de 2 cm	Análisis de compuestos trazas
60 µm polidimetilsiloxano/divinilbenceno	Aminas y compuestos polares (solo para HPLC)

(Adaptado: SUPELCO, 2011)

Tabla 4: Recubrimientos para SPME [76]

Dispone de un tubo hueco, en cuyo interior se encuentra la fibra que puede sacarse y así quedar liberada a la muestra. Presenta 2 etapas que se ven a continuación:

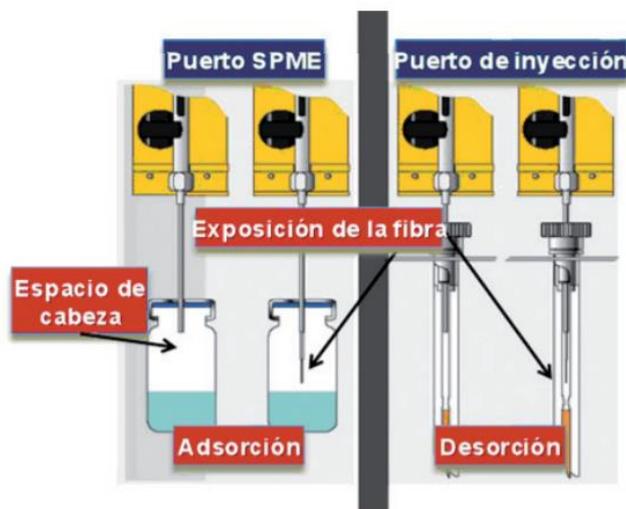


Figura 8: Etapas de adsorción y desorción por SPME [69]

Una primera de extracción, donde los elementos quedan retenidos en la fase estacionaria por absorción o adsorción. La segunda etapa o desorción, se puede llevar a cabo mediante el uso de disolventes orgánicos. Las fibras que se utilizan dependerán del tipo de adsorbente, de su espesor y también de la naturaleza físico-química de los compuestos que se tengan que extraer. [69].

La SPME muestra una serie de ventajas que la hace diferenciarse de la LLE y SPE como son: [77].

- Su coste no es elevado.
- Tiene la función de ser automatizada.
- No se precisan altas cantidades de muestra.
- Para la preconcentración, por lo general, no requieren la utilización de disolventes orgánicos.

4.1.2.1.4 Extracción por Absorción con Barras Agitadoras (SBSE)

Este método es muy similar a la SPME, pero se diferencia en que es mucho más eficaz ya que requiere una mayor cantidad de recubrimiento polimérico. Algunas de sus ventajas son su facilidad para realizar el muestreo y el transporte desde el lugar donde se toman las muestras hasta el laboratorio.

Su procedimiento se basa en extraer los analitos de la matriz en dos etapas. En la primera etapa se procede a la agitación de una barra magnética llamada Twister, que se encuentra disfrazada de una fase polimérica de polidimetilsiloxano (PDMS), alojándose en su interior un imán que adsorbe los compuestos. En la segunda etapa se procede a la desorción química o térmica. [78].

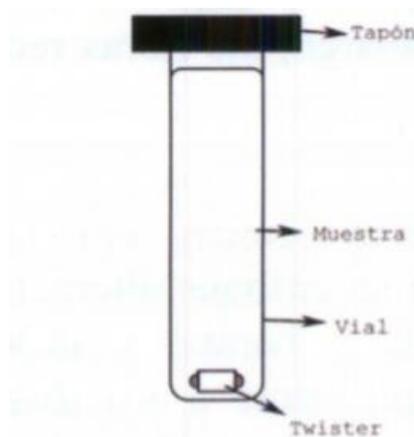


Figura 9: Extracción por SBSE [79]

4.1.2.1.5 Microextracción en fase líquida (LPME)

Es un método que ha servido de alternativa a la SPME y que se define por ser un proceso barato, rápido, fácil de utilizar y que no requiere la utilización de altas cantidades de disolvente.

Este método comenzó a utilizarse colocando unas gotas de disolvente orgánico suspendidas en la aguja de una jeringa. Su procedimiento consta de una pequeña cantidad de disolvente, que no puede mezclarse en agua, y una fase que engloba los elementos de estudio. Seguidamente se sumerge o se deja suspender la fase receptora por encima de la muestra con el objetivo de lograr la extracción del espacio superior.

Con la LPME se han conseguido llevar a cabo numerosos análisis de aditivos industriales en aguas de grifos o de lagos. Las investigaciones sobre esta nueva técnica, ha permitido implementar nuevos métodos de análisis y reducir los tiempos de extracción. [80 y 81].

Algunos de estos métodos son los siguientes:

➤ Microextracción en gota (SDME)

Su procedimiento se basa en colocar una gota de disolvente de extracción inmisible en una jeringa que queda expuesta en el medio, gaseoso o líquido, de la muestra. Tras un tiempo de extracción previamente determinado, la gota de disolvente se vuelve a introducir en la jeringa, de tal forma que se pueda inyectar en un cromatógrafo para cuantificar los analitos. [82].

Este método de extracción se ha utilizado para comprobar sustancias químicas como el Bisfenol A y alquil fenoles presentes en orina y aguas potables o también para el muestreo de aditivos industriales en productos destinados a la alimentación. [83 y 84].

Se puede aplicar de dos formas:

- Extracción directa o por inmersión (DI-SDME): este tipo de extracción es recomendable cuando los analitos son apenas volátiles y cuando las muestras son sencillas. Consiste en el movimiento de los elementos de interés comenzando en la matriz hasta la fibra, una vez que ésta es introducida en la muestra líquida. Posteriormente se procede a su agitación para propiciar un mejor transporte de los analitos. [66].

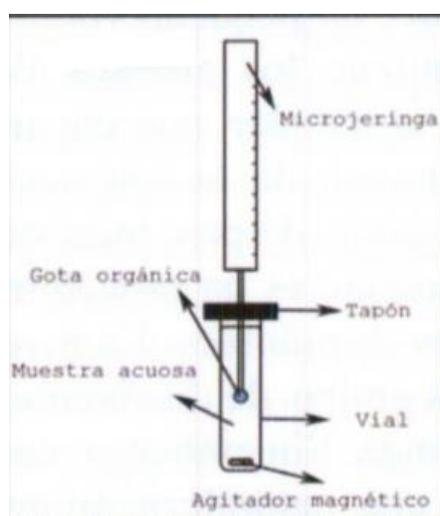


Figura 10: Extracción DI-SDME [79]

- Extracción en espacio de cabeza (HS-SDME): este tipo de extracción es recomendable cuando se tienen sustancias volátiles en matrices complejas o que estén sometidas a una serie de procesos decisivos como pueden ser la modificación de pH o también digestiones

básicas o ácidas. Radica en extraer los analitos de la fase gaseosa que se encuentra en equilibrio con la muestra, una vez que la fibra queda expuesta al espacio de cabeza. [66].

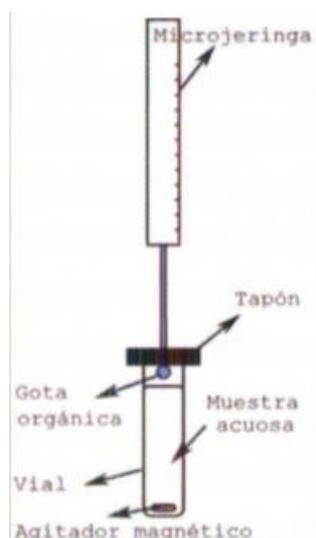


Figura 11: Extracción HS-SDME [79]

➤ Microextracción en fase líquida por fibra hueca (HF-LPME)

El procedimiento de este método consiste en introducir en el poro de una fibra hueca hidrófoba la fase de extracción, de tal forma que no haya contacto entre el disolvente y la solución problema. Este disolvente es capaz de formar una refinada capa en la pared de la fibra hueca, la cual se introduce en un vial con la muestra que se desea estudiar. La fase orgánica es la que genera la extracción de los analitos en los poros de la fibra hueca y posteriormente en una solución que se encuentra interna en la propia fibra. [85].

