



**Universidad de Almería**  
Departamento de Ingeniería  
Área de Ingeniería Química

**Eliminación de micro-contaminantes  
mediante combinación de sistemas de  
membrana (nanofiltración) y procesos  
avanzados de oxidación**

**Sara Miralles Cuevas**

Tesis Doctoral

Almería, 2015







**Universidad de Almería**  
Departamento de Ingeniería  
Área de Ingeniería Química

# **Eliminación de micro-contaminantes mediante combinación de sistemas de membrana (nanofiltración) y procesos avanzados de oxidación**

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor por:

**Sara Miralles Cuevas**

Fdo. Sara Miralles Cuevas

Visado en Almería a 1 de Diciembre de 2014

## **DIRECTORES DE TESIS:**

**Dr. D. Sixto Malato Rodríguez**

Científico Titular OPI CIEMAT  
Ministerio de Economía y  
Competitividad. CIESOL-UAL



**Dr. D. José Antonio Sánchez Pérez**

Catedrático del Departamento de  
Ingeniería. Área de Ingeniería Química.  
Universidad de Almería. CIESOL-UAL





Esta Tesis Doctoral se ha realizado con la ayuda financiera otorgada por el CIEMAT, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, organismo público adscrito al Ministerio de Economía y Competitividad mediante una beca predoctoral para la formación de personal investigador (FPI 2011-2015). Convocatoria publicada en el BOE nº237, de 30 de septiembre de 2010. Realizando el trabajo de investigación en la Plataforma Solar de Almería, perteneciendo al Departamento de Energía.



<b>Agradecimientos</b>	vii
<b>Resumen</b>	ix
<b>Abstract</b>	xv
<b>Capítulo I: Introducción</b>	<b>1</b>
1. Antecedentes	1
1.1. Situación actual de los recursos hídricos en Europa	1
1.2. Directiva Marco del Agua (DMA)	4
1.3. Presencia de micro-contaminantes en diferentes fuentes de agua	11
1.3.1. Presencia de micro-contaminantes en agua superficial	13
1.3.2. Presencia de micro-contaminantes en agua subterránea	20
1.3.3. Presencia de micro-contaminantes en agua potable	23
1.3.4. Presencia de micro-contaminantes en efluentes de EDAR	25
1.4. Efectos adversos sobre la salud humana y el medio ambiente de la presencia de micro-contaminantes	32
2. Tecnologías de tratamiento de aguas residuales enfocadas a la eliminación de micro-contaminantes	41
2.1. Etapas de una EDAR	41
2.1.1. Sistemas biológicos convencionales	44
2.1.2. Biorreactores de Membrana, MBR	46
2.2. Procesos Avanzados de Oxidación	48
2.2.1. Generalidades	48
2.2.2. Ozonización	50
2.2.3. Fotocatálisis homogénea mediante foto-Fenton	51
2.3. Procesos de separación mediante membranas	54
2.3.1. Fundamentos básicos	54
2.3.2. Nanofiltración	56
2.3.3. Factores que afectan a la retención de micro-contaminantes en membranas de nanofiltración	58
3. Tratamiento de concentrados mediante Procesos Avanzados de Oxidación	62
4. Objetivos	70
4.1. Objetivos generales	70
4.2. Objetivos específicos	72

---

<b>Capítulo II: Materiales y Métodos</b>	<b>77</b>
--	-----------

---

1. Materiales	77
1.1. Matrices seleccionadas	77
1.2. Micro-contaminantes modelo seleccionados	79
1.3. Reactivos utilizados durante la experimentación	81
2. Técnicas analíticas	85
2.1. Carbono orgánico total (COT) y Nitrógeno total (NT)	85
2.2. Cromatografía iónica (IC)	87
2.3. Cuantificación de micro-contaminantes	90
2.3.1. Extracción automática en fase sólida (ASPEC)	90
2.3.2. Determinación mediante cromatografía líquida en alta resolución (UPLC-UV/DAD)	95
2.3.3. Determinación mediante cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tándem (LC-MS/MS)	101
2.4. Microscopio electrónico de barrido (SEM)	111
2.5. Medida de radiación ultravioleta	113
2.6. Medidas espectrofotométricas	117
2.6.1. Medida del hierro en disolución	117
2.6.2. Medida del peróxido de hidrógeno	119
2.6.3. Medida de la turbidez	121
2.6.4. Medida de la demanda química de oxígeno (DQO)	122
2.7. Bioensayos de toxicidad	124
2.7.1. Toxicidad aguda	124
2.7.1.1. Bioensayo con <i>Vibrio fischeri</i> 30 minutos	124
2.7.1.2. Bioensayo con <i>Daphnia magna</i> 48 horas	129
2.7.2. Toxicidad crónica	133
2.7.2.1. Bioensayo con <i>Daphnia magna</i> 21 días	133
3. Descripción de las planta piloto	134
3.1. Planta de pre-tratamiento de efluente de EDAR	134
3.2. Planta piloto de membranas	135
3.3. Planta piloto solar: Captador Parabólico Compuesto (CPC)	137
3.4. Ozonizador	139
4. Protocolos experimentales	141

---

4.1. Puesta en marcha, preparación de los concentrados y limpiezas del sistema de membranas	141
4.2. Experimentos de foto-Fenton solar	145
4.3. Experimentos por dosis de peróxido de hidrógeno	146
4.4. Experimentos por dosis de hierro	146
4.5. Experimentos con agentes complejantes del hierro	146
4.6. Ozonización	147
4.7. Autopsia de las membranas	148
<b>Capítulo III: Resultados y Discusión</b>	<b>153</b>
<b>1. Procesos de membrana</b>	<b>155</b>
1.1. Operación de la planta de nanofiltración (NF90-2540)	155
1.2. Caracterización de las corriente del concentrado y permeado en discontinuo	160
1.2.1. Agua natural	162
1.2.2. Efluente de EDAR	167
1.3. Evolución de las sales inorgánicas y los micro-contaminantes modelo contenidos en agua natural y efluente de EDAR durante el proceso de concentración mediante NF	171
1.4. Determinación de la masa adsorbida de micro-contaminantes sobre la superficie de la membrana para las diferentes matrices acuosas utilizadas	176
1.5. Autopsia de la membrana NF90-2540	178
<b>2. Foto-Fenton solar modificado para el tratamiento concentrados de nanofiltración de agua natural</b>	<b>188</b>
2.1. Tratamiento de concentrados mediante foto-Fenton solar modificado en agua natural a pH5	189
2.1.1. Estudios previos: Efecto del pH y de los iones inorgánicos	189
2.1.2. Estudios previos: Experimentos por dosis de peróxido de hidrógeno a pH 5	190
2.1.3. Estudios previos: Evaluación en la dosificación del peróxido de hidrogeno en la velocidad de reacción	192
2.1.4. Estudios previos: Efecto de la concentración inicial de micro-contaminantes en la velocidad de reacción	196
2.1.5. Tratamiento de concentrados mediante foto-Fenton solar a pH 5: evaluación de diferentes FCV	199
2.1.6. Efecto del aumento de la concentración de las sales inorgánicas a diferentes FCV	204
2.2. Evaluación del uso del EDDS como agente complejante del hierro a pH	206

