

MICROCONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS: TIPOS Y SISTEMAS DE TRATAMIENTO

WATER MICROPOLLUTANTS: CLASSIFICATION AND TREATMENT TECHNOLOGIES

Yolanda Patiño¹, Eva Díaz¹, Salvador Ordóñez¹

(1) Universidad de Oviedo, Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente,
Av. Julián Clavería s/n, 33006 Oviedo, Asturias - España
(e-mail: sordonez@uniovi.es)

Recibido: 17/12/2013 - Evaluado: 12/02/2014 - Aceptado: 24/02/2014

RESUMEN

En el presente artículo se revisan las distintas clases de contaminantes emergentes, su origen y uso, y su presencia en las cuencas españolas, tanto en aguas superficiales como subterráneas. Los microcontaminantes emergentes son compuestos de distinto origen y naturaleza que hasta ahora habían pasado inadvertidos debido a su baja concentración (en el orden de las ppb) y sobre los que no hay regulación específica. Están divididos en seis grandes grupos y muchos de ellos se comportan como disruptores endocrinos, provocando efectos negativos sobre la salud humana y el medio ambiente. Se encuentran presentes en las aguas ya que las plantas de tratamiento de aguas residuales no están diseñadas para su eliminación, por lo que están siendo vertidos. Se discuten las distintas alternativas para su eliminación – tratamiento físico-químicos, biológicos y tecnologías híbridas -, destacando dentro de los procesos físico-químicos el empleo de procesos avanzados de oxidación (AOPs) que están resultando muy prometedores.

ABSTRACT

This article reviews the different kinds of emerging contaminants, their origin and use, and their presence in the Spanish waters, both in surface and groundwater. Micropollutants are compounds of different origin and chemical nature which had been unnoticed (due to their low concentration) and don't have specific regulation. They are divided into six major groups, and many of them behave as endocrine disruptors causing large negative effects on human health and environment. They are in waters because the waste water treatment plants are not designed for their removal, so they are being discharged. Different alternatives for their removal are discussed - physico- chemical, biological and hybrid treatment technologies -. Among the physicochemical process, the advance oxidation processes (AOPs) are very promising.

Palabras clave: disruptores endocrinos; adsorción; procesos de oxidación avanzada; biorreactores de membrana
Keywords: endocrine disruptors; adsorption; advanced oxidation process; membrane bioreactors

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso natural limitado, cada vez más deteriorado debido al aumento del desarrollo e industrialización. La producción de productos químicos ha ido en aumento y con ello el número de compuestos considerados potencialmente peligrosos para el medio ambiente y la salud humana (Bolong *et al.*, 2009).

En los últimos años, los denominados contaminantes emergentes (o microcontaminantes) han despertado un notable interés. Son compuestos de diverso origen y naturaleza química, cuya presencia y consecuencias en el medio ambiente han pasado inadvertidas. Están presentes en aguas en bajas concentraciones – de ngL^{-1} a μgL^{-1} – y son considerados muy perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente, ya que pueden causar diversos efectos en los organismos, tales como toxicidad crónica, disrupción endocrina y bioacumulación (Virkyute *et al.*, 2010). Se consideran emergentes debido a que no se encuentran aún regulados, o están siendo sometidos a un proceso de regulación (Barceló & López de Alda, 2008). Estos compuestos se pueden clasificar en seis grupos (Virkyute *et al.*, 2010): retardantes de llama bromados, parafinas cloradas, pesticidas polares, compuestos perfluorados, fármacos y productos de higiene personal y drogas. Los estudios sobre contaminantes emergentes son relativamente escasos y recientes, por lo que los conocimientos acerca de su presencia e impacto sobre el medio ambiente y la salud humana se encuentran aún en fase de desarrollo.

Se ha demostrado que existe una relación entre la exposición a estos contaminantes y variaciones en el metabolismo, problemas en el crecimiento y fertilidad, y feminización en varios tipos de organismos (Pal *et al.*, 2010; Jackson & Sutton, 2008). Debido a la importancia de los efectos sobre actividades hormonales, los estudios sobre los efectos en humanos han ido en aumento, encontrando relaciones entre la exposición durante el embarazo o a edades tempranas y diversos efectos sobre el desarrollo de órganos que pueden crear efectos permanentes (Lyche *et al.*, 2011).

Uno de los principales problemas de este tipo de contaminantes radica en que las actuales plantas de tratamiento de aguas residuales no consiguen eliminarlos, éstas se encuentran diseñadas para eliminar materia orgánica y nutrientes en mayores concentraciones (gL^{-1}). Por ello, los contaminantes emergentes se encuentran presentes en aguas superficiales, aguas subterráneas y de consumo humano. Además, la degradación primaria de algunos de estos compuestos en las plantas de tratamiento de aguas residuales o en el propio ambiente, genera productos más persistentes y de mayor peligrosidad, pudiendo incluso producirse efectos sinérgicos si los compuestos comparten los mecanismos de actuación (Giger *et al.*, 1984).

Con el objetivo de conseguir la eliminación de estos contaminantes se están estudiando tratamientos físico-químicos, tratamientos biológicos y procesos híbridos, para así diseñar plantas de tratamiento de agua que permitan erradicarlos. Estudios realizados en diversas plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas (EDARs), determinaron el aumento de los vertidos de fármacos y plaguicidas, entre otros compuestos, a nuestras aguas, compuestos que llegan finalmente a los ríos al no ser eliminados (Gros *et al.*, 2007; Barceló & López de Alda, 2008). De este modo queda totalmente justificada la necesidad de implementar en las EDARs nuevos procedimientos que permitan la eliminación de estos contaminantes de las aguas de consumo.

El presente trabajo lleva a cabo una revisión de los principales contaminantes emergentes y su presencia en las cuencas Españolas, así como un estudio de las diversas técnicas de tratamiento posibles y que están siendo objeto de estudio en la actualidad.

CLASIFICACIÓN DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES

Dentro del término genérico de contaminantes emergentes se encuentran una gran variedad de productos de diverso origen y naturaleza química, derivados tanto del uso personal como de diversas industrias, los cuales se exponen a continuación.

Retardantes de llama bromados

Los retardantes de llama bromados (BFRs) son compuestos empleados como aditivos o reactivos en una amplia variedad de polímeros -espumas de poliestireno, poliestireno de elevado impacto y resinas de epoxy-. También se utilizan en una gran variedad de productos de consumo, como pueden ser el material electrónico y los materiales de construcción. En la actualidad se producen unas 20-25 clases de BFRs, siendo tres de ellas las más importantes: Tetrabromobisfenol A, Hexabromociclododecano y Difenil-éteres polibrominados (Wit, 2002). Las estructuras de estos compuestos se muestran en la Figura 1.

Estos productos se han encontrado en una gran variedad de muestras tanto humanas y animales, así como medioambientales. Aunque no está completamente demostrado, existen serios indicios sobre sus posibles efectos adversos, como disrupción endocrina y cáncer (Barceló & López de Alda, 2008). Es por ello por lo que se ha motivado la aplicación del principio de precaución y medidas legislativas para su control. Su análisis es muy complicado, ya que existen un gran número de congéneres con diferentes estructuras y propiedades. (Barceló & López de Alda, 2008).

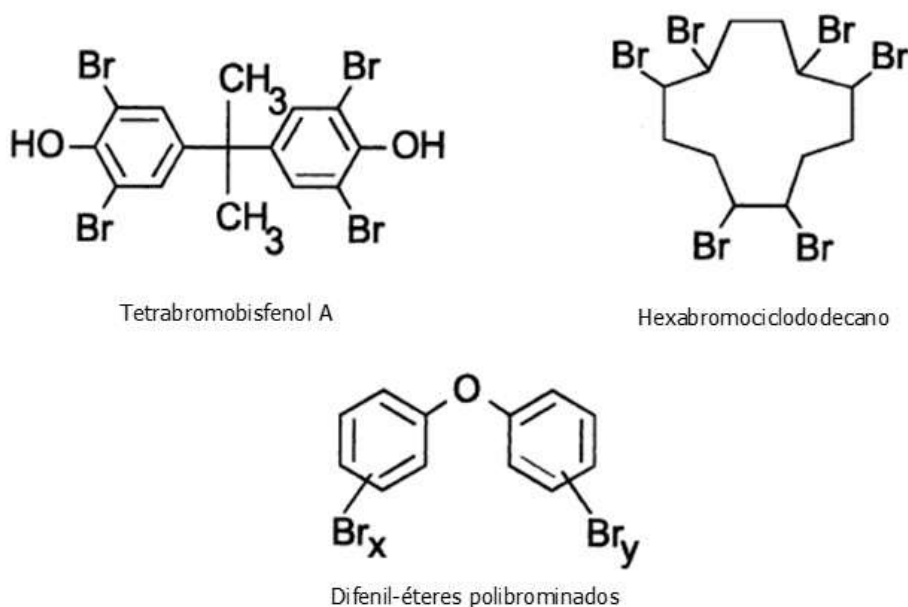


Fig.1: Retardantes de llama bromados (Wit, 2002)

Parafinas cloradas

Las parafinas cloradas (CPs) son formulaciones industriales formadas por mezclas extremadamente complejas de alcanos de cadena lineal policlorados (PCAs), con un número de átomos de carbono entre 10 y 30 y un contenido en cloro entre el 30-70 % de su masa (Kenne & Ahlborg, 1996).