Este método se ha empleado para proporcionar una mayor fiabilidad y estabilidad a la LPME, recomendado sobre todo para analitos orgánicos e inorgánicos. Como ventajas pueden destacar que no se pierde ninguna cantidad de líquido en el momento de agitar la muestra, la elevada selectividad que imposibilita el paso a través de la barrera de la membrana de compuestos de gran peso molecular y que es fácilmente acoplable a otros instrumentos como cromatógrafos. [72, 73 y 86].

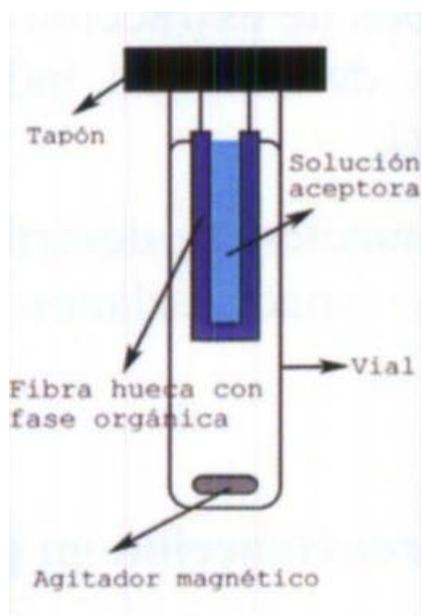


Figura 12: Microextracción HF-LPME [79]

A continuación se muestran algunos ejemplos de análisis de muestreo llevados a cabo por este método.

Matriz (g)	Analitos	Preparación de la muestra	Determinación	LOD (µg/L)	Referencia
Agua residual, de grifo y superficial	Ibuprofeno, ketoprofeno y naproxeno	HF-LPME: Solvente: 1-octanol	GC-FID	0,001-0,002	40
Agua de grifo	amitriptilina, imipramina, sertralina y clorpromazina	HF-LPME: Disolvente: n-dodecano	LC-UV	0,5-0,7	44
Agua tratada, de río, de grifo y agua bruta	TPrP, TBP, TiBP, TCEP, TDCP, TBEP, TPP, TEHP y TPPO	HF-LPME: Disolvente: Octanol	GC-NPD	0,008-0,12	45
Agua residual	Clorhidrato de amitriptilina, clorhidrato de clomipramina, clorhidrato de doxepina, clorhidrato de mianserina y clorhidrato de nortriptilina	HF-LPME: Disolvente: dihexileter	LC-UV y LC-MS	$5 \cdot 10^{-6}$ - $30 \cdot 10^{-6}$	46
Agua	Ibuprofeno, fenazona, carbamacepina y EDCs	HF-LPME: Solvente: n-octanol	GC-MS	0,02-0,04	47
Agua residual	Ibuprofeno, diclofenaco y ácido salicílico	HF-LPME: Solvente: 1-octanol	LC-MS/MS	0,02-0,3	48
Fango (0,5-1,5)	Antiinflamatorios (4)	HF-LPME	LC-MS	10	49
Leche de bovino, plasma humano y agua	Tetraciclina, oxitetraciclina y doxiciclina	HF-LPME: Solvente: 1-octanol	LC-UV	0,5-1	50
Agua residual y agua de granjas	Sulfonamidas	HF-LPME: Aditivo: TOPO, IL: [C8MIM] [PF6]	LC-UV	0,1-0,4	51
Agua residual	Naproxeno, ácido 2-(4-clorofenoxi)-2-metilpropanoico y ketoprofeno	HF-LPME: Solvente: 1-octanol	LC-UV	0,03-0,3	42
Agua de grifo y residual	Ibuprofeno, ketoprofeno, naproxeno y ácido clofibrico	HF-LPME: Solvente: 1-octanol	GC-MS	0,01-0,05	52
Agua de río y de mar	4-isobutilacetofenona	HF-LPME: Solvente: 2-heptanona	GC-MS	0,007-0,014	53
Agua de grifo y de mar	17 β-estradiol, estrona y 17α-etinilestradiol	HF-LPME: Solvente: dihexileter	GC-MS	0,0016-0,01	54

Tabla 5: Muestreo de contaminantes con HF-LPME [79]

4.1.2.2 Análisis de muestras

El análisis de contaminantes emergentes en muestras acuosas no es una tarea fácil, ya que muchos de estos contaminantes presentan bajos pesos moleculares o son muy polares, y como consecuencia, requieren el uso de una serie de técnicas de alta especificación y sensibilidad para su estudio, identificación y cuantificación.

Los avances en investigación y el desarrollo del método multi-analito, han permitido conocer de forma más concisa y fiable el origen y el destino de microcontaminantes polares e ionizables en aguas residuales.

Una de las técnicas analíticas que destacó a mitades de los años 80 fue la cromatografía de gases (GC). Esta técnica desempeña dos grandes funciones. La primera es la de realizar separaciones, permitiendo analizar numerosos contaminantes emergentes como fármacos, pesticidas (volátiles, semivolátiles y no polares) o productos de cuidado personal. La segunda es su papel fundamental en la finalización de un análisis, empleando volúmenes de retención o tiempos para la correcta identificación cualitativa y las alturas de los picos para obtener una información cuantitativa. Aunque la GC es una gran herramienta para llevar a cabo separaciones, presenta una serie de limitaciones, por lo que se ha tendido a combinar sus propiedades de separación con otras que poseen algunos instrumentos como son los espectrómetros de infrarrojo, de masas y de resonancia magnética nuclear. No fue hasta mediados de los años 90, con el desarrollo de técnicas de ionización, cuando se introdujo la combinación de la cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (LC-MS). [69]

A continuación, se desarrolla el procedimiento de una técnica analítica (caso práctico) con el objetivo de identificar y cuantificar un número de contaminantes emergentes (tres fármacos), detectados en lodos, aguas residuales y aguas superficiales. [87, 88 y 89]

4.1.2.2.1 Extracción en fase sólida (SPE) combinada con LC-MS

Se va a proceder a la demostración de este método para analizar tres fármacos antihipertensivos (irbesartán, valsartán y telmisartán) hallados en aguas residuales de Sevilla.

Esta técnica se basa en la utilización de una serie de cartuchos comerciales (200 mg, 6 cc), Oasis™ HLB. A la muestra de 250 ml, filtrada y acidificada a pH 2 con HCl previamente, se le adicionó fenacetina-etoxi-1-¹³C. Seguidamente cada cartucho se acondicionó con metanol y agua a pH 2 y se llevó a cabo la etapa de clean-up, filtrando 3 ml de una composición de metanol y agua (5:95 v/v). Para la realización de la elución, se tomaron tres alícuotas de 1 ml de metanol a razón de un flujo de 1 ml/min. Mediante una corriente de nitrógeno, se produjo la evaporación por sequedad de las alícuotas combinadas y el residuo se rehízo en 3 ml de metanol y agua (50/50 v/v). Finalmente, el extracto se filtró a través de nylon de 0,22 µm y se tomaron 20 µl para introducirlos en el cromatógrafo. [89].

El cromatógrafo líquido utilizado fue de marca Agilent Technologies, serie 1200, y que consta de compartimento termostatzado para la columna, bomba binaria, muestreo automático y degasificador. El espectrómetro de masas de triple cuádruplo, consta de una fuente de ionización por electrospray y que trabaja en modo positivo. El análisis se realizó teniendo en cuenta los siguientes parámetros: [89].

- 3000 V de voltaje del capilar.
- 9 l/min de flujo de gas.
- 350 °C de temperatura.
- Una presión del nebulizador de 40 libras por pulgada cuadrada (psi).
- Para cada elemento se eligieron dos transiciones, como puede reflejarse en la siguiente tabla, donde la más aguda fue utilizada en la cuantificación, la relación entre ambas y la menos intensa se utilizaron para la identificación.