neutro para diferentes FCV	
2.2.1. Estudios previos: Estabilidad del complejo Fe(III):EDDS	207
2.2.2. Tratamiento de concentrados con EDDS: evaluación de diferentes FCV	209
<b>3. Foto-Fenton solar modificado para el tratamiento de concentrados de nanofiltración de efluente de EDAR</b>	<b>214</b>
3.1. Tratamiento de concentrados mediante foto-Fenton solar modificado en efluente de EDAR enriquecido con cinco micro-contaminantes	214
3.1.1. Estudios previos, evaluación de la dosis mínima de peróxido de hidrógeno	215
3.1.2. Experimentos de foto-Fenton solar a pH 5: estrategia de adición de hierro	216
3.1.3. Tratamiento de concentrados mediante foto-Fenton solar a pH neutro utilizando dos agentes complejantes de hierro: EDDS y citrato	224
3.1.3.1. Selección de la proporción Fe(III):EDDS y Fe(III):Citrato	225
3.1.3.2. Tratamiento de concentrados en planta piloto mediante foto-Fenton solar con complejos del hierro	228
3.1.3.3. Comparación del tratamiento directo y del concentrado	231
3.2. Tratamiento de concentrados mediante foto-Fenton solar: estudio comparativo a pH 3 y a pH neutro en efluentes de EDAR	234
3.2.1. Concentraciones de micro-contaminantes detectados en las muestras iniciales	235
3.2.2. Tratamiento de concentrados FCV 4 a pH 3 y a pH neutro con EDDS	245
3.2.2.1. Foto-Fenton solar a pH 3 del concentrado FCV4	245
3.2.2.2. Foto-Fenton solar a pH neutro con EDDS del concentrado FCV4	247
3.2.3. Comparación del tratamiento del efluente directo FCV1 con el concentrado FCV4	254
3.2.3.1. Foto-Fenton solar a pH 3 y pH neutro con EDDS del efluente directo de EDAR (FCV1)	254
3.2.3.2. Comparación del tratamiento directo FCV1 y del concentrado FCV4	260
<b>4. Ozonización para el tratamiento concentrados de NF en diferentes matrices acuosas</b>	<b>262</b>
4.1. Tratamiento de concentrados mediante ozonización de agua natural	264
4.1.1. Efecto combinado de la presencia de bicarbonatos y otras sales inorgánicas	264
4.2. Tratamiento de concentrados mediante ozonización de efluente de EDAR	267

4.2.1. Tratamiento mediante ozonización de efluente de EDAR enriquecido: FCV1 y FCV4	267
4.2.2. Tratamiento mediante ozonización de efluente de EDAR	269
4.2.2.1. Concentraciones de micro-contaminantes detectados en las muestras iniciales de cada lote de efluente	269
4.2.2.2. Ozonización del Lote I	272
4.2.2.3. Ozonización del Lote II	274
4.2.2.4. Comparación del tratamiento directo y del concentrado mediante ozonización de dos lotes de efluente de EDAR	276
<b>5. Evaluación de toxicidad aguda y crónica en diferentes matrices acuosas</b>	<b>278</b>
5.1. Bioensayos de toxicidad aguda con <i>Vibrio fischeri</i> en agua natural	278
5.2. Bioensayos de toxicidad aguda y crónica en efluente de EDAR	279
5.2.1. Toxicidad aguda con <i>Vibrio fischeri</i> y <i>Daphnia magna</i>	280
5.2.2. Toxicidad crónica con <i>Daphnia magna</i>	283
<b>6. Evaluación económica del tratamiento directo de efluentes de EDAR mediante AOP y combinación con sistemas de membranas</b>	<b>289</b>
6.1. Análisis económico en condiciones reales de operación	289
6.1.1. Costes de Inversión de equipos principales	289
6.1.2. Costes de operación	294
6.1.3. Coste total del tratamiento del efluente de EDAR	299
<b>Capítulo IV: Conclusiones</b>	<b>303</b>
1. Conclusiones	<b>305</b>
2. Conclusions	<b>307</b>
Bibliografía	311
Índice de Figuras	351
Índice de Tablas	361
Abreviaturas	367
Producción científica	371



## Agradecimientos

---

Sería necesario escribir otro capítulo sólo dedicado a los agradecimientos, pero no es posible, por lo que intentaré ser breve y no dejarme a nadie, ya que son muchas las personas que han estado ahí en los buenos y en los malos momentos.

En primer lugar, a mis tutores Sixto Malato y José Antonio Sánchez Pérez, por confiar en mí desde que entré hasta el último día, por haberme apoyado en mis momentos más delicados y principalmente por enseñarme todo lo que he aprendido durante el desarrollo de este trabajo.

A Pilar Fernández, porque siempre me he sentido acogida por tu cariño y apoyo, desde que entré en la PSA, para mí eres un gran referente de mujer luchadora, trabajadora y admirable desde todos los sentidos tanto profesional como personal, y agradecer el que siempre hayas estado pendiente de mí. A mi Isabel Oller, otro gran referente de mi vida, mil gracias por estar en todos los momentos, por todo lo que me has ayudado y enseñado, por tu gran apoyo y confianza, no tengo palabras para agradeceros a las dos todo lo que me habéis aportado y lo mucho que he aprendido a vuestro lado. A Nacho agradecer su simpatía y el haberme enseñado tantas cosas.

A todo el equipo del laboratorio y en especial a todos, ya que cada uno me ha aportado y enseñado algo en mí día a día. A Inmaculada Polo por todos los momentos de risas que hemos compartido y por enseñarme (aunque no lo sepa) a saber llevar mejor las cosas, otro de mis grandes referentes. A Isabel Fernández por ser “la alegría de la huerta”, por tu apoyo, por ser como eres y agradecerte en especial tu implicación tanto en lo laboral como en lo personal. A Estefanía De Torres, porque son muchos años los que hace que te tengo a mi lado y que espero que siga siendo así por mucho tiempo más, necesito tu apoyo siempre. A Irene García porque desde que terminaste dejaste un vacío que no se puede ocupar por nadie (¿cómo eres tan boniiiiiaaaa?). A María Castro por esa simpatía mañanera que nada más escucharte reír se contagia tu buen rollo para todo el día. A Margarita Jiménez nuestra mejicana preferida por esa dulzura que desprende, gracias por estar ahí. A Eli Ramos aparte de su gran apoyo agradecer su predisposición natural a ayudarte en todo y su paciencia infinita. A Agustín Carrión otra gran persona que gracias a él siempre está todo preparado para trabajar. A Stefan Papoutsakis agradecerte el aguante que has tenido conmigo, pero al final he aprendido también a relajarme y la última en llegar pero no por ello menos especial Laura Ponce gracias por el apoyo técnico en la parte final. Así como toda la gente que ha pasado por el laboratorio Ismael, Danilo, Asma, Verónica, Ana Zazueta, Lulú, Jaime/Jorge, Jorge/Jaime, Marta, Elsa, Enrico, Dimitra, haciendo una especial mención a mi Francesca Audino que se llevó una parte de mí, gracias sencillamente por ser como eres. Y a los que terminaron, Lucía mi compi de despacho y Nick Klammerth muchas gracias por todo. A Mabel agradecerte los buenos ratos que pasamos y tus consejos en los primeros años. En definitiva este trabajo es gracias a todos vosotros.