Se clasifican en función de la longitud de la cadena carbonosa en tres categorías (Castells *et al.*, 2003):

- Cadena corta (C10-C13): SCCPs (Short-Chain Chlorinated Paraffins).
- Cadena intermedia (C14-C17): MCCPs (Medium-Chain Chlorinated Paraffins).
- Cadena larga (C20-C30): LCCPs (Longe-Chain Chlorinated Paraffins).

No tienen un origen natural conocido, siendo solubles en agua y con una fuerte tendencia a adsorberse en sedimentos. Suelen encontrarse en aguas, en la materia particulada (Kenne & Ahlborg, 1996).

La mayor peligrosidad se encuentra en las parafinas cloradas de cadena corta y un contenido en cloro de un 60 %, ya que están catalogadas como posibles carcinógenos humanos (Barceló & López de Alda, 2008). Su análisis y determinación presenta grandes dificultades debido a la complejidad de las mezclas y a la escasez de patrones individuales.

Pesticidas polares

Los pesticidas son compuestos orgánicos de carácter antropogénico, los cuales representan un elevado peligro para la salud de las personas, la flora y fauna, y el medio ambiente. Actualmente se conocen alrededor de 16 millones de pesticidas diferentes y cada año se sintetizan, aproximadamente, 250.000 nuevos compuestos. Aunque los pesticidas se regularon hace décadas, el problema radica en sus productos de degradación- la mayoría de ellos polares-, prácticamente ignorados hasta la actualidad, pero que pueden resultar más tóxicos incluso que los productos de partida.

Estos compuestos se emplean para el control de plagas tanto en agricultura como en industria, clasificándose en: herbicidas (hierbas), insecticidas (insectos), fungicidas (hongos y mohos), rodenticidas (roedores), molusquicidas (moluscos). La estructura química de los pesticidas es muy diversa, siendo los grupos más importantes los siguientes (Biziuk *et al.*, 1996):

- Carbamatos: eficaces herbicidas, insecticidas y fungicidas, son altamente biodegradables. El carbaril y la carbenzima son de los más empleados.
- Cloroacetanilidas: pre-herbicidas para controlar la proliferación de la maleza. El metaloclor fue uno de los primeros pesticidas que se detectó en las aguas subterráneas y superficiales.
- Clorofenoxiácidos: herbicidas para uso agrícola, en las actividades forestales y de control de la maleza, tienden a absorberse en el suelo. Ejemplos más comunes de este tipo de compuestos son bentazona y triclopyr.
- Organoclorados: insecticidas agrícolas, altamente persistentes en el medioambiente, son hidrófobos, tienen muy baja solubilidad y son conocidos por su alta toxicidad. Los compuestos de este tipo que se encuentran más frecuentemente en el agua son el 1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil) etano (DDT), la dieldrina, el lindano y el metoxicloro.
- Organofosforados: insecticidas que actúan como neurotóxicos.
- Piretroides: insecticidas, son hidrofóbicos y pueden ser persistentes en el medioambiente.
- Triazinas: herbicidas selectivos. Algunos ejemplos de triazinas son la cianazina, la atrazina, y la simazina, estos dos últimos son persistentes y solubles en agua.

Compuestos perfluorados

Los compuestos perfluorados (PFCs), son un grupo de sustancias químicas con una cadena hidrofóbica lineal de carbonos completamente fluorados, unida a diversos grupos hidrofílicos. En la Figura 2 se representan algunas de las estructuras de los compuestos perfluorados más importantes, siendo los más dañinos el PFOS (sulfonato de perfluorooctano) y el PFOA (Ácido perfluorooctanoico) (Fromme *et al.*, 2009).

Fármacos y productos de higiene personal

Los productos farmacéuticos y de higiene personal (PPCPs) son un amplio grupo de compuestos químicos empleados en el cuidado de la salud humana y animal. Los fármacos son los contaminantes emergentes que más interés ha suscitado y han sido objeto de estudios más exhaustivos, cogiendo fuerza en la década de los 90. Debido a sus propiedades físico-químicas y a las características de los suelos, estas sustancias pueden

alcanzar aguas subterráneas, contaminando los acuíferos o permanecer retenidas en los suelos. El control de los productos farmacéuticos es muy complejo; su origen no radica en las industrias dedicadas a su producción, que se encuentran perfectamente reguladas y controladas, si no, en el uso por parte de las personas, que vierten constantemente fármacos y restos de los mismos, haciendo que sea algo casi imposible de controlar (Barceló & López de Alda, 2008).

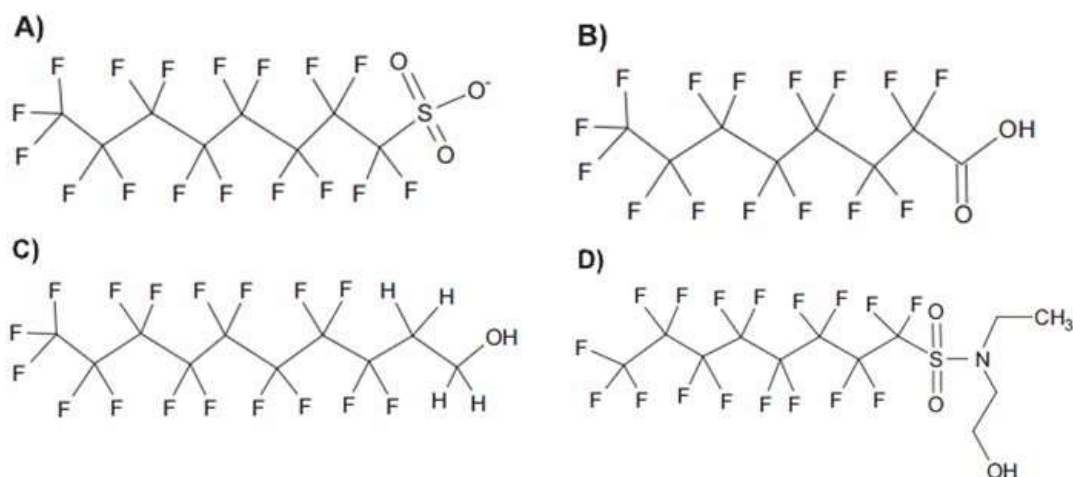


Fig. 2: Estructura química de sustancias perfluoradas: A) Perfluoro octano sulfonato, B) Ácido perfluoro octanoico, C) 1-Hidroxyetano-2-perfluorooctanol, D) N-etil sulfonamido etanol perfluoro octano (Fromme *et al.*, 2009)

Los fármacos más prescritos en medicina son los analgésicos/antiinflamatorios, tales como ibuprofeno, diclofenaco, y los antiepilépticos, sin olvidarse que el uso de productos farmacéuticos en veterinaria, agricultura, ganadería y avicultura ha ido en aumento en los últimos años. Los grupos farmacéuticos que se consideran actualmente más peligrosos son (Barceló & López de Alda, 2008):

- Antibióticos.
- Medios de contraste en Rayos X: Son muy persistentes y no son eliminados en las plantas de tratamiento de aguas convencionales.
- Citostáticos: Presentan propiedades carcinogénicas, mutagénicas o embriogénicas, siendo al igual que el caso anterior no eliminados en las depuradoras.
- Estrógenos: Pueden producir feminización, hermafroditismo y disminución de la fertilidad.

Drogas

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.

CONTAMINANTES EMERGENTES EN ESPAÑA

Varios estudios recientes indican la presencia de contaminantes emergentes en las aguas españolas, sobre todo en las cuencas del mediterráneo (Barceló & López de Alda, 2008; Teijón *et al.*, 2010). En la Figura 3 puede verse un gráfico que muestra la situación de los cauces analizados por la OCU (Organización de Consumidores y

Usuarios) en cuanto a la presencia de medicamentos, plaguicidas, jabones y aditivos químicos en varios ríos españoles.

En el área del Mediterráneo - cuenca del río Ebro -, se han encontrado cantidades importantes de fármacos. El proyecto AQUATERRA (2004-2009) ha realizado el seguimiento de unos 30 fármacos, detectando claramente su presencia al no ser completamente eliminados por las EDARs. En el río Llobregat la presencia de alquilfenoles etoxilados ha llegado a provocar incluso la feminización en peces, al comportarse estos contaminantes como disruptores endocrinos (Sole *et al.*, 2000; Petrovic *et al.*, 2002). A su vez, también es importante la presencia de cloroparafinas de cadena corta, así como drogas de abuso, productos de higiene personal y farmacéuticos (Kuster *et al.*, 2010). En otro río del Mediterráneo -río Ter -, existe una elevada presencia de detergentes del tipo nonilfenol etoxilado.