La columna cromatográfica que se utilizó para la separación recibe el nombre de HALO C18. La temperatura de la columna era de 30 °C y para llevar a cabo la elución, se utilizó acetonitrilo (0,1 % (v/v) de ácido fórmico) y una mezcla acuosa de formiato de amonio, 10 mM (0,1 % (v/v) de ácido fórmico) a razón de un flujo de 0,6 ml/min, siendo ésta la fase móvil. [89].

Fármaco	Ión precursor (m/z)	MRM 1 (Cuantificación) (m/z)	MRM 2 (Identificación) (m/z)	Fragmentor (V)	Energía de colisión (V)
Irbesartán	429.2	207.1	195.2	132	24
Valsartán	436.2	291.1	207.1	84	12
Telmisartán	515.2	497.3	305.1	156	36

Tabla 6: Principales parámetros de análisis de fármacos [89]

Para la optimización de esta técnica, se utilizaron muestras dopadas que se expusieron al proceso empleándose tres tipos de compuestos (acetona, metanol y acetato de etilo) y dos valores de pH (2 y 7). [89].

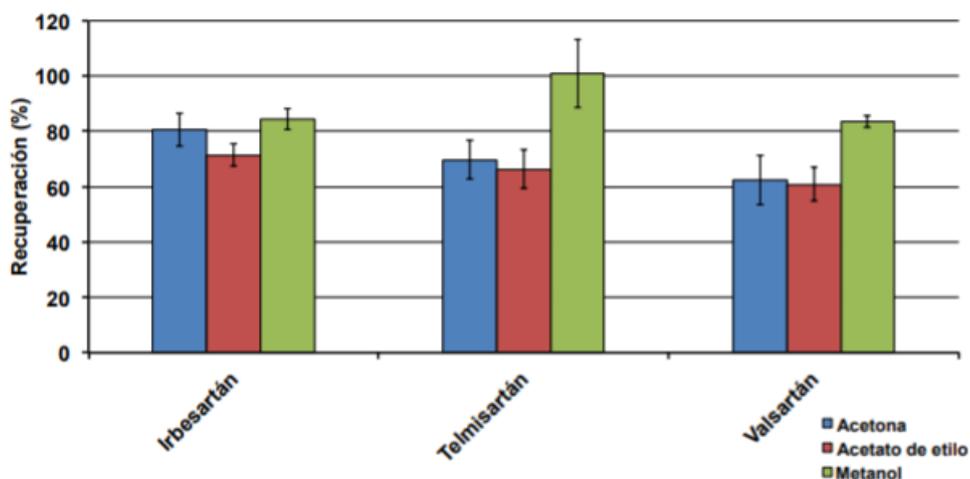


Figura 13: Gráfica de disolventes empleados en la extracción [89]

Como se puede ver en la gráfica, se tomó como disolvente el metanol ya que de los tres disolventes empleados en el método, los mayores porcentajes de recuperación se obtuvieron con metanol, seguido de acetona y acetato de etilo. [89].

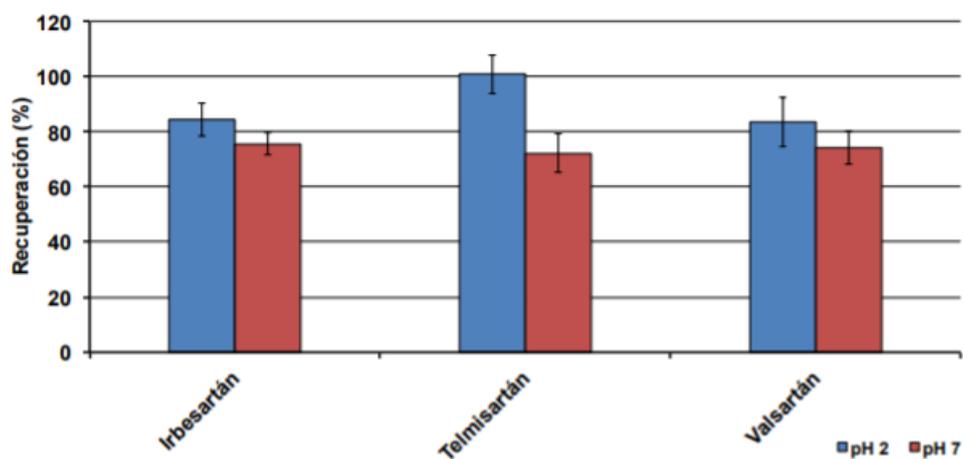


Figura 14: Gráfica de influencia del pH en la extracción [89]

Como puede reflejarse en la gráfica, los mayores porcentajes de recuperación se obtuvieron con valores de pH 2, ya que acidificando las muestras a pH 7, ninguna superó el 80%. [89].

Para la validación del método, se estudiaron una serie de parámetros que se recogieron en la siguiente tabla:

Fármaco	Recuperación (%)	Precisión (%)	LD (ng/L)	LC (ng/L)
Irbesartán	84	4	2.01	4.06
Telmisartán	101	9	0.24	0.88
Valsartán	84	5	0.30	1.05

Tabla 7: Parámetros de estudio [89]

Como se puede observar los porcentajes de recuperación de ambos fármacos son muy altos. La precisión, los límites de detección y de cuantificación se encuentran dentro del rango de valores esperados por estos fármacos en aguas superficiales. [89].

4.2 Principales tratamientos para eliminar contaminantes emergentes

La presencia de nuevos contaminantes a lo largo de los años, ha hecho que se recurra a la utilización de tratamientos terciarios en las EDARs, ya que los métodos convencionales usados habitualmente, no han sido capaces de eliminar ciertos compuestos entre los que destacan antibióticos y drogas de uso ilícito. Los tratamientos de eliminación se pueden agrupar en físico-químicos y biológicos, los cuales se encargan de eliminar algunos parámetros como DQO, DBO5 o sólidos suspendidos. Dentro de ellos encontramos una serie de procesos híbridos que han demostrado ser mucho más eficientes a la hora de su eliminación. [41 y 90].

4.2.1 Tratamientos físico-químicos

Cada compuesto presenta distintas propiedades físicas y químicas, por lo que el objetivo de este tratamiento es el de disociar la mezcla de los componentes. [27]. Dentro de esta familia de tratamientos encontramos otros como son los siguientes:

4.2.1.1 Coagulación-floculación

Para provocar la desestabilización de las partículas coloidales, se añaden al agua una serie de elementos, como el aluminio, polímeros o sales de hierro, que desempeñan la función de coagulantes-floculantes. En un estudio en el que se analizaron 35 contaminantes a través de este método, seguido de un filtro de arena. Este tratamiento no es muy efectivo, ya que el resultado fue que la mitad de estos contaminantes tenían una eficacia de eliminación del 30% y sólo 8 de éstos, obtuvieron un 50% de eficacia de eliminación. [91]. Por lo tanto, se llegó a la conclusión de que este método es poco efectivo por sí solo. [90].

4.2.1.2 Tratamientos con membranas

Han destacado tecnologías de membrana como por ejemplo, la ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (RO). Las dos últimas presentan buenas propiedades de retención frente a compuestos orgánicos, siendo más eficaces que los métodos

convencionales. Un inconveniente que presenta la ultrafiltración, es su baja efectividad en la reducción de contaminantes, en consecuencia al ensuciamiento y a la escasa capacidad de retención de sus membranas. Gracias a la combinación de tratamientos con membranas y a la aplicación de pretratamientos o tratamientos posteriores se ha logrado conseguir que se reduzca el ensuciamiento de estas membranas. [14 y 90].

Se han desarrollado otras tecnologías de membrana, conocidas como híbridas, como son los reactores biológicos de membrana (MBR). Tienen la garantía de mejorar el tratamiento de las aguas residuales y permitir a las bacterias adaptarse a los tratamientos de sustancias resistentes debido al largo tiempo de retención de los lodos. [92]. El inconveniente que presentan, es que requieren un alto coste de mantenimiento. [93]. Según la disposición de la membrana, se distinguen dos tipos de configuraciones: MBR con membrana sumergida, caso 1 y MBR con membrana externa, caso 2.