## Agradecimientos

---

No se me puede olvidar y nunca lo haré, que mis primeros pasos en la investigación fue en el área de desalinización, agradecer a Julián Blanco su confianza, en lo que fue mi primera entrevista de trabajo. Así como a todos los que forman otro gran equipo de trabajo Diego Alarcón, Guillermo Zaragoza, Patricia Palenzuela, Alba Ruíz y Bartolomé. Aunque ya no esté en el equipo, no se me puede olvidar agradecer a Elena Guillén, mi “jefa”, lo mucho que me enseñó y todos los buenos ratos que pasamos ese año y, en especial agradecer a Rafael Esteban todo lo que me ha aguantado y enseñado, sabes que sin tu gran apoyo desde el primer día, todo me hubiera costado mucho más, mil gracias por haber sabido sacarme esa sonrisa todos los días.

De forma general a todo el personal de la PSA de mantenimiento, limpieza, administración, instrumentación y operación. A José Joaquín Esteban porque siempre tiene una palabra agradable y te hace sonreír además de preocuparse por tu trabajo en muchas ocasiones como si fuera suyo, gracias. A Agustín Pérez que de primeras pensaba que era una estirada...mi controlador favorito, sabes que echo de menos tus chistes.

Al equipo de la Universidad de Almería (CIESOL) agradecer el buen trato recibido tanto de la parte de analítica, Ana Agüera y Octavio como los de la parte de tratamiento de aguas Lucas, Belén, Gracia, José Luis, Alex y en especial a mi Elisabet, ya nos queda un “pelao”.

También quiero agradecer a toda la gente del ICRA que hicieron muy agradable mi estancia en Gerona, a Mira, Nuria, Daniel Lucas, Marta Llorca, Diana, Sara Rodríguez, Eugenia, Jessica, Eliza, Gianluigi y Marta Villagrasa, me encantaría volver con más tiempo.

A mi familia. A mi madre tengo que agradecerle todo, todo el apoyo, todos los ánimos en mis peores momentos, todo el cariño que me das, y aunque a veces no esté receptiva, sabes que lo necesito y sabes que te necesito siempre en mi vida, gracias a ti, hoy estoy donde estoy, te quiero mucho. A mis hermanos, mi Paquillo y mi Mar os agradezco todo el apoyo que me dais día a día. A los “agregados” mi Chatillo y mi Zaida para mí sois como hermanos. A mis titos, primos, sobrinos (no tengo...pero ahí lo dejo), en general a toda mi familia.

Y para terminar, quiero hacer una mención especial a Alejandro y su familia por todo su apoyo. Llegada a este punto, tengo que agradecerte que me hayas apoyado y animado a seguir y no rendirme, sólo tú, más que nadie, sabe lo que me ha costado. Pedirte perdón por este último año de estrés que me ha desestabilizado en todo, y agradecer tu confianza en mí en todos los sentidos y tu apoyo incondicional siempre, aún sin merecerlo. Sabes que para mí eres una persona muy importante en mi vida y sabes lo mucho que te quiero. Esta tesis es gracias a ti y ahora una vez ya terminada, me siento feliz. Como siempre te digo “Mañana más y mejor”.

Gracias.

## Resumen

---

En las zonas áridas y semi-áridas la escasez de agua hace que la reutilización de los efluentes de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) sea una alternativa cada vez más extendida y deseable. Los principales usos de este tipo de aguas regeneradas son el riego (cultivos, parques, jardines, etc) y distintos procesos industriales (refrigeración, alimentación de calderas) entre otros. En los últimos años, gracias al desarrollo de técnicas analíticas avanzadas como la cromatografía acoplada a espectrometría de masas (LC/MS/MS y GC/MS/MS) capaces de detectar contaminantes a muy baja concentración, se ha puesto en evidencia la presencia de micro-contaminantes en los efluentes de las EDAR. Así, se hace necesario el uso de un tratamiento terciario para el refinado de estas aguas de forma que se evite que estos micro-contaminantes lleguen tanto al agua de riego como a los cuerpos de aguas naturales, puesto que se ha demostrado que tienen efectos adversos sobre el medioambiente o bien podrían acumularse en los productos de cultivo. Los productos farmacéuticos así como los productos de higiene y cuidado personal son los más detectados en los efluentes de las EDAR, todo ello probablemente relacionado con su uso masivo por parte de la población y por la deficiencia de los tratamientos biológicos actuales, que no fueron diseñados para hacer frente a este tipo de contaminantes.

Los procesos avanzados de oxidación, más conocidos por sus siglas inglesas AOP (Advanced Oxidation Processes) se basan principalmente en la generación de radicales hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ) con un alto potencial oxidativo y baja especificidad, capaces de mineralizar y degradar una gran variedad de compuestos orgánicos. El especial interés en los AOP recae en aquellas tecnologías capaces de utilizar la radiación solar y permitir el desarrollo de tecnologías con bajo impacto medioambiental. Por otro lado, las continuas mejoras en las tecnologías existentes y el desarrollo de nuevas técnicas para el tratamiento, han resultado en un avance en el tratamiento de aguas residuales y su recuperación para la reutilización del agua en diferentes campos. Este progreso incluye la tecnología de membranas, la cual ha surgido como una importante innovación para el tratamiento y la recuperación, así como una mejora de plantas convencionales de tratamiento de aguas residuales. Durante los últimos años, esta tecnología ha recibido mucha atención por parte de investigadores y fabricantes, como resultado de una mejora de los materiales y técnicas de membranas, que proporcionan flujos más altos, una vida útil más larga, una disminución considerable del coste para la eliminación del ensuciamiento, etc.