En las cuencas del norte peninsular se estudió la presencia de estos contaminantes en varios ríos gallegos (Salgado-Penital *et al.*, 2006; Rodil *et al.*, 2012). Se detectaron gran cantidad de productos farmacéuticos, así como pesticidas, debido a la presencia de actividades agrícolas en estas zonas. Es de destacar que mientras que en el río Miño los niveles de pesticidas detectados eran muy bajos, se encontraron mayores niveles en las aguas subterráneas (Hildebrandt *et al.*, 2008).

En la zona central de España, en los principales ríos de Madrid se determinó la presencia de disruptores endocrinos y su actividad estrogénica (Esteban *et al.*, 2014). Las concentraciones encontradas para productos tales como analgésicos, antipiréticos, antiinflamatorios y drogas cardiovasculares alcanzaron los 6000 ngL⁻¹ en algunos de los casos (Valcarcel *et al.*, 2011).

En las Islas Canarias se han detectado compuestos farmacéuticos y pesticidas tanto en las aguas tratadas, como en las subterráneas. Se encontraron concentraciones para algunas sustancias-hexaclorohexano y hexaclorobenceno-, cercanas a los Estándares de Calidad Ambiental así como algunos compuestos que excedían los límites fijados para plaguicidas (Estévez *et al.*, 2012).

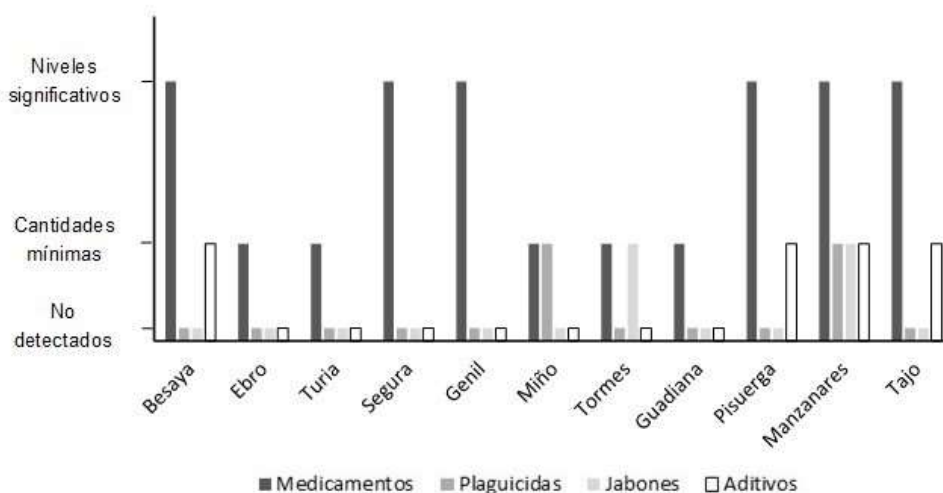


Fig. 3: Contaminantes emergentes en España (Adaptada de OCU, 2013)

TÉCNICAS DE ELIMINACIÓN

Las plantas convencionales de tratamiento de aguas residuales se componen de un sistema de pretratamientos, tratamiento primario - tratamientos físico-químicos - y de un sistema de tratamiento secundario - reactor

biológico -. Estas plantas fueron diseñadas para la eliminación de parámetros contaminantes convencionales, tales 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). Están diseñadas para eliminar materia orgánica y nutrientes en concentraciones de gL⁻¹, concentraciones muy elevadas en comparación con las habituales en los contaminantes emergentes.

Los métodos empleados para el tratamiento de contaminantes emergentes pueden clasificarse en tres familias: tratamientos físico-químicos, tratamientos biológicos y procesos híbridos. Los procesos avanzados de oxidación (AOPs), aunque se encuentran dentro de los tratamientos físico-químicos, serán tratados por separado debido a su gran importancia y eficacia.

Tratamientos físico-químicos

Se han realizado estudios de eliminación de contaminantes emergentes mediante coagulación/floculación. Se adicionan a las aguas agentes químicos que actúan como coagulantes o floculantes con el fin de causar la desestabilización de las partículas coloidales permitiendo su agregación, seguida de la sedimentación de los mismos (Adams *et al.*, 2002). Los agentes químicos más empleados son aluminio, sales de hierro y polímeros. Adams *et al.* (2002), estudiaron la eliminación de siete antibióticos - Carbadox, Trimethoprim y 5 clases de sulfonamidas - empleando sulfato de aluminio (Al₂(SO₄)₃·14H₂O) y sulfato férrico (Fe₂(SO₄)₃·4H₂O). Los experimentos se llevaron a cabo empleando dosis de coagulante entre 0 y 170 mgL⁻¹, sin observar eliminación significativa para ninguno de los antibióticos con las sales de aluminio o hierro. Huerta-Fontela *et al.* (2011), estudiaron la eliminación de 35 productos farmacéuticos y hormonas empleando un proceso de coagulación/floculación seguido de un filtro de arena. Utilizaron alumbre como coagulante y poli-DAD-MAC (poli-cloruro de dialildimetil amonio) como floculante. Tan sólo para ocho de los compuestos estudiados se obtuvo un porcentaje de eliminación superior al 50%, mientras que para la mitad de los contaminantes estudiados, la eficacia de eliminación fue inferior al 30%.

Los procesos de adsorción son una de las técnicas más estudiadas para el tratamiento de aguas, especialmente para la eliminación de contaminantes orgánicos. Es por ello que también han sido ampliamente estudiados para su aplicación en la eliminación de contaminantes emergentes. Los adsorbentes más empleados son los carbones activos: carbón activo granular (GAC) o carbón activo en polvo (PAC), su principal ventaja es que no generan productos tóxicos y poseen una elevada capacidad de adsorción (Estevinho *et al.*, 2007). La eficacia de adsorción es función de las propiedades del adsorbente empleado - área superficial, morfología y química superficial - (Rivera-Utrilla *et al.*, 2009). Existen además otros estudios empleando otro tipo de adsorbentes, como zeolitas o nanotubos de carbono. En la Tabla 1, pueden verse varios ejemplos de tratamiento de contaminantes emergentes mediante adsorción empleando diversos adsorbentes.

También se han empleado para la eliminación de contaminantes emergentes tecnologías de membrana, tales como nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (RO), resultando eficaces para algunos de los microcontaminantes que se resisten a los métodos convencionales, ya que presentan buenas retenciones para compuestos orgánicos. Kimura *et al.* (2004), estudiaron la eliminación de once compuestos correspondientes a disruptores endocrinos y compuestos farmacéuticos mediante RO, empleando dos membranas, una membrana de poliamida (XLE) y otra de acetato de celulosa (SC-300). Para la membrana SC-300, tan sólo el 36% de los compuestos presentan una retención superior al 50%, y ninguno de ellos superior al 85%; mientras que para la membrana XLE, seis de los once compuestos presentan retenciones superiores al 75%, pero sólo uno de ellos superior al 90 %.

La membrana de poliamida presenta mejores resultados que la membrana de celulosa, pero sin embargo, no presenta retención completa para los compuestos seleccionados (Kimura *et al.*, 2004).

Tabla 1: Eliminación de contaminantes emergentes mediante adsorción

Compuesto/s	Adsorbente/s	Eficacia (%)	Referencia
Imidazoles	Carbón activo	90	Adams <i>et al.</i> (2002)
Sulfonamidas		90	
Amoxicilina	Carbón activo	95	Putra <i>et al.</i> (2009)
	Bentonita	88	
Ofloxacino	Nanotubos de carbono	>80	Peng <i>et al.</i> , (2012)
Estradiol	Carbón activo	≈100	Bodzek & Dudziak (2006)
Estrona			
Estriol			
Etinilestradiol mestranol			
Triclosán	Carbón activo (GAC)	60	Behera <i>et al.</i> (2010)
	Caolinita	32.3	
	Montmorillonita	10.5	
Triton X-series	Nanotubos de carbono	80-95	Bai <i>et al.</i> (2010)

Yoon *et al.* (2006), estudiaron la eliminación de una gran variedad de disruptores endocrinos, productos farmacéuticos y productos de higiene personal mediante nanofiltración y ultrafiltración presentes en el río Colorado, Nevada. Para ello emplearon membranas comerciales para NF (ESNA, Hydranautics, USA) y UF (GM, Desal—Osmonics, USA). Para los compuestos más polares y menos volátiles se obtuvieron mediante ultrafiltración retenciones inferiores al 40% casi para toda la totalidad de los contaminantes y retenciones inferiores al 70% mediante nanofiltración. Para los compuestos más volátiles las retenciones obtenidas fueron mayores con el empleo de ambas técnicas, donde la mayoría de los compuestos presentaron retenciones superiores al 75%.