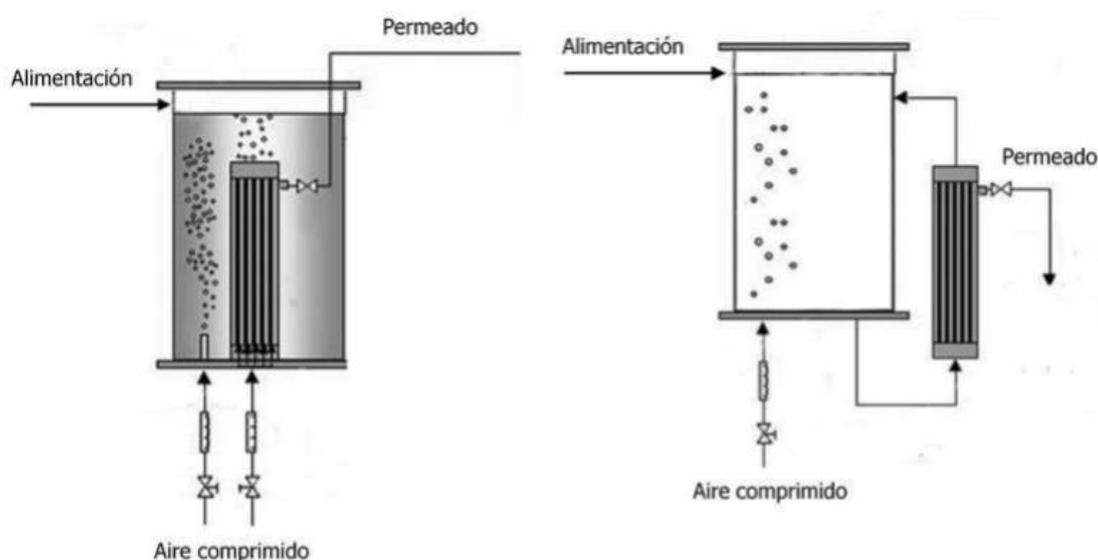


Figura 15: Tipos de configuración de MBR [94]

Con esta tecnología se ha logrado excluir compuestos orgánicos hidrófobos y biodegradables con una alta efectividad. [92].

Se puede mejorar su efectividad combinando este tratamiento con otros de membrana en serie, como por ejemplo, ósmosis inversa y nanofiltración. [93]. También se puede mejorar mediante el uso de radiación UV, donde se han alcanzado eficacias del 85% de eliminación.

[95]. Otra forma de mejorarla es la combinación con adsorción en carbón activo granular (GAC), teniendo en cuenta que para lograr una buena adsorción, la alimentación al GAC debe tener bajas concentraciones de materia orgánica, ya que ésta hace que disminuya su capacidad de adsorción. Con esta combinación se han conseguido eficacias de eliminación de un 98%. [94 y 95].

4.2.1.3 Tratamientos con adsorción

Este tratamiento consiste en la unión de una sustancia a una superficie por medio de fuerzas electrostáticas, químicas o de Van der Waals. Dependiendo de la atracción entre el adsorbente y el adsorbato destacan dos tipos de adsorción: [27].

- Las que se producen a partir de la fuerza de la naturaleza química, reciben el nombre de quimisorción o adsorción química, destacando los siguientes factores como la polaridad, área superficial y propiedades de la superficie.
- Las que se producen a partir de fuerzas electrostáticas o de Van der Waals, reciben el nombre de adsorción física, destacando los siguientes factores como la naturaleza química del sólido, la temperatura y la concentración de la especie.

Destacan por su gran capacidad de adsorción y que no generan productos tóxicos. Entre los adsorbentes más utilizados se encuentran: carbones activos, como el carbón activo en polvo (PAC) o el carbón activo granular (GAC), nanotubos de carbono o zeolitas. [90].

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

Tabla 8: Compuestos eliminados por adsorción [90]

4.2.2 Tratamientos biológicos

Se basa en el manejo de sistemas aerobios y anaerobios con el objetivo de degradar la materia orgánica. [96]. Su uso en plantas de tratamiento de aguas convencionales, a través de un reactor biológico como tratamiento secundario, ha permitido eliminar numerosos contaminantes emergentes, entre ellos polares, sin la necesidad de tener que aplicar otros tipos de tratamientos. [97].

En la siguiente figura, se muestran los distintos tipos de tratamientos biológicos que existen.

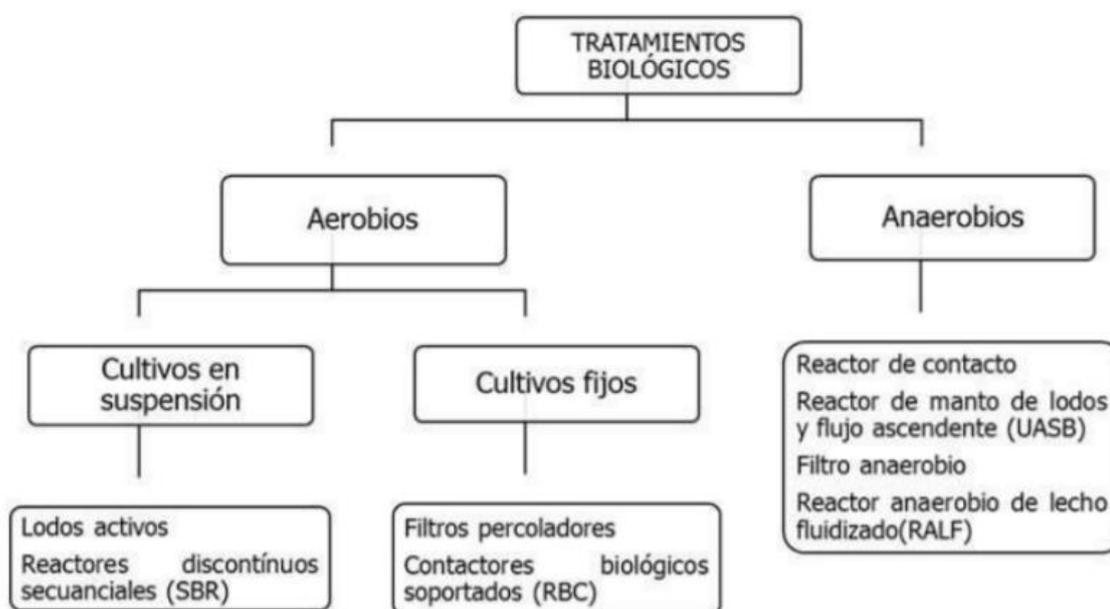


Figura 16: Distintos tipos de tratamientos biológicos [27]

Algunas de las ventajas e inconvenientes de estos sistemas de tratamiento, se pueden apreciar en la siguiente tabla.