En este trabajo de investigación se desarrolla una metodología de combinación de AOP y membranas de nanofiltración partiendo de sistemas de membrana utilizados para el tratamiento de efluentes de EDAR de donde se obtienen una corriente de alta calidad (permeado) y una corriente concentrada (rechazo) que es tratada mediante diferentes AOP. El sistema de membranas ha sido utilizado en modo discontinuo, utilizando diferentes factores de concentración volumétricos (FCV), con la intención principal de reducir el volumen del rechazo que debe ser tratado mediante AOP, y consecuentemente el coste de implantación de estas tecnologías. Las membranas utilizadas son de nanofiltración (NF), debido a su capacidad de retención de micro-contaminantes orgánicos y porque, además, son capaces de operar a baja presión obteniendo altos flujos de permeado en comparación con la ósmosis inversa (OI) que opera a altas presiones y principalmente es utilizada para eliminar sales inorgánicas en aguas salobres.

Uno de los procesos evaluados en el tratamiento de los concentrados es la ozonización, una de las técnicas más extendidas como tratamiento terciario en las EDAR. Además, diferentes estudios han demostrado que la ozonización es eficaz en la eliminación de micro-contaminantes con bajas dosis de ozono (10-30 mg/L). Los inconvenientes principales del uso de la ozonización radican en el elevado coste eléctrico de generar el ozono *in situ* y la formación de sub-productos de elevada toxicidad. Por otro lado, tecnologías fotoquímicas solares como el foto-Fenton (reacción foto catalítica que involucra la absorción de luz solar, sales de hierro y peróxido de hidrógeno) pueden llegar a ser competitivas con el ozono. El problema principal es el alto coste eléctrico cuando se utilizan lámparas y el elevado coste del oxidante principal ( $H_2O_2$ ), así como el pH de trabajo óptimo menor de 3. En los últimos años el foto-Fenton ha sido modificado para el tratamiento de micro-contaminantes utilizando bajas concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno operando a pH neutro. Por todo ello, el trabajo principal está enfocado al tratamiento de los concentrados del rechazo de nanofiltración mediante foto-Fenton solar modificado para poder operar a pH cercano a la neutralidad así como minimizar el consumo de los reactivos principales (hierro y peróxido). Este tratamiento se ha comparado con el tratamiento de los efluentes de EDAR sin concentrar y con la ozonización. La introducción de los sistemas de membranas como herramienta de separación y concentración de micro-contaminantes permite reducir el volumen a tratar y por tanto cabe esperar una mejora en los costes de tratamiento, así como mejorar la calidad del efluente obtenido (permeado y concentrado tratado mediante AOP).

Los AOP pierden eficiencia en presencia de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en los efluentes, debido principalmente a que consumen o neutralizan los radicales hidroxilo. Para estudiar y conocer este efecto se han evaluado diferentes matrices acuosas; (i) agua desmineralizada, (ii) agua natural con alto contenido inorgánico y (iii) efluente de EDAR con elevada carga orgánica e inorgánica a diferentes FCV. Se trabajó con cinco micro-contaminantes como compuestos modelo (carbamacepina, ibuprofeno, flumequina, ofloxacino y sulfametoxazol) a diferentes concentraciones iniciales (principalmente 15  $\mu\text{g/L}$  y 100 de cada uno) en agua desmineralizada, agua natural y efluente de EDAR, evaluando los resultados mediante extracción en fase sólida (SPE) y cromatografía líquida (UPLC/UV-DAD). Y finalmente en efluente de EDAR sin utilizar contaminantes modelo evaluando los resultados mediante HPLC-Qtrap-MS.

Después de una experimentación preliminar en agua desmineralizada para ajustar la metodología y los métodos analíticos, la primera fase experimental realizada en agua natural se focalizó en evaluar la degradación de la mezcla modelo a diferentes valores de pH (2,8, 5 y 7) y diferentes FCV (4 y 10), consiguiendo elevados porcentajes de degradación a pH5, pero con elevados tiempos de tratamiento debido principalmente a la precipitación del hierro. Además, se observó que a pH superior a 6 la degradación de la mezcla era menor al 30% debido a la pérdida de hierro. Por ello, y para trabajar a pH cercano a 6 se decidió utilizar un agente complejante del hierro (EDDS), evaluando el efecto conjunto del FCV y presencia o no de carbonatos. Los resultados fueron satisfactorios solo cuando los carbonatos se eliminaron, obteniendo tiempos de tratamiento y energías similares a los obtenidos mediante foto-Fenton a pH 2,8. Por otro lado, se determinó que la utilización de FCV mayores de 10 podría reducir de manera considerable la velocidad de reacción de los AOP por una excesiva carga inorgánica, así como incidir negativamente en el mantenimiento y operación de las membranas.

En una segunda fase experimental, al utilizar efluente de EDAR, se evaluaron diferentes concentraciones iniciales de la mezcla de cinco micro-contaminantes, también sin adición de agentes complejantes, a valores de pH entre 5 y 6. Los resultados demostraron que la elevada carga orgánica e inorgánica del efluente de EDAR perjudicaba de forma substancial la eficiencia del proceso, por lo se probó también el uso de agentes complejantes. En este caso se utilizó de nuevo EDDS y se comparó con citrato. Se evaluaron diferentes proporciones de hierro:agente complejante para dos concentraciones de hierro (0,1 y 0,2mM), obteniendo los mejores resultados cuando se

trabajó con EDDS en una proporción Fe(III):EDDS de 1:2. Para el tratamiento de concentrado de EDAR a FCV4 la concentración de hierro que dio mejor resultado fue 0,2 mM. Finalmente, se realizó un estudio comparativo de tratamientos sin añadir contaminantes modelo y monitoreando todos los micro-contaminantes presentes en los efluentes de EDAR concentrados mediante LC/MS/MS. Se realizaron experimentos de foto-Fenton solar a pH óptimo (3) y con las condiciones más favorables obtenidas para trabajar a pH cercano a la neutralidad (Fe(III):EDDS = 1:2 y 1,5mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inicial).

De forma paralela a los ensayos de foto-Fenton, se realizaron experimentos mediante ozonización, determinando el efecto de la presencia de carbonatos, el contenido inorgánico, así como el efecto de la concentración inicial de micro-contaminantes (con la mezcla modelo) y diferentes FCV, tanto en agua natural como en efluente de EDAR. En todos los casos se obtuvieron altas tasas de degradación en tiempos no superiores a 20 minutos y consumos de ozono menores de 20 mg/L.