Bodzek & Dudziak (2006), realizaron un estudio de eliminación de estrógenos en agua comparando tres métodos físico-químicos mencionados anteriormente: coagulación/floculación, adsorción con carbón activo y nanofiltración. Seleccionaron seis tipos de estrógenos: estradiol (E1), estrona (E2), estriol (E3), etilestradiol (E4), mestranol (E5) y uno sintético no esteroideo (E6). Emplearon sulfato de hierro (III) y cloruro de aluminio como agentes químicos de coagulación/floculación, carbón activo granular y en polvo - GAC y PAC -, y por último, nanofiltración con una membrana de poliamida. Los resultados obtenidos para cada técnica empleada pueden verse en la Figura 4. El orden en cuanto a la eficacia de eliminación sigue la siguiente tendencia: Fe<Al<NF<GAC<PAC.

Procesos de oxidación avanzada (AOPs)

En los últimos años se han realizado estudios sobre nuevas tecnologías conocidas como procesos avanzados de oxidación (AOPs), resultando ser eficaces para la oxidación de un gran número de compuestos, tanto orgánicos como inorgánicos. De forma general, se encuentran dentro de los AOPs todos aquellos procesos que producen *in situ* la generación de especies altamente activas: radicales hidróxilo. El radical hidróxilo es un radical no selectivo, por lo que fácilmente ataca a un elevado grupo de productos químicos orgánicos, convirtiéndolos en productos menos complejos y perjudiciales (Parsons & Williams, 2004). En la Tabla 2 se recoge una clasificación de los procesos avanzados de oxidación (Prados, 2010). La gran ventaja de estos procesos, radica en que son plenamente respetuosos con el medio ambiente (Ince & Apikyan, 2000).

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). La molécula de ozono es capaz de reaccionar particularmente con compuestos que contienen anillos aromáticos, enlaces insaturados y

grupos amino (Von Gunten, 2003). Es un método ventajoso donde, por lo general, se obtienen eliminaciones superiores al 90 %. El alto costo del equipo y mantenimiento del mismo, así como la energía necesaria en el proceso, constituyen sus principales desventajas (Homem & Santos, 2011).

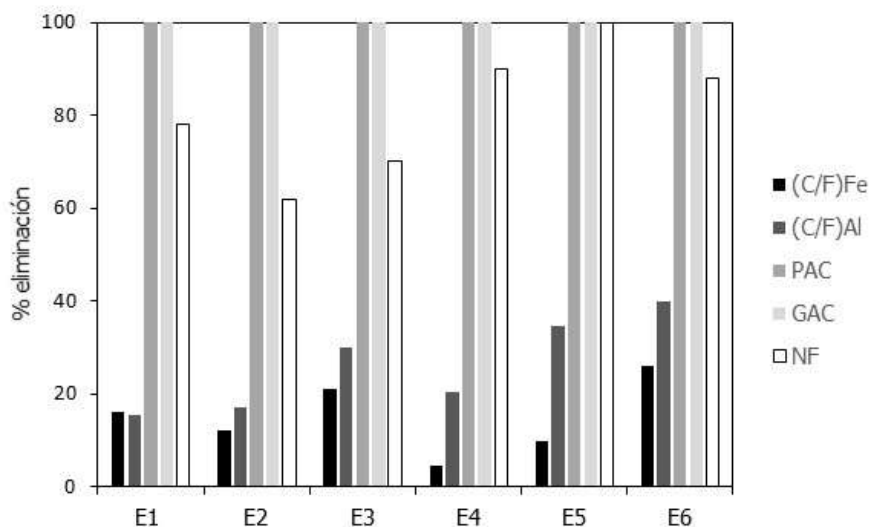


Fig. 4: Comparación de coagulación/floculación, adsorción con carbón activo y nanofiltración para la eliminación de estrógenos (Adaptada de Bodzek & Dudziak, 2006)

En la Figura 5 se muestran los resultados del estudio de la oxidación con ozono de una mezcla de siete compuestos farmacéuticos –carbadox (CARB), sulfaclo piridacina (SCPD), sulfadimetoxina (SDMX), sulfamerazina (SMRZ), sulfametazina (SMZN), sulfatiazol (STZL), y trimethoprim (TRMP) - tras 1.3 minutos, obteniendo eliminaciones superiores al 95%, e incluso alcanzando el 100% de eliminación tras 1.5 minutos. La concentración de ozono en la fase acuosa, medida de manera continuada es prácticamente cero (Adams *et al.*, 2002). En otro estudio de eliminación de fármacos mediante ozonización, se concluye que la eficacia de eliminación es total tras un tiempo de exposición de 15 minutos, aunque la capacidad del ozono para reducir el contenido en carbono orgánico total (TOC) resultó limitada, siendo inferior al 30% (Figura 6) (Rivas *et al.*, 2012).

Tabla 2: Tecnologías basadas en procesos avanzados de oxidación usadas para el tratamiento de aguas (Prados, 2010)

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Oxidación en agua sub/supercrítica	UV de vacío (UVV)
Reactivo Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)	UV/ H_2O_2
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton (UV/ Fe^{2+}/H_2O_2)
Radiólisis	UV/O ₃
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea
Ultrasonidos (US)	
Ozonización	

Aunque es posible la oxidación de contaminantes emergentes mediante oxidación con UV, esta técnica no suele proporcionar elevadas eficacias de eliminación, pudiendo mejorarse sustancialmente al acoplarla a otros procesos tales como ozonización, o en presencia de H_2O_2 . Al combinar UV con ozonización se consigue un aumento de la eliminación del contenido en TOC, pasando de un 30% sólo con ozonización a eliminaciones de hasta un 85% en su combinación con UV (Rivas *et al.*, 2012).

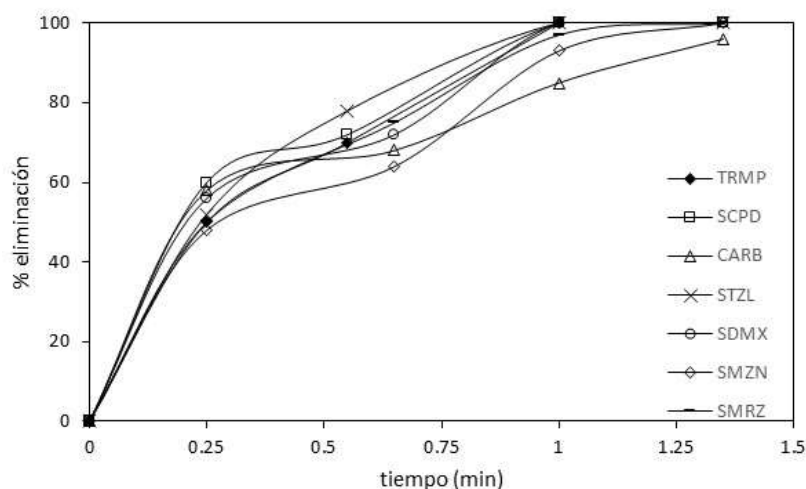


Fig. 5: Eliminación de compuestos farmacéuticos mediante ozonización (Adaptada de Adams *et al.*, 2002)

Lau *et al.* (2007), estudiaron la oxidación de un compuesto clasificado como disruptor endocrino - hidroxibutilanisol (BHA) - realizando la comparación del empleo de UV y UV/O₃. Para ambos casos se empleó UV monocromática a una longitud de onda de 254 nm. Puede observarse en la Figura 7 como en ambos casos se consigue una eliminación del 100%, pero siendo necesario 1/7 parte del tiempo en el caso de UV/O₃.

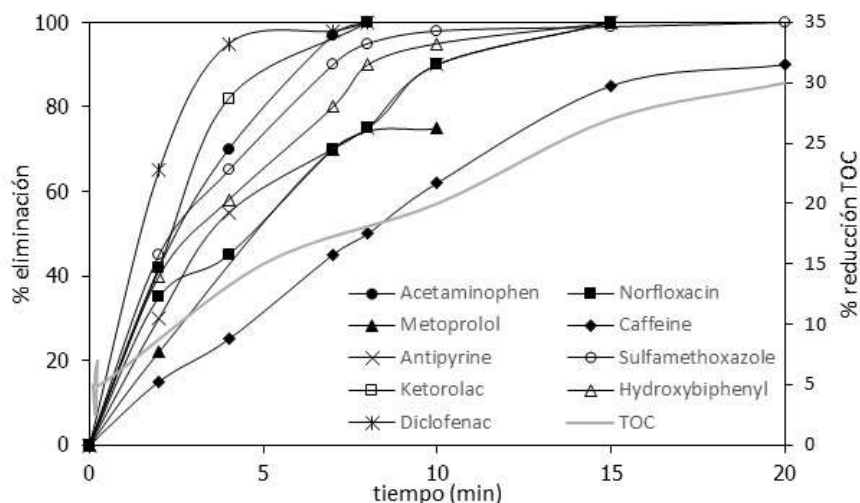


Fig. 6: Eliminación de productos farmacéuticos mediante ozonización y conversión de TOC (Adaptada de Rivas *et al.*, 2012)

Si se compara ahora la eliminación mediante UV y su eficacia en presencia de H₂O₂, es posible observar diferencias significativas. Neamtu *et al.* (2009), estudiaron la fotólisis de octilfenol (OP) mediante irradiación de las muestras con un simulador solar UV, donde el flujo de fotones se encontraba en el intervalo de UV, 290 ≤ λ ≤ 400 nm. La eliminación no es muy efectiva, siendo menor al 10 % a una temperatura de 15 °C y menor al 20 % trabajando a 25 °C y aunque el incremento de temperatura proporciona un aumento de la eliminación del compuesto, no se consiguen eficacias significativas de eliminación. Sin embargo, una opción de mejora del proceso se obtiene con la presencia de H₂O₂ (UV/H₂O₂), el cual acelera la degradación del octilfenol con la generación de ·OH a partir de la fotólisis del H₂O₂, consiguiendo una rápida desaparición del octilfenol, llegando al 80 % (Figura 8) (Neamtu *et al.*, 2009).