Proceso de tratamiento biológico		
Lodo activado	<ol style="list-style-type: none"> 1. Menor costo de capital y operativo en comparación con los tratamientos químicos 2. Tratamiento respetuoso con el medio ambiente 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Menos eficaz para eliminar betabloqueantes y productos farmacéuticos. 2. Inadecuado cuando la carga de DQO es mayor (> 4000 mg/L)
Filtros percoladores (Reactor de biopelícula)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Demanda de energía baja y rentable 2. Tratamiento respetuoso con el medio ambiente 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Necesita adaptaciones para eliminar grandes variedades de CE 2. Tiene menor rendimiento que el proceso con lodos activados
Carbón activado biológico	<ol style="list-style-type: none"> 1. Efectivo para la eliminación de varios CE presentes en aguas residuales 2. Elimina los subproductos desechados por procesos de ozonización o desinfección 3. No genera productos tóxicos 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Alto costo operativo y de mantenimiento 2. Genera un alto nivel de lodo que causa problemas de eliminación 3. El alto costo de procesamiento de lodos aumenta el costo total del proceso
Humedales construidos	<ol style="list-style-type: none"> 1. Muy eficaz para eliminar patógenos, pesticidas, productos farmacéuticos y de cuidado personal, al igual que estrógenos 2. Demanda de energía baja y rentable 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Una formación grande de sedimentos provoca problemas de obstrucción y atrapamiento de sólidos 2. Provoca precipitación química y crecimiento de biopelículas 3. Depende de las estaciones y requiere una gran superficie y tiempo
Estanques/reactores de algas	<ol style="list-style-type: none"> 1. Suministra efluentes de alta calidad, con un riesgo de toxicidad aguda insignificante para los CE 2. La biomasa recuperada se puede utilizar con fines fertilizantes 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Menos efectivo en temporadas frías 2. Menos efectivo para la degradación de CDE
Biorreactor microbiano	<ol style="list-style-type: none"> 1. Alta eficiencia de eliminación de CE y recalcitrantes 2. Menor huella ecológica 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Mayores requisitos de energía y ensuciamiento de la membrana 2. Rugosidad de la membrana y necesita un alto costo de aireación 3. Menos eficaz en la eliminación de productos farmacéuticos.

Tabla 9: Ventajas y limitaciones de procesos biológicos [98]

4.2.3 Procesos de oxidación avanzada (POA)

Esta técnica introducida en los últimos años ha permitido la degradación de un gran número de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Dentro de estas técnicas, encontramos otras que producen in situ el radical hidroxilo, los cuales tienen como objetivo atacar a sustancias orgánicas para convertirlas en otras que produzcan una menor contaminación. [99].

En la siguiente tabla se muestran algunos procesos basados en oxidación avanzada.

Procesos no 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	

Tabla 10: Tipos de procesos basados en oxidación avanzada [100 y 101]

Una de las técnicas sobre la que más estudios se han realizado es el de ozonización. [102]. En esta técnica, la molécula de ozono interacciona con grupos amino, anillos aromáticos y enlaces insaturados. [103]. Su gran ventaja es el porcentaje de efectividad de eliminación en torno a un 90%. Los inconvenientes que plantea este proceso, son su gran consumo de energía, su coste y mantenimiento. Se utiliza para la desinfección en los tratamientos de agua potable. [96].

Otra técnica que puede mejorar bastante la eficacia de eliminación del contenido en carbono orgánico total (TOC), combinándola junto a la ozonización o con H_2O_2 , es la oxidación con UV. Con la combinación de ésta y la ozonización se consigue pasar de un 30% de eficacia, si se utilizara sólo la técnica de ozonización, a un 85% con dicha combinación. [104].

Los procesos Fenton y foto-Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), son otros procesos de oxidación avanzada destinados a la eliminación de contaminantes. La técnica Fenton, utiliza peróxido de hidrogeno e iones de hierro. [105]. Tiene una alta eficacia de eliminación, que generalmente se puede mejorar con la combinación de radiación UV, lo que se conoce como foto-Fenton. Un inconveniente de utilizar radiación UV, es la turbidez que se genera en muestras acuosas

con grandes cantidades de compuestos orgánicos, ya que impiden la penetración de esta radiación. [96].

5 Recomendaciones generales y medidas de prevención

Además de los métodos de eliminación, se han establecido una serie de medidas de prevención o recomendaciones para reducir el impacto de estos contaminantes. La mayoría de estas medidas están destinadas a productos farmacéuticos y productos de cuidado personal, ya que son los más hallados en aguas residuales [106], aunque también se pueden aplicar a cualquier contaminante emergente.

5.1 Reajuste de productos

Ha surgido la necesidad de llevar a cabo un reajuste o remodelación de muchos de estos compuestos (fármacos, productos de cuidado personal, etc), debido al gran impacto que ha supuesto su presencia en el medio a través de excreciones de humanos y animales. El objetivo principal es desarrollar una serie de productos inocuos. Una posibilidad que se está estudiando, es la de desarrollar productos farmacéuticos que mejoren la absorción en el organismo utilizando cantidades inferiores a las actuales para evitar de esta forma la expansión de subproductos residuales que puedan introducirse en aguas residuales y de consumo. Otra alternativa es la de crear productos, que mantengan sus propiedades terapéuticas y que emulen la estructura química de las sustancias naturales. [106].

5.2 Elección en la dosificación

Tanto el personal médico como los pacientes o establecimientos, deben conocer cuáles son las consecuencias de los fármacos que se ingieren. [106].

Varios estudios han demostrado que las cantidades terapéuticas para combatir una enfermedad, en algunos medicamentos, son más bajas que las que indica el fabricante, de modo que se podrían reducir las cantidades de su ingesta, generando de esta forma la reducción de contaminantes en las aguas. Por ello muchos médicos llevan a cabo la terapia individualizada, que consiste en recetar a cada paciente las cantidades de medicamento que deben tomar. El paciente juega un papel fundamental en este apartado, ya que al cumplir con las prescripciones y cantidades establecidas por sus médicos, se lograrán minimizar los desechos tóxicos que se vierten al agua. [106].

Otra alternativa es la de consumir productos similares a estos fármacos, es decir, que actúen de la misma forma obteniendo los mismos resultados terapéuticos, pero sin que generen problemas o dificultades a la hora de su excreción. [106].

5.3 Sensibilización de la población

Dar a conocer a la población los problemas que ocasionan estos contaminantes, es esencial para poder generar una mayor responsabilidad de reciclaje de residuos. Contribuyendo con acciones individuales se pueden disminuir los productos residuales y minimizar de esta manera el impacto económico y de salud que generan. [107].

5.4 Formas de uso y comercialización

El marketing de ciertos medicamentos es muy importante a la hora de captar las sensaciones del receptor o paciente en este caso. Se deberían realizar anuncios, de tal forma que, mostrasen una forma de eliminación de cada uno de ellos con la idea de minimizar su repercusión en el medio. [106].

Muchos medicamentos recetados por los propios médicos o los no recetados, no explican cómo proceder a su eliminación una vez se han utilizado. Además, algunos de ellos presentan un contenido muy superior al que en realidad se necesita consumir. Por ello se debería modificar la forma en cuanto al contenido y al embalaje, para mejorar de esta forma su presencia en el medio. [106].

5.5 Alternativas de dispensación

Además de los medicamentos que contienen contaminantes, la situación se puede agravar cuando estas sustancias se compran o se venden en internet sin estar sujetas a prescripción médica y desconociendo sus propiedades químicas. Es un tema que cada vez está más presente en la sociedad y que se debería de controlar con el fin de reducir la compra de éstos y para evitar su eliminación directa al medio sin conocimiento. [106].

Otro problema de interés es el que hace referencia a las fecha de caducidad de los fármacos. Tras superar su fecha de caducidad, éstos no pueden consumirse ya que su efecto en el organismo no es el mismo, incluso puede reducirse o ser perjudicial. [106].

Sería interesante tomar una serie de recomendaciones, como la implantación de una base de datos que permitiese registrar todos los medicamentos que se compran para poder estimar de una forma más o menos precisa, las cantidades que se vierten cada cierto tiempo al medio. [106].

5.6 Doctrinas de reciclaje y eliminación

La necesidad de reciclado o eliminación de los contaminantes es muy importante. Por ello, una propuesta muy interesante para las empresas, es la implementación de sistemas de recogida de aquellos productos que se encuentren pasados de fecha para su reciclado y eliminación, evitando de esta manera su vertido al medio y su posterior paso a aguas de consumo. [106].

Se pueden adoptar otras medidas que tienen como objetivos reducir las oleadas de desechos y minimizar los requerimientos del suministro de agua, como por ejemplo el diseño de los inodoros, de tal forma que, se puedan separar los residuos sólidos de los líquidos. Además se pueden introducir innovaciones en los sistemas de recogida de agua o identificar aquellas tuberías que vierten directamente a aguas superficiales y proceder a su eliminación. [106].