Finalmente, se realizó una comparación en términos económicos de los diferentes tratamientos y combinaciones ensayadas. Los resultados evaluados en el análisis económico fueron los obtenidos del tratamiento del efluente de EDAR para alcanzar un 90% de degradación de micro-contaminantes en efluentes reales evaluados mediante LC/MS/MS. En la evaluación económica se obtiene finalmente que el coste de tratamiento del efluente sin concentrar mediante foto-Fenton a pH 3 o pH cercano a la neutralidad pero utilizando EDDS es prácticamente el mismo (0,50 euros/m<sup>3</sup>), debido a que el coste en reactivos de la etapa de acidificación y neutralización se compensa con el empleo del agente complejante (EDDS), ya que el tiempo de reacción era prácticamente el mismo en ambos casos. Mientras que se obtiene un coste de tratamiento entre 0,44 y 0,40 euros/m<sup>3</sup> mediante nanofiltración y tratamiento de FCV4 mediante foto-Fenton solar a pH 3 y a pH cercano a la neutralidad, respectivamente. Principalmente debido a la disminución en la superficie de captadores solares y en consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. El tratamiento mediante ozonización de efluente de EDAR sin concentrar (FCV1) fue de 0,75 y 0,51 euros/m<sup>3</sup> lote I y lote II, respectivamente, mientras que el tratamiento de nanofiltración y ozonización de FCV4 fue de 0,58 y 0,47 euros/m<sup>3</sup> lote I y lote II, respectivamente. También debido a la reducción del coste de implantación del reactor de ozono y consecuentemente la disminución de coste en la generación de ozono.

La toxicidad fue evaluada, al final de cada tratamiento, tanto en agua natural como en efluente de EDAR, mediante diferentes bioensayos: (i) aguda (*V. fischeri* y *D. magna*) y crónica (*D. magna*). En efluente de EDAR se observó un efecto crónico en todos los casos más acusado en las muestras iniciales de los efluentes (FCV1 y FCV4) y en los tratamientos realizados mediante ozonización en las muestras sin diluir (1/1). Por otro lado, en las muestras diluidas 1/2, el descenso de la mortalidad fue acusado, llegando a obtener valores de toxicidad irrelevantes, excepto en las muestras finales de la ozonización. En general, se hace necesario realizar estudios más en profundidad en matrices reales, así como detectar productos de degradación formados a partir de la degradación de los micro-contaminantes presentes.



## Abstract

---

In arid and semi-arid zones, water scarcity makes wastewater treatment plants (WWTP) effluents reuse an extended and desirable alternative. Main uses of these regenerated waters are irrigation (gardens, parks, crops, etc.) and different industrial processes (refrigeration, boilers, etc.) among others. During the last years, the development of new advanced analytical techniques capable of detecting very low pollutants concentrations has demonstrated the presence of micro-pollutants in WWTP effluents. Consequently, the use of tertiary treatments to decontaminate these waters is necessary in order to avoid the arrival of the micro-pollutants to irrigation and natural water, as it has been already evidenced their adverse effect on the environment and accumulation in crop products. Pharmaceuticals and personal care products are the main micro-pollutants detected in WWTP effluents, which is probably related to their massive use by the population and because nowadays biological treatments have not been designed to face the treatment of this type of pollutants.

Advanced oxidation processes (AOPs) are based, mainly, on hydroxyl radical (HO<sup>•</sup>) generation which presents a high oxidation potential and low specificity so that it can mineralize and degrade a big variety of organic compounds. There is a special interest in the AOPs that are able to use solar radiation and, consequently, allow the development of technologies with a low environmental impact. On the other hand, the continuous improvements of current technologies as well as the development of new techniques have resulted in a wastewater treatment and recycling advance to reuse water in different fields. This progress includes membrane technology that has evolved as a new important innovation for the treatment and recovery of water as well as an improvement of WWTPs. In recent years, this technology has received much attention by researchers and manufactures as a result of the membranes materials and techniques improvements that provide higher fluxes, longer service life, cleaning cost decrease, etc.

In this investigation work, a new nano-filtration (NF)/AOP combined methodology has been developed. Firstly, by means of a membrane system for the treatment of WWTPs effluent, a high quality stream (permeate) as well as a concentrated stream (rejection) are obtained. Subsequently, the rejection is treated by different AOPs. The membrane system has been used in a discontinuous way selecting different volume concentration factors (VCF) with the main objective of diminishing the rejection volume to be treated by the AOP and, therefore, its investment cost. The NF process has been chosen because

this type of membranes are capable of retaining organic micro-pollutants at the same time that can be operated at low pressure if compared with reverse osmosis, mainly used to remove inorganic salts from salty water.

One of the AOPs evaluated for the concentrated stream treatment was ozonation which is probably the most extended technique as WWTP effluents tertiary treatment. Different studies have demonstrated that ozonation can remove micro-pollutant with low ozone doses (10-30 mg/L). The main disadvantages of its use are the high electric cost needed to generate ozone 'in-situ' and the formation of toxic sub-products.

On the other hand, a solar photo-chemical technique -photo-Fenton- (photo-catalytic reaction that uses solar radiation absorption together with iron salts and hydrogen peroxide) has been also evaluated as it is a competitive treatment versus ozone treatment. The high cost of the used oxidant and the fact that its optimum pH is 3, which implies the use of reagents for acidifying and neutralizing the medium, are their main disadvantages. In the few last years, some strategies have been used to face these problems. In this way, this work was focused in the treatment of the NF concentrates by a modified solar photo-Fenton in order to operate at neutral pH minimizing reagents consumption (iron and hydrogen peroxide). The treatment of NF rejection has been also compared with the direct treatment of the WWTP effluent and ozonation. Thus, the expected cost benefits due to the inclusion of the membrane system as a micro-pollutants separation and concentration tool which allows decreasing the treatment volume could be evaluated.

The AOPs efficiency is decreased by the presence of organic and inorganic compounds in the effluents, mostly because they consume or neutralize hydroxyl radicals. In order to study and to obtain a better understanding of this effect, different water matrixes have been evaluated: (i) demineralized water (ii) natural water with a high inorganic content and (iii) WWTP effluent with a high organic and inorganic load, all of them at different VCF. Five micro-pollutants were used as model compounds (carbamazepine, ibuprofen, flumequine, ofloxacin and sulfametoxazole) at different initial concentration (15 and 100 µg/L each) in demineralized water, natural water and WWTP effluent, evaluating the results by means of solid phase extraction (SPE) and liquid chromatography (UPLC/UV-DAD). Finally, the same study was repeated with WWTP effluent analysing the present actual pollutant by HPLC-Qtrap-MS.

After a preliminar experimentation in demineralized water in order to set the corresponding methodology and analytical methods, the first stage of the investigation was focused on the evaluation of the model micro-pollutants degradation at different pHs (2.8, 5 and 7) and different VCF (4 and 10), obtaining high degradation percentages at a pH higher than 5 but high treatment times caused, mainly, by iron precipitation. Besides, the assays carried out at pH higher than 6 showed a micro-pollutants degradation lower than 30% due to the high precipitation of iron. As a result of this and in order to work near pH 6, it was decided to use a complexing agent (EDDS), evaluating the joint effect of VCF and carbonates presence (or non-presence). The results were successful only when carbonate species were removed, obtaining treatment times and energies similar to these of photo-Fenton carried out at optimum pH. On the other hand, it was determined that using VCF over 10 may considerably decrease AOP reaction rate due to the high inorganic content in the concentrate as well as it affect negatively in membranes maintenance and operation.