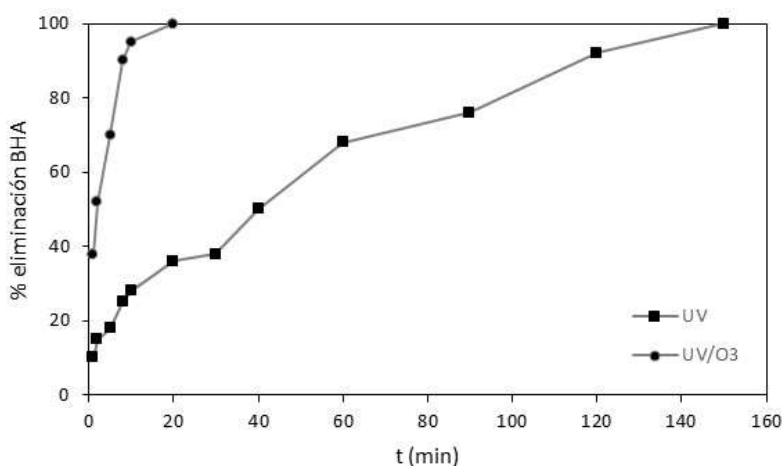


Fig. 7: Comparación de la eliminación de BHA mediante tecnología UV y UV/O₃ (Adaptada de Lau *et al.*, 2007)

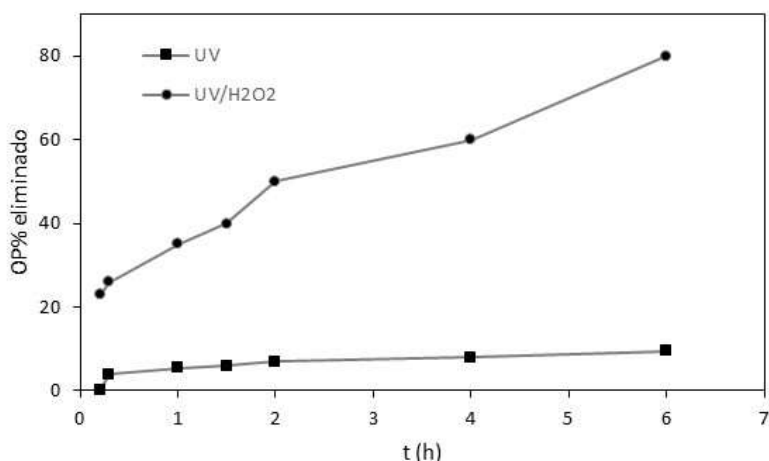


Fig. 8: Comparación de tecnología UV y UV/H₂O₂, para la eliminación de octilfenol (Adaptada de Neamtu *et al.*, 2009)

Otros de los procesos avanzados de oxidación empleados en el tratamiento de contaminantes emergentes son los procesos Fenton y foto-Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$). La oxidación Fenton consiste en el empleo del agente Fenton- peróxido de hidrógeno e iones de hierro – el cual posee unas fuertes propiedades oxidantes (Gan *et al.*, 2009). Una opción para el aumento de la eficacia de oxidación es combinarlo con radiación UV - foto-Fenton -. Ambas técnicas se ven fuertemente influenciadas por el pH. Aunque en general, los resultados obtenidos mediante foto-Fenton son mejores, no es así para el caso de aguas con un alto contenido en materia orgánica, debido a que la turbidez evita la penetración de la radiación UV (Homem & Santos, 2011). La degradación Fenton consigue resultados notables, con una media de degradación superior al 53 %, una eliminación de demanda química de oxígeno (COD) > 44 % y eliminación de TOC > 20 %, mientras que en el caso de degradación foto-Fenton la eficacia de degradación es por lo general >74% y eliminaciones de COD y TOC >56 % y 50 % respectivamente (Homem & Santos, 2011).

Elmolla & Chaudhuri (2009a; 2009b), realizaron estudios de optimización de ambas técnicas para la eliminación de tres antibióticos - amoxicilina (AMX), ampicilina (AMP) y cloxacilina (CLX) -. Se consiguió una degradación del 100 % a los dos minutos de reacción para ambos procesos, trabajando en las condiciones óptimas de operación

- Fenton: relación molar $(\text{COD}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+})=1:3:0.3$ y $\text{pH}=3$; foto-Fenton: relación molar $(\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD})=1.5$, $(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+})=20$ y $\text{pH}=3$ -. En la Figura 9 se puede observar la degradación bajo las condiciones óptimas de operación, medido en términos de COD y DBO_5 . Una modificación del proceso Fenton consiste en el proceso Fenton heterogéneo, en el que la adsorción se combina con la reacción química para la eliminación de los compuestos orgánicos. Georgi & Kopinke (2005), observaron que el ataque del radical $\cdot\text{OH}$ se producía fundamentalmente sobre los compuestos orgánicos disueltos, mientras que la fracción adsorbida sobre el carbón activo era prácticamente inactiva.

Tratamientos biológicos

Son uno de los principales métodos de tratamiento de contaminantes acuosos, pero disponen de una capacidad limitada para la eliminación de contaminantes emergentes, eliminando sólo una parte de éstos, en su mayoría, compuestos polares (Petrovic *et al.*, 2003). Las plantas de tratamiento de aguas convencionales ya disponen en el tratamiento secundario de un reactor biológico, por lo que sería importante conseguir la eliminación de contaminantes emergentes mediante estos procesos y así evitar la necesidad de nuevas etapas de tratamiento. Los sistemas biológicos consisten en la degradación de la materia orgánica mediante sistemas aerobios y anaerobios (Homem & Santos, 2011), clasificación que puede verse en la Figura 10.

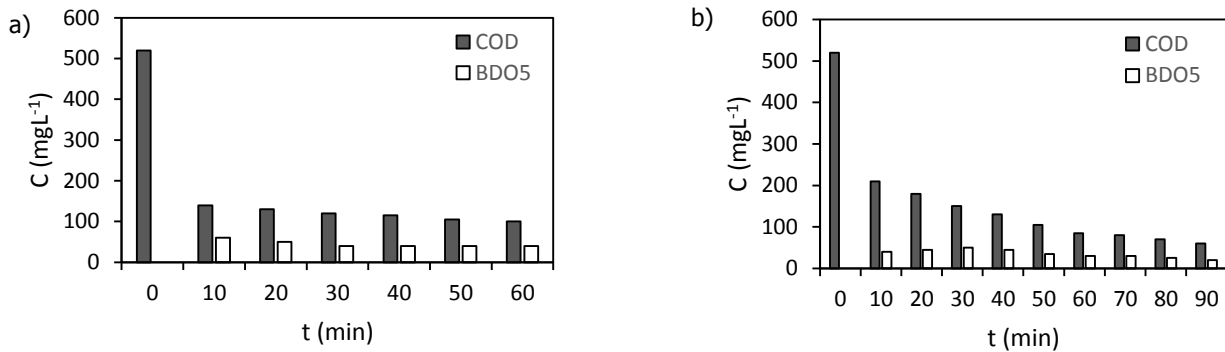


Fig. 9: Evolución de la eliminación de antibióticos empleando a) Fenton y b) foto-Fenton (Adaptada de Elmolla & Chaudhuri, 2009a; 2009b)

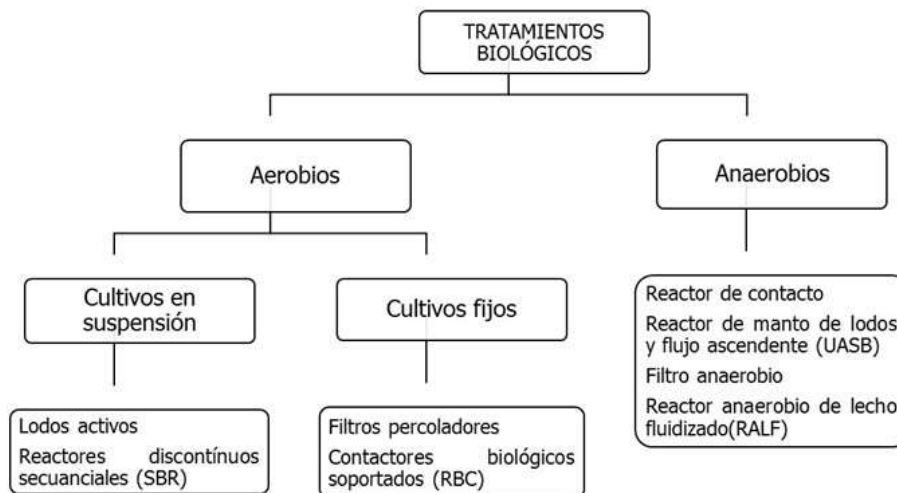


Fig. 10: Sistemas de tratamiento biológico (Fernández-Alba *et al.*, 2006)