6 Conclusiones

1. La mayoría de los contaminantes emergentes que llegan a los efluentes acuosos tienen su origen en la acción del hombre, a lo largo del ciclo del agua, pudiendo ocasionar importantes problemas ambientales sobre los seres vivos.
2. Se ha demostrado que la exposición a surfactantes puede provocar cáncer, que los fármacos pueden producir dificultades en el desarrollo del feto o que los insecticidas clorados como el DDT pueden afectar al sistema endocrino.
3. La microextracción en fase sólida, se define como uno de los métodos de análisis que presenta un menor coste, que requiere pequeñas cantidades de muestra y disolventes para su estudio y que tiene una función automatizada.
4. Se ha observado en la bibliografía consultada que la extracción de contaminantes emergentes en fase sólida combinada con LC-MS y verificándose mediante diferentes parámetros (disolventes y pH), se consiguió mostrar el porcentaje de recuperación de los tres fármacos estudiados (irbesartán, valsartán y telmisartán) dentro de unos rangos establecidos.
5. Se ha puesto de manifiesto que los tratamientos primarios y secundarios utilizados en las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas, no logran la eliminación completa de ciertos contaminantes, requiriéndose de esta forma la utilización de tratamientos terciarios específicos para su eliminación.
6. La ozonización, basada en oxidación avanzada, es la técnica que más se utiliza para la desinfección en tratamientos de agua potable, consiguiéndose eficacias de eliminación en torno al 90%.
7. La combinación de tratamientos, como el de membranas junto a la adsorción en carbón activo granular, ha permitido la eliminación de contaminantes hidrófobos y biodegradables con una eficacia del 98%.
8. Se está estudiando la posibilidad de minimizar el impacto de los contaminantes en el medio mediante doctrinas de eliminación y reciclaje, centrándose sobre todo en compuestos de uso cotidiano como son los fármacos.

7 Bibliografía

- [1] Alaee, M. (2003). *Environ. Monit. Assess.* 88, 327.
- [2] De Alda, MJL. Gil, A. Paz, E. Barceló, D. (2002). *Analyst.* 127, 1299.
- [3] Petrovic, M. Sole, M. De Alda, MJL. Barceló, D. (2002). *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 2146.
- [4] Petrovic, M. Fernández Alba, AR. Borrull, F. Marcé, RM. González Mazo, E. Barceló, D. (2002). *Environ. Toxicol. Chem.* 2, 37.
- [5] Petrovic, M. Eljarrat, E. De Alda, MJL, Barceló, D. (2004). *Anal. Bioanal. Chem.* 378, 549.
- [6] Petrovic, M. Hernando, MD. Díaz Cruz, MS. Barceló, D. (2005). *J. Chromatogr. A* 1067, 1.
- [7] Petrovic, M. Barceló, D. (2006). *Anal. Bioanal. Chem.* 385, 422.
- [8] Petrovic, M. Radjenovic, J. García, MJ. Kuster, M. Postigo, C. Farré, M. López De Alda, M. Barceló, D. (2008). *Ocurrence and sources of emerging contaminants in wastewaters. Handbook of Environmental chemistry emerging contaminants from industrial and municipal wastewaters.*
- [9] Petrovic, M. González, S. Barceló, D. (2003). *TRAC-trends Anal. Chem.* 22, 685.
- [10] Cajigas, Á. (2012). *La evolución de la depuración de las aguas residuales urbanas en España. Ingeniería Civil.* 168, 9-20.
- [11] Molins Delgado, D. Gago Ferrero, P. Díaz Cruz, M. Barceló, D. (2016). *Single and joint ecotoxicity data estimation of organic UV filters and nanomaterials toward selected aquatic organisms. Urban groundwater risk assessment. Environmental Research.* 145, 126-134.
- [12] Ratola, N. Cincinelli, A. Alves, A. Katsoyannis, A. (2012). *Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. Journal of Hazardous Materials,* 239-240, 1-18.

- [13] Peñuela, G. Morató, J. (2010). *Manual de tecnologías sostenibles en tratamiento de aguas*. Red ALFA TECSPAR. 117 p. ISBN: 978-958-44-5307.
- [14] Miriam, J. Adriana, S. Jorge, U. Omar, G. (2012). *Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos*. *Producción + Limpia*, Vol. 7, N°2.
- [15] Cremlyn, R. (1990). *Plaguicidas Modernos y su Acción Bioquímica*. Limusa, 356 pág. México.
- [16] GEEDINK, R.B. NIESSEN, W.M.A. BRINKMAN, U.A.T. (2002). *Trace-level determination of pesticides in water by means of liquid and gas chromatography*. *Journal of Chromato.-graphy. A*. Vol. 27, p. 65-93.
- [17] SINCLAIR, C.J. BOXALL, A.B. (2003). *Assessing the Ecotoxicity of Pesticide Tranformation Pro-ducts*. *Environmental Science and Technology*. Vol. 37. P. 4617-4625.
- [18] KOLPIN, Dana. BARBASH, Jack. GILLIOM, Robert. (1998). *Occurrence of pesticides in sha-llow groundwater of the UnitedStates: Initial results from the National Water-Quality Assessment Program*. *Environmental Science and Technology*. Vol. 32, p. 558-566
- [19] KOLPIN, Dana; SCHNOEBELEN, D. THURMAN, E.M. (2004). *Degradados dar una idea de las tendencias espaciales y temporales de los herbicidas en el agua subterránea*. *Agua Subte-rránea*. Vol. 42, p. 601-608.
- [20] LAPWORTH, D.J. GOODDY, D.C. (2006). *Source and persistence of pesticides in a semi-confined chalk aquifer of southheast England*. *Environmental Pollution*. Vol. 144, p. 1031-1044.
- [21] SINCLAIR, C.J; et al. (2010). *A desk study on pesticide metabolites degradation and reaction pro-ducts to inform the Inspectorate´s position on monitoring requeriments*. *Final Report for Drinking Water Inspectorate*. Food and Environmental Research Agency.
- [22] LOPEZ, C.L. (1993). *Exposición a plaguicidas organofosforados*. *Perspectivas en Salud Pública N°18*. México: Instituto Nacional de Salud Pública.

- [23] ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD (OMS)- ORGANIZACIÓN PANAMERICANA DE LA SALUD (OPS). *Plaguicidas y salud en las Américas*. Washington: OM/OPS, División Salud y Ambiente, 1993.
- [24] *Plaguicidas organoclorados*. México: OMS/OPS, Centro Panamericano de Eco-logía Humana y Salud, 1990.
- [25] BRIGGS, S. CARSON, R. (1992). *Basic guide to pesticides. Their characteristics and hazards*. Washington: Taylor and Francis publishers.
- [26] Al-SALEH, I.A. (1994). *Pesticides: a review article*. *J Environ. Pathol. Toxicol. Oncol.* Vol. 13, p. 151-161.
- [27] Arantxa, S. (2018). *Evaluación de técnicas de oxidación avanzada y adsorción para la eliminación de cafeína en disolución acuosa. (Trabajo fin de grado)*. Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena.
- [28] BIO Intelligence Service. (2013). *Study on the environmental risks of medicinal products, Final Report prepared for Executive Agency for Health and Consumers*.
- [29] Quesada, I. Jáuregui, U.J. Wilhelm A.M. Delmas, H. (2009). *Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos, Estrategias para enfrentar la problemática*. *Revista CENIC Ciencias Biológicas*, 40; 173-179.
- [30] Petrie, B. Barden, R. Kasprzyk-Hordern, B. (2015). *A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring* *Water*.
- [31] Rosi-Marshall, E.J. Snow, D. Bartelt-Hunt, S.L. Paspalof, A. Tank, J.L. (2015). *A review of ecological effects and environmental fate of illicit drugs in aquatic ecosystems*. *J Hazard Mater.* 282: 18-25.
- [32] Robles-Molina, J. Gilbert-López, B. García-Reyes, JF. Molina-Díaz, A. (2014). *Monitoring of selected priority and emerging contaminants in the Guadalquivir River and*

other related surface waters in the province of Jaén, South East Spain. *Sci Total Environ.* (479-480): 247-257.