In a second experimental stage, using WWTP effluent and no complexing agent, different initial concentrations of the five micro-pollutants were evaluated. The results demonstrated the high organic and inorganic load of the effluent was detrimental to process efficiency so that the use of complexing agents was evaluated too. In this case, citrate and EEDS were used and compared. Different iron:complexing agent ratios were studied for two iron concentrations (0.1 and 0.2mM) obtaining the best results when EDDS was used in a 1:2 proportion (iron:EDDS). For the WWTP effluent concentrate treatment the iron concentration that provided the best results was 0,2mM. Finally, a new study without doping the effluent and monitoring all the micro-pollutants present in the WWTP effluent by LC/MS/MS was carried out. Solar photo-Fenton at optimum pH and photo-Fenton under the most favourable conditions obtained when working at near neutral pH ( $\text{Fe(III):EDDS} = 1:2$  and 1.5mM initial  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) were compared.

At the same time of the photo-Fenton assays, ozone experiments were carried out, determining the effects of carbonates presence, inorganic content and initial micro-pollutants concentrations (when using the model micro-pollutants) at different VCF in natural water and WWTP effluent. In all the cases, high degradation percentages with times lower than 20 minutes and ozone consumptions lower than 20 mg/L were obtained.

Finally, an economic comparison of the different treatments and combinations tested was done. The results used for this economic analysis were those needed to achieve a 90% degradation of the micro-pollutants present in the WWTP effluent study that were evaluated by means of LC/MS/MS. The economic results showed that the treatment cost of the WWTP effluent at pH 3 and at near neutral pH with EEDS were almost the same (0.50 euros/m<sup>3</sup>). The cost of the reagents needed for acidification and neutralization when working at pH 3 is (hablas del coste) compensated with the use of the complexing agent, as the reaction times were almost equal in both cases. Nevertheless, treating the effluent by NF and, afterwards, treating the concentrate (VCF 4) by solar photo-Fenton at pH 3 or at near neutral pH, results in a total cost of 0.44 and 0.40 euros/m<sup>3</sup>, respectively. This is caused, mainly, because of the solar collector surface and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumption reductions. The evaluation of ozonation showed that, in order to treat WWTP effluent from sets 1 and 2, 0.75 and 0.51 euros/m<sup>3</sup> are needed, whereas the combined treatment by NF/ozonation (VCF 4) resulted in a cost of 0.58 and 0.47 euros/m<sup>3</sup>. This reduction is also associated to the lower cost of the ozone reactor and, consequently, the reduction of the ozone generation cost.

On the other hand, toxicity was evaluated at the end of all the treatments in natural water and WWTP effluent by different bio-assays: (i) acute (*V. fischeri* y *D. magna*) and chronic (*D. magna*). In WWTP effluent, a chronic effect was observed in all the cases, more intense for the initial samples of the effluents (VCF 1 and 4) and for the non-diluted ozone samples. On the other hand, in the 1/2 diluted samples, the decrease of mortality was higher, obtaining irrelevant values of toxicity but in the final ozonation samples. In general, deeper studies with actual effluents are needed as well as the identification of the degradation products formed from the micro-pollutants present.

# Capítulo I: Introducción

---



## Capítulo I: Introducción

---

### 1. Antecedentes

La contaminación de las aguas es un problema que va tomando cada vez mayor importancia en la sociedad actual. Hasta hace varios años, no se ha tenido realmente conciencia del problema y su gravedad, lo que ha hecho que surja la necesidad de llevar a cabo un plan de mejora y sostenibilidad para salvaguardar uno de los recursos que nos da la vida.

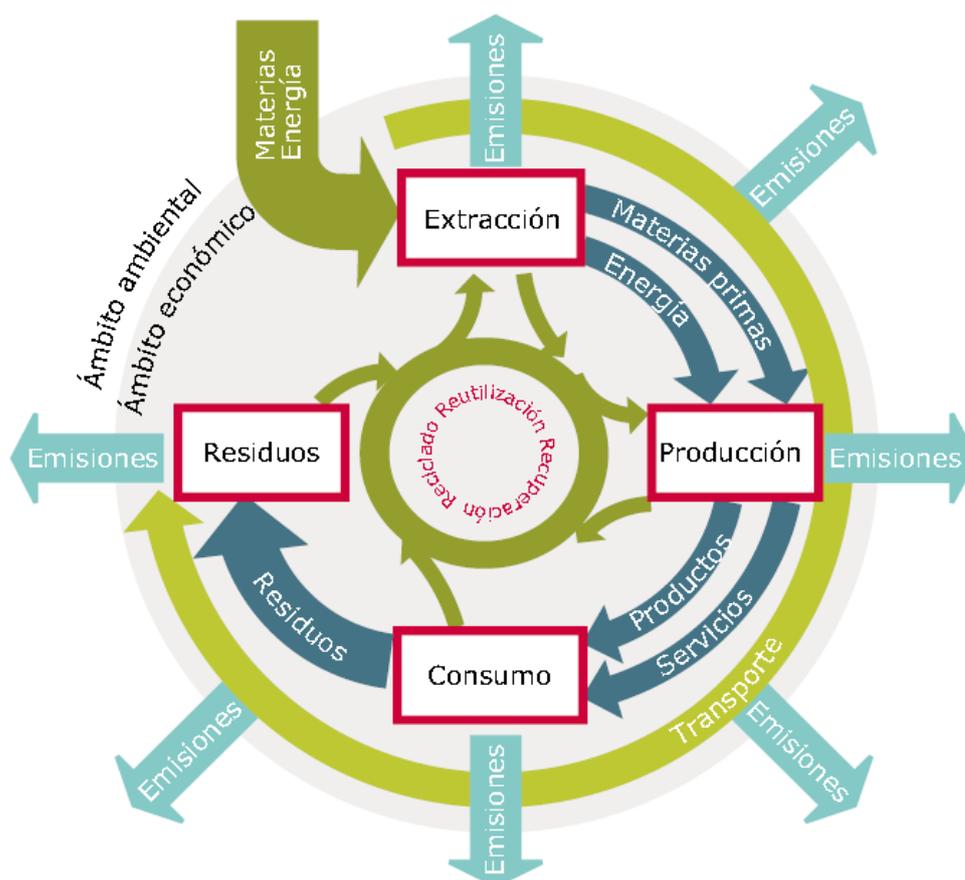
#### 1.1. Situación de los recursos hídricos en Europa

La Agencia Europea de Medio Ambiente (AEMA) elaboró un informe, dónde básicamente viene a decir que Europa debe redoblar esfuerzos para hacer un uso más eficiente del agua y evitar que su economía se vea afectada. Ya que el uso ineficiente del agua tiene efectos negativos en los recursos de los que dependen los ecosistemas y las personas, dos elementos esenciales para la productividad y la seguridad europeas. El informe titulado «Hacia un uso eficiente de los recursos hídricos en Europa» aboga por una gestión integral del agua, empezando por una mejor aplicación de la legislación actual.