Urase & Kikuta (2005), llevaron a cabo un trabajo con lodos activos, donde estudiaron la eliminación de contaminantes emergentes mediante lodos activos. Seleccionaron dos estrógenos - estrona (E1), 17 β -estradiol (E2) -, dos disruptores endocrinos - bisfenol A (BPA) y benzofenona (BZF) - y 10 sustancias farmacéuticas - ácido clofibríco (CA), gemfibrozil (GFZ), ibuprofeno (IBP), fenoprofeno (FEP), ketoprofeno (KEP), naproxeno (NPX), diclofenaco (DCF), indometacin (IDM), propifenazona (PPZ) y carbamazepina (CBZ) -. Realizaron experimentos en discontinuo con lodos activos procedentes de una planta de tratamiento de aguas residuales municipales - Tokio - observando que $\frac{3}{4}$ partes de los compuestos fueron eliminados en porcentajes inferiores al 30 % (Figura 11).

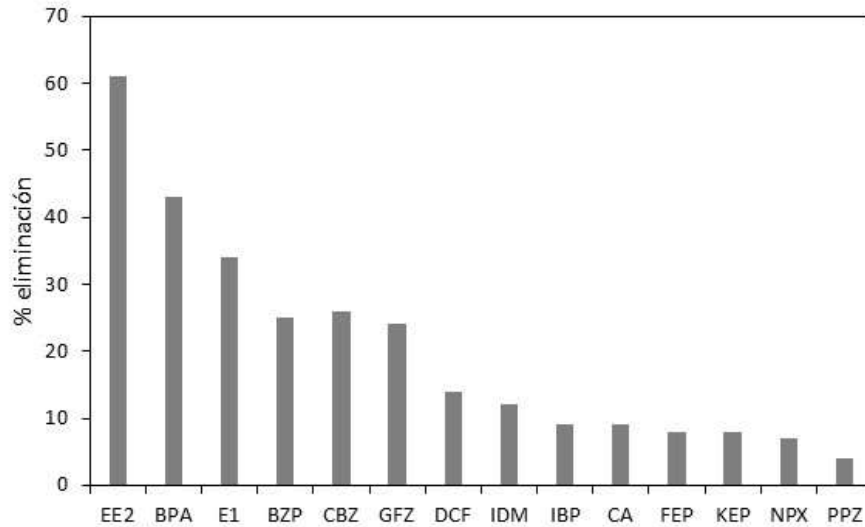


Fig. 11: Máxima adsorción tras 20 minutos de experimento en batch a pH neutro (Adaptada de Urase & Kikuta, 2005)

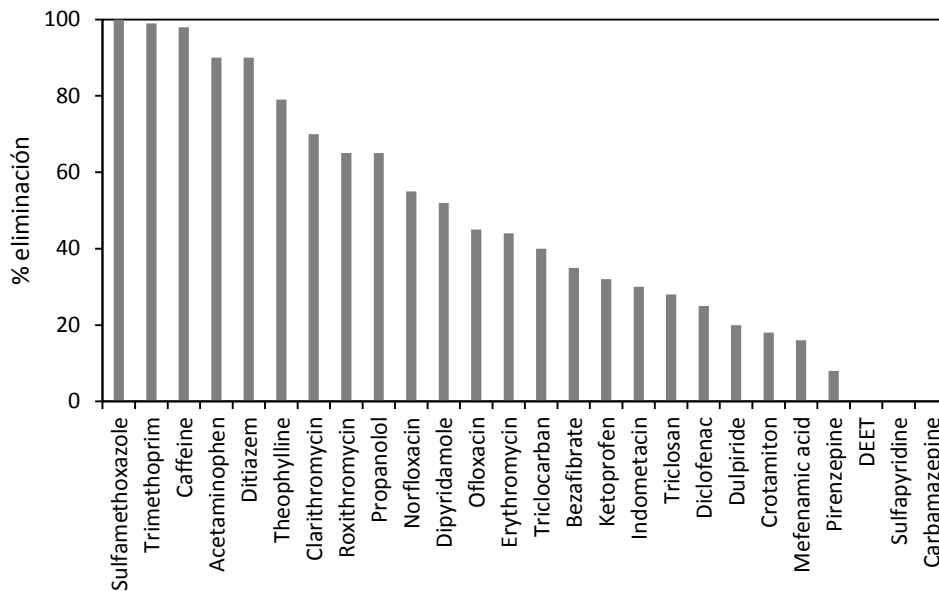


Fig. 12: Porcentaje de eliminación de productos farmacéuticos y de higiene personal mediante digestión anaerobia (Adaptada de Narumiya *et al.*, 2013)

Narumiya *et al.* (2013), realizaron un estudio de eliminación de productos farmacéuticos y de higiene personal mediante digestión anaerobia. De los 26 compuestos, tan sólo cinco obtuvieron una eliminación superior 80 %; en su gran mayoría - 15 de los compuestos - obtuvieron eliminaciones inferiores al 50 % e incluso tres de ellos no presentaron eliminación alguna (Figura 12).

Tecnologías híbridas

Otra de las opciones de eliminación de contaminantes emergentes es el empleo de tecnologías híbridas, como biorreactores de membrana (MBR), y la combinación de éstos con otros métodos de eliminación. 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). Presentan una serie de ventajas frente al tratamiento biológico, como por ejemplo la posibilidad de operación a elevadas concentraciones de biomasa, reducida producción de lodos, menor concentración de sólidos disueltos y una mayor calidad del efluente. Existen dos configuraciones en función de la situación de la membrana, ya se encuentre sumergida en el MBR o bien si ésta es externa (Figura 13).

Sipma *et al.* (2010), compararon la eliminación de 30 compuestos farmacéuticos mediante tratamiento con lodos activos y MBR, donde sólo en cuatro de los 30 casos, las eliminaciones mediante lodos activos fueron superiores a las obtenidas mediante el empleo de MBR. Incluso para ocho de los compuestos seleccionados se duplicó la eficacia de eliminación con el empleo de MBR. Mediante el tratamiento con lodos activos, más de la mitad de los compuestos presentaron retenciones inferiores al 40 %, en contraposición con la eliminación aplicando MBR, donde para la mitad de los compuestos se obtuvieron retenciones superiores al 70 %. No obstante, también ha de tenerse en cuenta que el empleo de MBR resulta más costoso debido al ensuciamiento de las membranas que requiere una parada en la producción para su limpieza física y química (Cartajena *et al.*, 2013).

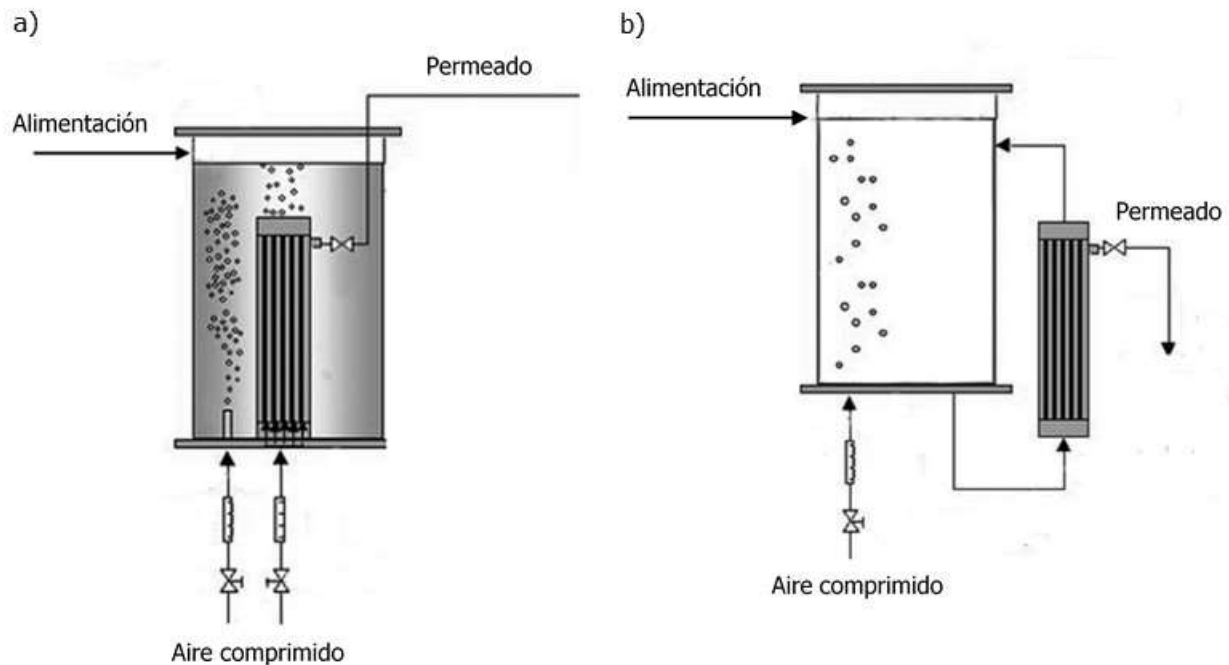


Fig. 13: Esquema de MBR con membrana sumergida (a) y membrana externa (b)