- [33] Jiang, J.J. Lee, C.L. Fang, M.D. Tu, B.W. Liang, Y.J. (2015). Impacts of Emerging Contaminants on surrounding aquatic environment from a youth festival. *Environ Sci Technol.* 49(2): 792-799.
- [34] Catalá, M. Domínguez-Morueco, N. Migens, A. Molina, R. Martínez, F. Valcárcel, Y, et al. (2015). Elimination of drugs of abuse and their toxicity from natural waters by photo-Fenton treatment. *Sci Total Environ.* 520: 198-205.
- [35] Pacheco-Ferreira, A. (2019). Estimaciones del consumo de drogas ilícitas derivadas del análisis de aguas residuales. *Revisión crítica.*
- [36] Ying, G.G. Kookana, R. Ru, Y.J. (2002). Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. *Environment International* 28 (6): 545-551.
- [37] Sumpter, J.P. Jobling, S. (1995). Vitellogenesis as a biomarker for estrpgenic contamination of the aquatic environment. *Environment Health Perspectives* 103: 173-178.
- [38] Colman, J.R. Baldwin, D. Johnson, L.L. Scholz, N.L. (2009). Effects of the synthetic estrogen, 17ethinylestradiol, on aggression and courtship behavior in male zebrafish (*Danio. rerio*). *Aquatic Toxicology* 91: 346-354.
- [39] Hansen, P.-D. Dizer, H. Hock, B. Marx, A. Sherry, J. McMaster, M. Blaise, C. (1998). Vitellogenin- a biomarker of endocrine disruptors. *Trends in analytical chemistry* 17: 448-451.
- [40] Vulliet, E. 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.
- [41] Gil, M.J. Soto, A.M. Usma, J.I. Gutiérrez, O.D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción más limpia*, 7; 52-73.

- [42] Stafiej, A. Pyrzyńska, K. Regan, F. (2007). Determination of anti-inflammatory drugs and estrogens in water by HPLC with UV detection. *Journal of Separation Science* 30: 985-991.
- [43] Robinson, I. Junqua, G, Coillie, R.V. Thomas, O. (2007). Trends in the detection of pharmaceutical products, and their impact and mitigation in water and wastewater in North America. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 387: 1143-1151.
- [44] VAN STEMPVOORT, D.R; et a. (2011). Artificial sweeteners as potential tracers in groundwater in urban environment. *Hydrol*. Vol. 401. Nº1-2, p. 126-133.
- [45] JEON, H-K. CHUNG, Y. RYU, J-C. (2006). Simultaneous determination of benzophenone-type Uvfilters in water and soil by gas chromatography-mass spectrometry. *J Chromatogr A*. Vol. 1131, p. 192-202.
- [46] HEBERER, T. (2002). Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology*. Vol. 266, Nº 3-4. P. 175-189.
- [47] HENRIQUEZ, D. (2010). Presencia de contaminantes emergentes en aguas y su impacto en el ecosistema. Estudio de caso: productos farmacéuticos en la cuenca del río Biobío, región del Biobío, Chile. Tesis, Santiago de Chile.
- [48] LINDSTRÖM, A; et al. (2002). Occurrence and environmental behavior of the bactericide triclosan and its methyl derivative in surface waters and wastewater. *Environmental science and technology*. Vol. 36. Nº 1. P. 2322-2329.
- [49] BECERRIL, José. (2009). Contaminantes emergentes en el Agua. *Revista Digital Universitaria*. Vol. 10. Nº 8. P. 1-7.
- [50] TERZIC, Senka; et al. (2008). Occurrence and fate of emerging wastewater contaminants in Western Balkan Region. *Science of the total environment*. Vol. 399. P. 66-67.
- [51] AMES, B. MAGW, R. GOLD, L. (1987). Ranking possible carcinogenic hazards. *Science*. Vol. 236. Nº 4799. P. 271-280.

- [52] WHO. (1990). *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*. Geneva: World Health Organization.
- [53] SCOTT, Matthew. JONES, Malcolm. (2000). *The biodegradation of surfactants in the environment*. *Biochimica et Biophysica Acta*. Vol. 1508. P. 235-251.
- [54] BUERGE, I.J; et al. (2009). *Ubiquitous occurrence of the artificial sweetener acesulfame in the aquatic environment: An ideal chemical marker os domestic wastewater in groundwater*. *Environ. Sci. Technol*. Vol. 43. Nº 12, p. 4381-4385.
- [55] DELGADO, S. (2011). *Evaluación de tecnologías potenciales de reducción de la contaminación de las aguas de canarias (tecoagua)*. Proyecto Universidad de La Laguna.
- [56] BIRNBAUM, Linda S. STASKAL, Daniele F. (2004). *Brominated Flame Retardants: Cause for Concern? Environmental Health Perspectives*. Vol. 112, Nº 1, p. 9-17.
- [57] Ahel, M. Giger, W. Schaffner, C. (1994). *Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment –II. Occurrence and transformation in rivers*. *Water Res*. 28; 1143-1152.
- [58] WU, jianping.; et al. (2012). *A review of polybrominateddiphenylethers and alternative brominated flame retardants in wildlife from China: Levels, trends and bioaccumulation characteristics*. *Journal of Environmental. Sciences*. Vol. 24, Nº 2, p. 183-194.
- [59] Matsuo, Y. (2007). *Synthesis structure and properties of intercalation compounds containing perfluoroalkyl, groups*. *J Fluorine Chem*. 128; 336-43.
- [60] Schultz, MM. Barofsky, DF, Field, JA. (2003). *Environ. Eng. Sci*. 20, 487.
- [61] Barón, E. Máñez, M. Andreu, A.C. Sergio, F. Hiraldo, F. Eljarrat, E. Barceló, D. (2014). *Bioaccumulation and biomagnification of emerging and classical flame retardants in bird eggs of 14 species from Doñana -Natural Space and surrounding áreas (South –western, Spain)*. *Environment international*, 68, 118-126.

- [62] M, Nieuwenhuijsen. J, Grellier. R, Smith. N, Iszatt. J, Bennet. N, Best. (2009). *The epidemiology and possible mechanisms of disinfection by products in drinking water. Philosophical. Transactions of The Royal Society, A, 367, 4043-4076.*
- [63] M.A, Sanz. (2017). *Contaminantes emergentes y cadena alimentaria. Productos farmacéuticos, de cuidado personal y drogas de abuso. Colegio Oficial de Farmacéuticos de Zaragoza 1331-2017.*
- [64] Colborn, T. (2002). *Pesticides-how research has succeeded and failed to translate science into policy: endocrinological effects of wildlife. Health. Perspective, 103: 81-86.*
- [65] C, García-Gómez. P, Gortarés-Moroyoqui. P, Drogui. (2011). *Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. Química Viva, 10: 96-105.*
- [66] José Elías Becerril Bravo. (2012). *Optimización de tecnologías analíticas para la determinación de contaminantes emergentes en aguas de abastecimiento y residuales (Tesis Doctoral). Universidad de Santiago de Compostela.*
- [67] Directiva 91/271/CE del Consejo de 21 de Mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas (91/271/CE). *Diario oficial de las Comunidades Europeas L135/40.*
- [68] 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. *Diario oficial de las comunidades europeas L327/1.*
- [69] José, R. Juan, F. Antonio, M. Amadeo, R. Ana, A. María, G. María, M. María, H. Milagros, M. María del Mar, G. Sonia, H. (2012). *Protocolo de técnicas de muestreo y técnicas analíticas de contaminantes emergentes y prioritarios. 70.*
- [70] Martínez Bueno, M.J. Uclés, S. Hernando, M.D. Dávoli, E. Fernández-Alba, A.R. (2011). *Evaluation of selected ubiquitous contaminants in the aquatic environment and their transformation products. A pilot study of their removal from a sewage treatment plant. Water. Research, 45, 2331-2341.*