Aunque la calidad de agua ha mejorado en los últimos años, los recursos hídricos están sobre-explotados en muchas zonas de Europa, lo que conlleva que haya escasez de agua. Esta escasez se ve reflejada directamente en las economías que dependen de la agricultura y de la industria. También afecta de forma indirecta, ya que el descenso del nivel de los lagos, los acuíferos, caudales de los ríos y la desaparición de humedales pueden tener efectos muy negativos en los sistemas naturales en los que se sustenta la productividad económica.

Además del creciente problema de escasez de agua, la calidad de las aguas dulces es también un problema. Contaminantes procedentes de diversas fuentes (véase Apartado 1.3) pueden ser detectados en concentraciones que afectan perjudicialmente a los ecosistemas acuáticos, degradando el hábitat, resultando todo en la pérdida de biodiversidad del ecosistema y provocando enfermedades. La mala calidad del agua es una seria amenaza para la salud, especialmente donde el saneamiento es inadecuado o el acceso al agua potable es ineficiente [AEMA 2010a]. Por otro lado, aunque hay mucha gente que no cree en el “cambio climático”, es evidente que cada vez más, gran parte de Europa se enfrentará a una menor disponibilidad de agua durante los meses de

verano, mientras que la sequía irá en aumento, sobre todo en las zonas más al sur [AEMA 2010b]. En la Unión Europea, una cuarta parte del agua que proviene del medio natural se destina al sector agrícola, aunque este porcentaje es mucho mayor en la Europa meridional, donde puede alcanzar el 80%. Es muy importante comprender qué es el uso eficiente de los recursos y cómo se puede contribuir a una gestión sostenible de los mismos. Una perspectiva del ciclo de vida aplicada a los recursos naturales, en general, permite abordar varios problemas ambientales relacionados con la producción y el consumo, y vincula el uso de recursos con la generación de residuos (Figura 1.1). Aunque tanto el uso de recursos como la generación de residuos tienen impactos ambientales diferenciados, ambas cuestiones comparten muchas fuerzas motrices, principalmente en lo relacionado con cómo y dónde producimos y consumimos los bienes, y con cómo utilizamos el capital natural para sustentar el desarrollo económico y las pautas de consumo.



**Figura 1.1.** Cadena del ciclo de vida: extracción – producción – consumo – residuos. Fuente: AEMA, CTE sobre Consumo y Producción Sostenibles.

La pretensión de Europa es desacoplar el crecimiento económico de la degradación ambiental, como se describe en un informe de las Naciones Unidas para el medioambiente [UNEP, 2011a]

La gestión de los recursos hídricos difiere de la gestión de otros recursos debido a las características exclusivas del agua como recurso: el agua se desplaza a través del ciclo hidrológico, depende de influencias climáticas y su disponibilidad varía en el tiempo y el espacio. También conecta diferentes regiones y otros medios ambientales. El agua es la base de muchos servicios eco-sistémicos, como el transporte, el suministro de energía o la limpieza, pero también puede transferir impactos ambientales de un medio a otro o de una región a otra. Esto plantea la necesidad explícita de integración y cooperación transfronteriza.

La demanda humana de agua está en competencia directa con el agua necesaria para mantener las funciones ecológicas. En muchos sitios de Europa el agua utilizada para la agricultura, la industria, el suministro público de agua y el turismo provoca una considerable presión sobre los recursos hídricos, y la demanda a menudo supera la disponibilidad local de agua, una situación que es probable que se agrave más debido a los impactos del cambio climático.

Tanto los recursos hídricos como la demanda de agua por parte de los diferentes sectores económicos se distribuyen de forma irregular en toda Europa. Incluso si el agua abunda a escala nacional, es posible que escasee en cuencas hidrográficas específicas durante diferentes períodos de tiempo o estaciones. Las cuencas hidrográficas de la región mediterránea en particular, pero también ocasionalmente algunas de las cuencas de las regiones septentrionales, sufren sobre-explotación.

En el pasado, la gestión de agua en Europa se ha centrado principalmente en aumentar el suministro perforando nuevos pozos, construyendo presas y embalses, e invirtiendo en desalación y en estructuras a gran escala de trasvase de agua. El creciente número de problemas relacionados con la escasez de agua y la sequía apuntan claramente a la necesidad de adoptar un enfoque de gestión del agua más sostenible. Además, existe la necesidad particular de invertir en una gestión de la demanda que aumente la eficiencia en el uso del agua. Por ejemplo, existe un gran potencial aún no explotado en lo relativo a contadores de agua y reutilización de aguas residuales [EEA, 2009.]. A nivel internacional, la reutilización de aguas residuales en regiones con estrés hídrico ha demostrado ser una fuente de agua a prueba de sequía y una de las soluciones más eficaces frente a la escasez de agua [AEMA, 2010c]. En Europa, las aguas residuales se reutilizan sobre todo en la Europa meridional. Si la calidad del agua se controlara de forma minuciosa, los beneficios pueden ser considerables, incluidas una mayor

disponibilidad de agua, una reducción de los vertidos de nutrientes y una reducción de los costes de fabricación para la industria.

En este contexto, esta tesis se centra en el tratamiento de agua residual que pueda permitir su reutilización basándose en tratamientos avanzados como aplicación para conseguir los límites requeridos para este fin. Se focaliza principalmente en el problema actual de los contaminantes emergentes, como se comentará más adelante.

### **1.2. Directiva Marco del Agua (DMA)**

La Directiva Marco del Agua (DMA) permite integrar estrictas normas ambientales sobre el uso y la calidad del agua en otras políticas. Un primer vistazo a los planes de gestión de las cuencas hidrográficas, creados y anunciados por los Estados miembros durante la primera ronda de aplicación de la DMA, indicó que un importante número de masas de agua corren un alto riesgo de no lograr la calificación de buen estado ecológico para el año 2015 [Directiva 2000/60/CE].

El reto general que la DMA, puede ayudar a abordar, si se aplica en su totalidad, a garantizar la disponibilidad sostenible de agua de buena calidad, así como llegar a acuerdos entre los diferentes usos en competencia, como el uso doméstico, industrial, agrícola y ambiental. Desde su entrada en vigor, el 22 de diciembre de 2000, queda derogada la legislación mostrada en la Tabla 1.1.