Es posible mejorar la calidad del permeado de salida de un MBR si tras éste se instala un sistema en serie de tratamiento con membranas - NF, RO -. Cartajena *et al.* (2013), evaluaron la eliminación de un grupo de diez contaminantes emergentes a la salida del MBR y a la salida de un proceso de membranas cuya alimentación era el permeado anteriormente obtenido (Figura 14). Para el MBR emplearon dos opciones de membrana: plana y de fibra hueca y como operación posterior de membranas valoraron también dos opciones: NF y RO, compuestas por una membrana de poliamida. El análisis de la salida del MBR obtuvo elevadas eficacias para estimulantes, tales como nicotina y cafeína con eliminaciones superiores al 80 %, sin embargo, la reducción de octilfenoles es muy baja, con porcentajes de eliminación entre 40-80 %, sin apreciar notables diferencias para los dos tipos de membrana seleccionada. Para la carbamazepina, no se obtuvo eliminación aparente, siendo inferior al 4 %. El empleo de un post-tratamiento mediante NF u RO, provoca en la mayoría de los casos una reducción de las concentraciones de los contaminantes seleccionados, aumentando la eficacia de eliminación de octilfenoles hasta en un 10 %, mientras que para la carbamazepina el aumento es de un 85 %. Para el resto de compuestos, su eliminación mejora entre un 20-40 % empleando los métodos combinados.

Otra de las opciones de combinación de MBR es su empleo con UV, pudiendo así completar el tratamiento. Nguyen *et al.* (2012), estudiaron la combinación de ambas técnicas mediante el empleo de un reactor con una lámpara UV – 254 nm – para la eliminación de 22 compuestos orgánicos persistentes y su comparación empleando sólo MBR. Los nueve compuestos hidrofóbicos presentan altas eficacias de eliminación, mientras que para los trece restantes se obtuvieron incluso en algunos casos eliminaciones inferiores al 20 % con MBR. Mediante el empleo de UV, casi el 80 % de los compuestos fueron eliminados perfectamente. Demostrando así, que la aplicación de UV puede completar perfectamente el tratamiento mediante MBR, obteniendo una eliminación superior al 85 % para todos los compuestos.

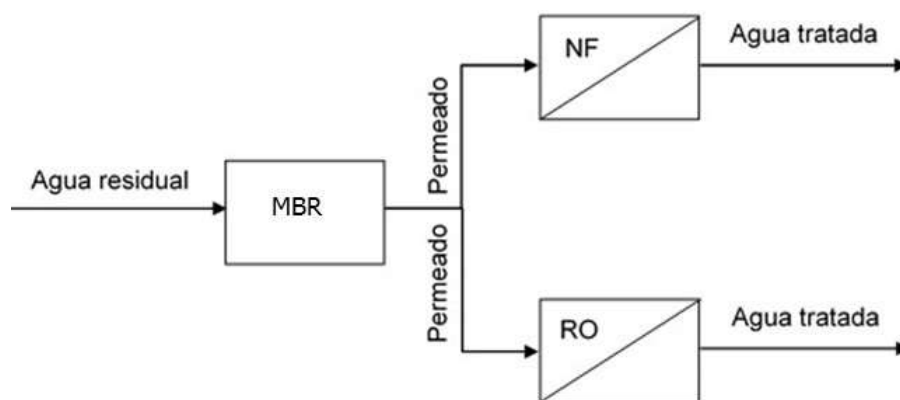


Fig. 14: Esquema de un sistema combinado MBR-NF, MBR-RO

Es posible también completar el tratamiento de un MBR con adsorción en carbón activo - MBR-GAC - mejorando así la eliminación de los compuestos hidrofílicos y persistentes. El potencial del carbón activo ha sido demostrado para la eliminación de contaminantes emergentes, no obstante, la adsorción de trazas de estos contaminantes disminuye debido a la competición con los gruesos de materia orgánica. Para una buena adsorción de trazas es importante que la alimentación al GAC tenga baja concentración de gruesos de materia orgánica, por ello es adecuado su empleo como post-tratamiento alimentando la columna de GAC con el permeado obtenido tras el tratamiento en un MBR (Melin *et al.*, 2006). Nguyen *et al.* (2012), estudiaron la aplicación de esta técnica a la eliminación de 22 contaminantes emergentes, obteniendo que aquellos compuestos que habían sido eliminados mediante MBR con eficacias inferiores al 40 %, presentaban eficacias superiores al 98 % tras el tratamiento con GAC. Un 60 % de los compuestos de estudio presentaban eficacias superiores al 85 % mediante MBR, y la totalidad de los compuestos alcanzaba eliminaciones superiores al 98 % tras la adsorción.

CONCLUSIONES

Los contaminantes emergentes pueden clasificarse en seis grupos importantes, estando demostrados los efectos negativos que pueden producir tanto para la salud humana como para el medio ambiente, incluyendo disrupción endocrina. Estos contaminantes se encuentran presentes en nuestras aguas, tanto en aguas superficiales como subterráneas, de ahí la importancia de su eliminación y la búsqueda de sistemas de tratamiento que implementen las plantas de tratamiento convencionales.

Numerosos estudios acerca de los posibles métodos para su eliminación con el fin de determinar la técnica más prometedora y optimizar así el tratamiento. Los tratamientos convencionales resultan insuficientes, proponiendo una amplia variedad de técnicas para su complementación, sin obtener aún por el momento el modelo óptimo.

Con el aumento de los estudios sobre la presencia, efectos y métodos de eliminación de los contaminantes emergentes, se conseguirá llegar a tener leyes más estrictas de manera que nos obliguen a ser más respetuosos con el medio ambiente, consiguiendo así frenar el aumento de estos contaminantes en las aguas y con ello sus efectos secundarios.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio Español de Economía y Competitividad (Proyecto CTQ2011-29272-C04-02). Y. Patiño agradece al Gobierno del Principado de Asturias su beca de Doctorado (Programa Severo Ochoa).

REFERENCIAS

1. Adams, C., ASCE, M., Wang, Y., Loftin, K. & Meyer, M.(2002). Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *J. Environ. Eng.*, 128, 253-259.
2. Bai, Y., Lin, D., Wu, F., Wang, Z. & Xing, B. (2010). Adsorption of Triton X-series surfactants and its role in stabilizing multi-walled carbon nanotube suspensions. *Chemosphere*, 79 (4), 362-367.
3. Barceló, D. & López de Alda, M.J. (2008). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC (Barcelona). <http://www.unizar.es/fnca/varios/panel/15.pdf> (Consultado: 8/12/2013)
4. Behera, S.K., Oh, S.-Y. & Park, H.-S. (2010). Sorption of triclosan onto activated carbon, kaolinite and montmorillonite: Effects of pH, ionic strength, and humic acid. *J. Hazard. Mater.*, 179 (1-3), 684-691.
5. Biziuk, M., Pryjazny, A., Czerwinski, J. & Wiergowski, M. (1996). Occurrence and determination of pesticides in natural and treated waters. *J. Chromatogr. A*, 754 (1-2), 103-123.
6. Bodzek, M. & Dudziak, M. (2006). Elimination of steroidal sex hormones by conventional water treatment and membrane processes. *Desalination*, 198 (1-3), 24-32.
7. 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 (1-3), 229-246.
8. 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.