- [71] Martínez-Bueno, M.J. Agüera, A. Hernando, M.D. Gómez, M.J. Fernández-Alba, A.R. (2009). *Evaluation of various liquid chromatography-quadrupole-linear ion trap-mass spectrometry operation modes applied to the analysis of organic pollutants in wastewater. Journal of Chromatography A*, 1216, 5995-6002.
- [72] Wu, Y. Hu, B. (2009). "Simultaneous determination of several phytohormones in natural coconut juice by hollow fiber-based liquid-liquid-liquid microextraction-high performance liquid chromatography". *Journal of Chromatography A*. Vol.1216, Nº 45, p. 7657-7663.
- [73] Lee, J. Lee, H.K. Rasmussen, K.E. Pedersen-Bjergaard, S. (2008). "Environmental and bioanalytical applications of hollow fiber membrane liquid-phase microextraction". A review, *Analytical Chimica Acta*. Vol. 624, Nº 2. p. 253-268.
- [74] Moltó, J.C. Picó, Y. Font, T. Mañes, J. (1991). *Determination of triazines and organophosphorous pesticides in water samples using solid-phase extraction. JCA*, 555, 137-145.
- [75] Gómez, M.J. Malato, O. Ferrer, I. Agüera, A. Fernández-Alba, A. (2007). *Solid-phase extraction followed by liquid chromatography-time-of-flight-mass spectrometry to evaluate pharmaceuticals in effluents. A pilot monitoring study. J. Environ. Monit. O*, 718-729.
- [76] SUPUELCO. (2011). *Fiber Selection Guide*. <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/samplepreparation/spme/selecting-spme-fiber.html>.
- [77] Pawliszyn, J. (1997). *Solid-Phase Microextraction: Theory and Practice*. Wiley-VCH, New York.
- [78] Adrián del Toro Moreno. (2012). "Optimización y desarrollo de un método de extracción (SBSE) y determinación (UHPLC-MS/MS) de benzotriazoles en agua". Trabajo fin de grado.
- [79] Sergio, V. José Juan, S. (2015). *Técnicas analíticas avanzadas para la extracción y preconcentración de contaminantes emergentes en muestras líquidas*. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

- [80] Sarafraz-Yazdi, A. Amiri, A. (2010). "Liquid-phase microextraction", *TrAC-Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 29. N° 1. p. 1-14.
- [81] Xu, J. Liang, P. Zhang, T. (2007). "Dynamic liquid-phase microextraction of three phthalate esters from water samples and determination by gas chromatography". *Analytica Chimica Acta*. Vol. 597, N° 1. p. 1-5.
- [82] Fiamegos, Y.C. Stalikas, C.D. (2007). "In-drop derivatisation liquid-phase microextraction assisted by ion- pairing transfer for the gas chromatographic determination of phenolic endocrine disruptors". *Analytica Chimica Acta*. Vol. 597, N°1. p. 32-40.
- [83] Batlle, R. Nerín, C. (2004). "Application of single-drop microextraction to the determination of dialkylphthalate esters in food simulants". *Journal of Chromatography A*. Vol. 1045, N° 1-2. p. 29-35.
- [84] Vidal, L. Chisvert, A. Canals, A. Salvador, A. (2007). "Sensitive determination of free benzophenone-3 in human urine samples based on an ionic liquid as extractant phase in single-drop microextraction prior to liquid chromatography analysis". *Journal of Chromatography A*. Vol. 1174, N° 1-2. p. 95-103.
- [85] Pedersen-Bjergaard, S. Rasmussen, K.E. (1999). "Liquid-liquid-liquid microextraction for simple preparation biological fluids prior to capillary electrophoresis". *Analytical Chemistry*. Vol. 71, N° 14. p. 2650-2656.
- [86] Es'haghi, Z. (2009). "Determination of widely used non-steroidal anti-inflammatory drugs in water samples by in situ derivatization continuous hollow fiber liquid-phase microextraction and gas chromatography-flame ionization detector". *Anal Chim Acta*. 8; 641 (1-2): 83-8.
- [87] Santos, J.L. Aparicio, I. Callejón, M. Alonso, E. (2009). Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewater from four wastewater treatment plants in Seville (Spain). *J. Hazard. Mat.* 164. 1509-1516.
- [88] Meffe, R. Bustamante, I. (2014). Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy. *Sci. Total Environ.* 481.280-295.

- [89] Martin, J. Camacho-Muñoz, D. Santos, J.L. Aparicio, I. Alonso, E. (2011). Monitoring of pharmaceutically active compounds on the Guadalquivir River basin (Spain): occurrence and risk assessment. *J. Environ. Monit.* 13, 2042-2049.
- [90] Patiño, Yolanda. Díaz, Eva. Ordóñez, Salvador. (2014). MICROCONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS: TIPOS Y SISTEMAS DE TRATAMIENTO. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5 (2), 1-20.
- [91] Huerta-Fontela, M. Galceran, M.T. Ventura, F. (2011). Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water. Research.* 45, 1432-1442.
- [92] Tadkaev, N. Hai, F.I. McDonald, J.A. Khan, S.J. Nghiem, L.D. (2011). Removal of trace organics by MBR treatment the role of molecular properties. *Water. Res.* 45 (8), 2439-2451.
- [93] Cartajena, P. El Kaddouri, M. Cases, V. Trapote, A. Prats, D. (2013). Reduction of emerging micropollutants organic matter, nutrients and salinity from real wastewater by combined MBR-NF/RO treatment. *Sep. Purif. Technol.* 110, 132-143.
- [94] Nguyen, L.N. Hai. F.I. Kang, J. Price, W. Nghiem, L.D. (2012). Removal of trace organic contaminants by a membrane bioreactor-granular activated carbon (MBR-GAC) System. *Bioresource Technol.* 113, 169-173.
- [95] Melin, T. Jefferson, B. Bixio, D. Thoeye, C. De Wilde, W. De Koning, J, et al. (2006). Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse. *Desalination.* 187 (1-3), 271-282.
- [96] Homem, V. Santos, L. (2011). Degradation and removal of antibiotics from aqueous matrices A review. *J. Environ. Manag.* 92, 2304-2347.
- [97] Bolong, N. Ismail, A.F. Salim, M.R. Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination.* 239, 229-246.

- [98] Danna Lizeth, R. (2020). *Evaluación de la toxicidad residual en el tratamiento de contaminantes emergentes presentes en aguas residuales y su posible impacto en los ecosistemas. Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá D.C.*
- [99] Parsons, S.A. Williams, M. (2004). *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA Publishing. P. 1-6, London.*
- [100] 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.*
- [101] Ince, N.H. Apikyan, I.G. (2000). *Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide. Water Res. 34, 4169-4176.*
- [102] Broséus, R. Vincent, S. Aboulfadl, K. Daneshva, A. Sauvé, S. Barbeau, B, et al. (2009). *Ozone oxidation of pharmaceuticals endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. Water Res. 43 (18), 4707- 4717.*
- [103] Von Gunten, U. (2003). *Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation. Water Res. 37 (7), 1443-1467.*
- [104] Rivas, F.J. Beltrán, F.J. Encinas, A. (2012). *Removal of emergent contaminants integrations of ozone and photocatalysis. J. Environ. Manag. 100, 10-15.*
- [105] Gan, S. Lau, E.V. Ng, H.K. (2009). *Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). J. Hazard. Mater. 172 (2-3), 532-549.*
- [106] Eckstein, G., William, G. (2011). *Alternative Strategies for Managing Pharmaceutical and Personal Care Products in Water Resources. (pp. 8 y 9). Texas Tech University Center for Water Law & Policy.*
- [107] María Teresa, C. (2019). *Contaminantes emergentes: origen y destino. Máster. Universidad de Alcalá y Universidad Rey Juan Carlos, España.*