9. 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.
10. Castells, P., Santos, F.J.& Galceran, M.T. (2003). Solid-phase microextraction for the analysis of short-chain chlorinated paraffins in water samples. *J. Chromatogr., A*, 984 (2), 1-8.
11. Elmolla E.S. & Chaudhuri M. (2009a). Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process. *J. Hazard. Mater.*, 172 (2-3), 1476-1481.
12. Elmolla E.S. & Chaudhuri M. (2009b). Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, 170 (2-3), 666-672.
13. Esteban, S., Gorga, M., Petrovic, M., González-Alonso, S., Barceló, D. & Valcárcel, Y. (2014). Analysis and occurrence of endocrine-disrupting compounds and estrogenic activity in the surface waters of Central Spain. *Sci. Total Environ.*, 466-467, 939-951.
14. Estévez E., Cabrera, M.C., Molina-Díaz, A., Robles-Molina, J.& Palacios Díaz, M.P. (2012). Screening of emerging contaminants and priority substances (2008/105/EC) in reclaimed water for irrigation and groundwater in a volcanic aquifer (Gran Canaria, Canary Islands, Spain). *Sci. Total Environ.*, 433, 538-546.
15. Estevinho, B.N., Martins, I., Ratola, N., Alves, A. & Santos, L. (2007). Removal of 2,4-dichlorophenol and pentachlorophenol from waters by sorption using coal fly ash from a Portuguese thermal power plant. *J. Hazard. Mater.*, 143 (1-2), 533-540.
16. Fernández-Alba, A.R., Letón, P., Rosal, R., Dorado, M., Villar, S. & Sanz J.M. (2006). Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales, Cap. 2, pp 30-43. Madrid.
17. Fromme, H., Tittlemier, S.A., Völkel, W., Wilhelm, M. & Twarderlla, D. (2009). Perfluorinated compounds – Exposure assessment for the general population in western countries. *Int. J. Hyg. Envir. Heal.*, 212 (3), 239-270.
18. 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.
19. Georgi, A. & Kopinke, F.D. (2005). Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes: Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon. *Appl. Catal. B* 58 (1-2), 9-18.
20. Giger, W., Brunner, P.H. & Schaffner, C. (1984). 4-Nonylphenol in sewage sludge: accumulation of toxic metabolites from non-ionic surfactants. *Science*, 225, 623-625.
21. Gros, M., Petrovic, M. & Barcelo, D. (2007). Waste water treatment plants as a path way for aquatic contamination by pharmaceuticals in the Ebro river basin (north east Spain). *Environ. Toxicol. Chem.*, 26 (8), 1553-1562.
22. Hildebrandt, A., Guillamón, M., Lacorte, S., Tauler, R. & Barceló, D. (2008). Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). *Water Res.*, 41 (13), 3315-3326.
23. Homem, V. & Santos, L. (2011). Degradation and removal of antibiotics from aqueous matrices – A review. *J. Environ. Manag.*, 92 (10), 2304-2347.

24. Huerta-Fontela, M., Galceran, M.T. & Ventura, F. (2011). Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Res.*, *45*, 1432-1442.
25. Ince, N.H. & Apikyan, I.G. (2000). Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide. *Water Res.*, *34* (17), 4169-4176.
26. Jackson, J. & Sutton, R. (2008). Sources of endocrine-disrupting chemicals in urban waste water, Oakland, CA. *Sci. Total Environ.*, *405*, 153-160.
27. Kenne, K. & Ahlborg, U.G. (1996). Environmental Health Criteria 181, Chlorinated Paraffins. Recuperado, Diciembre 1, 2013, de International Programme on Chemical Safety. Sitio web:<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc181.htm>
28. Kimura, K., Toshima, S., Amy, G. & Watanabe, Y. (2004). Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by Ro membranes. *J. Membrane Sci.*, *245* (1-2), 71-78.
29. Kuster, M., De la Cal, A., Eljarrat, E., López de Alda, M.J. & Barceló, D. (2010). Evaluation of two aquatic passive sampling configurations for their suitability in the analysis of estrogens in water. *Talanta*, *83* (2), 493-499.
30. Lau, T.K., Chu, W. & Graham, N.(2007). Reaction pathways and kinetics of butylated hydroxyanisole with UV, ozonation, and UV/O₃ processes. *Water Res.*, *41* (4), 765-774.
31. Lyche, J.L., Nourizadeh-Lillabadi, R., Karlsson, C., Stavik, B., Berg, V., Skare, J.U., *et al.* (2011). Natural mixtures of POPs affected body weight regulation and insulin signaling. *Aquat. Toxicol.*, *102*, 197-204.
32. Melin, T., Jefferson, B., Bixio, D., Thoeve, C., De Wilde, W., De Koning, J., *et al.* (2006). Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse. *Desalination*, *187* (1-3), 271-282.
33. Narumiya, M., Nakada, N., Yamashita, N. & Tanaka H. (2013). Phase distribution and removal of pharmaceuticals and personal care products during anaerobic sludge digestion. *J. Hazard. Mater.*, *260*, 305-312.
34. Neamtu, M., Popa, D.M. & Frimmel, F.H. (2009). Simulated solar UV-irradiation of endocrine disrupting chemical octylphenol. *J. Hazard. Mater.*, *164* (2-3), 1561-1567.
35. Nguyen, L.N., Hai, F.I., Kang, J., Price, W.E. & Nghiem, L.D. (2012). Removal of trace organic contaminants by a membrane bioreactor-granular activated carbon (MBR-GAC) system. *Bioresour. Technol.*, *113*, 169-173.
36. OCU-Compra Maestra nº 380 (2013). Sitio web: <http://www.ocu.org/publicaciones/ocu-compra-maestra>.
37. Pal, A., Gin, K.Y. & Reinhard, M. (2010). Impact of emerging organic contaminants on fresh water resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Sci. Total Environ.*, *408* (24), 6062-6069.
38. Parsons, S.A. & Williams, M. (2004). Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. pp. 1-6. IWA Publishing, London, UK:Parsons, S.
39. Peng, H., Pan, B., Wu, M., Liu, R., Zhang, D., Wu, D., *et al.* (2012). Adsorption of ofloxacin on carbon nanotubes: solubility, pH and cosolvent effects. *J. Hazard. Mater.*, *233-234* (0), 89-96.

40. Petrovic, M., Eljarrat, E., López de Alda, M.J. & Barceló, D. (2002). Recent advances in the mass spectrometric analysis related to endocrine disrupting compounds in aquatic environmental samples. *J. Chromatogr. A*, 974, 23-51.
41. Petrovic, M., Gonzales, S. & Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends in Analytical Chemistry*, 23 (10), 685-696.
42. 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. <https://www.researchgate.net/publication/205061124> Tratamiento_de_Aguas_para_la_Eliminacin_de_Antibiticos_Nitroimidazoles_mediante_Adsorcin_sobre_Carbon_A ctivado_y_Tecnologas_Avanzadas_de_Oxidacin (Consultado: 16/12/2013)
43. Putra, E.K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N. & Ismadji, S. (2009). Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanism, isotherms and kinetics. *Water Res.*, 43, 2419-2430.
44. Ratola, N., Cincinelli A., Alves A. & Katsoyiannis A. (2012). Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review. *J. Hazard. Mater.*, 239-240 (0), 1-18.
45. Rivas, F.J., Beltrán, F.J. & Encinas, A. (2012). Removal of emergent contaminants: Integrations of ozone and photocatalysis. *J. Environ. Manag.*, 100, 10-15.
46. Rivera-Utrilla, J. Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M.A., Prados-Joya, G. & Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93 (7), 1268-1287.
47. Rodil, R., Quintana, J. B., Concha-Graña, E., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S. & Prada-Rodríguez, D. (2012). Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain). *Chemosphere*, 86 (10), 1040-1049.
48. Salgado-Penital, C., Llompart, M., García-Jares, C., García-Chao, M. & Cela, R.(2006). Simple approach for the determination of brominated flame retardants in environmental solid samples based on solvent extraction and solid-phase microextraction followed by gas chromatography–tandem mass spectrometry. *J. of Chromatogr. A*, 1124 (1-2), 139-147.
49. Sipma, J., Osuna, B., Collado, N., Monclús, H., Ferrero, G., Comas, J., *et al.* (2010). Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge system. *Desalination*, 250 (2), 653-659.
50. Solé, M., Porte, C., Barcelo, D. & Albaiges, J. (2000). Bivalves Residue Analysis for the Assessment of Coastal Pollution in the Ebro Delta (NW Mediterranean). *Mar. Pollut. Bull.*, 40 (9), 746-753.
51. Tadkaew, 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.
52. Teijón, G., Candela, L., Tamoh, K., Molina-Díaz, A. & Fernández-Alba, A.R. (2010). Ocurrance of emerging contaminant, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Sci. Total Environ.*, 408, 3584-3595.
53. Urase T. & Kikuta T. (2005). Separated estimation of adsorption and degradation of pharmaceuticals substances and strogens in the activates sludge process. *Water Res.*, 39 (7), 1283-1300.

54. Valcárcel, Y., González-Alonso, S., Rodríguez-Gil, J.L., RomoMaroto, R., Gil, A. & Catalá, M.(2011). Analysis of the presence of cardiovascular and analgesic/anti-inflammatory/antipyretic pharmaceuticals in river- and drinking-water of the Madrid Region in Spain. *Chemosphere*, 82 (7), 1062-1071.
55. Virkutyte, J., Varma, R.S. & Jegatheesan, V. (2010). Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater, IWA Publishing, London.
56. Von Gunten, U. (2003). Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res.*, 37(7), 1443-1467.
57. Wit, C. (2002). An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*, 46 (5), 583-624.
58. Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S.A. & Wert, E.C. (2006). Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. *J. Membrane. Sci.*, 270 (1-2), 88-100.