Desde la implantación de la DMA hasta la actualidad, se han realizado diferentes modificaciones y se han abordado los diferentes problemas que se han ido encontrando. La aparición de trazas de fármacos, plaguicidas y otras sustancias contaminantes que se empezaron a detectar en aguas residuales, ríos y otras corrientes superficiales a principios del siglo XX, puso en alerta a los diferentes organismos dedicados a la protección de la salud pública y medioambiental, tales como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección del Medioambiente (EPA) o la Comisión Europea, promoviendo la entrada de nueva legislación cada vez más restrictiva.

Las sustancias conocidas como prioritarias son las que se encuentran sometidas a un control, reguladas bajo una legislación cada vez más estricta. Dentro de la DMA en el anexo V, apartado 1.4.3 y el apartado 1 de la directiva de sustancias prioritarias, 2455/2001/CE, se establecieron una serie de normas de calidad ambiental con respecto a las sustancias prioritarias. Se fijaron los límites de concentración en las aguas

superficiales de 33 sustancias químicas y 11 sustancias se encontraban sometidas a revisión. Dicha lista se va renovando y cada 4 años es revisada y ampliada, pero no es hasta 2008 cuando entró en vigor por la Directiva 2008/105/CE. Los llamados contaminantes emergentes (contaminantes de reciente y creciente preocupación que no han sido regulados y que suelen tener elevada actividad biológica a muy baja concentración), son compuestos que se vierten en el agua continuamente.

**Tabla 1.1.** Legislación derogada desde que entró en vigor la DMA.

<b>Directiva</b>	<b>Temática</b>
<b>Transcurridos 7 años desde la entrada en vigor de la DMA</b>	
75/440/CE (16 de junio de 1975)	Relativa a la calidad requerida para las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable en los Estados miembros
77/795/CEE (12 de diciembre de 1977)	Por la cual se establece un procedimiento común de intercambio de informaciones relativo a la calidad de las aguas continentales superficiales en la Comunidad
79/869/CEE (9 de octubre de 1979)	Relativa a los métodos de medida y a la frecuencia de los muestreos y del análisis de las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable en los Estados miembros.
<b>Transcurridos 13 años desde la entrada en vigor de la DMA</b>	
76/464/CEE (4 de mayo de 1976)	Relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad
78/659/CEE (18 de julio de 1978)	Relativa a la calidad de las aguas continentales que requieren protección o mejora para ser aptas para la vida de los peces.
79/923/CEE (30 de octubre de 1979)	Relativa a la calidad exigida a las aguas para la cría de moluscos
80/68/CEE (17 de diciembre de 1979)	Relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas

Actualmente, la Directiva 2013/39/UE es la que regula las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas. Esta directiva modifica la DMA (Directiva Marco del Agua 2000/60/CE) y la EQSD (siglas inglesas; Environmental Quality Standards Directive) en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y amplía la lista hasta 45 sustancias prioritarias, de las cuales 21 son identificadas como peligrosas y se muestran en la Tabla 1.2. En esta Directiva se llegó a la conclusión de

que procedía modificar la lista de sustancias prioritarias mediante la identificación de nuevas sustancias para acciones prioritarias a escala de la Unión, así como el establecimiento de normativa de calidad ambiental (NCA) para dichas sustancias identificadas recientemente. Además de una exhaustiva revisión de las NCA para algunas sustancias existentes en función del progreso científico, y el establecimiento de NCA de la biota para algunas sustancias prioritarias existentes y las sustancias identificadas recientemente. Estas NCA deberán tenerse en cuenta por vez primera en los planes hidrológicos para el período 2015 a 2021. Además deberán tenerse en cuenta en la elaboración de programas de seguimiento suplementarios y en programas preliminares de medidas que deben presentarse antes de que finalice 2018. Con objeto de lograr el buen estado químico de las aguas superficiales, deben cumplirse las NCA revisadas para sustancias prioritarias existentes antes de que finalice 2021, y las NCA para sustancias prioritarias identificadas recientemente antes de que finalice 2027, sin perjuicio del artículo 4, apartados 4 a 9, de la DMA, que, entre otras, incluye disposiciones dirigidas a ampliar el plazo previsto para lograr el buen estado químico de las aguas superficiales o alcanzar objetivos medioambientales menos estrictos para determinadas masas de agua, por existir un coste desproporcionado o una necesidad socioeconómica, siempre que no se produzca un mayor deterioro del estado de las masas de agua afectadas [Directiva 2013/39/UE del 12 de agosto <https://www.boe.es/doue/2013/226/L00001-00017.pdf>].

Con esta nueva Directiva Europea aprobada en el mes de agosto de 2013 nos encontramos en un punto en la que se requiere capacidad de monitorización y detección de tales sustancias y un salto tecnológico en el tratamiento de aguas. Se pone de manifiesto que ya no es suficiente tratar las aguas con las tecnologías convencionales, necesitamos dar un paso más y trabajar en el desarrollo de tecnologías emergentes como la oxidación avanzada.

**Tabla 1.2.** Lista actual de sustancias prioritarias recogida en el Anexo X de la Directiva 2013/39/UE.

Número	Nº CAS <sup>(i)</sup>	Nº UE <sup>(ii)</sup>	Nombre de la sustancia prioritaria <sup>(iii)</sup>	Identificada como sustancia peligrosa prioritaria
(1)	15972-60-8	240-110-8	Alacloro	
(2)	120-12-7	204-371-1	Antraceno	X
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atracina	
(4)	71-43-2	200-753-7	Benceno	

Número	Nº CAS <sup>(i)</sup>	Nº UE <sup>(ii)</sup>	Nombre de la sustancia prioritaria <sup>(iii)</sup>	Identificada como sustancia peligrosa prioritaria
(5)	No aplicable	No aplicable	Difeniléteres bromados	X <sup>(iv)</sup>
(6)	7440-43-9	231-152-8	Cadmio y sus compuestos	X
(7)	85535-84-8	287-476-5	Cloroalcanos, C <sub>10-13</sub>	X
(8)	470-90-6	207-432-0	Clorfenvinfós	
(9)	2921-88-2	220-864-4	Clorpirifós (Clorpirifós-etilo)	
(10)	107-06-2	203-458-1	1,2-Dicloroetano	
(11)	75-09-2	200-838-9	Diclorometano	
(12)	117-81-7	204-211-0	Ftalato de di(2-etilhexilo) (DEHP)	
(13)	330-54-1	206-354-4	Diurón	
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfán	X
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluoranteno	
(16)	118-74-1	204-273-9	Hexaclorobenceno	X
(17)	87-68-3	201-765-5	Hexaclorobutadieno	X
(18)	608-73-1	210-158-9	Hexaclorociclohexano	X
(19)	34123-59-6	251-835-4	Isoproturón	
(20)	7439-92-1	231-100-4	Plomo y sus compuestos	
(21)	7439-97-6	231-106-7	Mercurio y sus compuestos	X
(22)	91-20-3	202-049-5	Naftaleno	
(23)	7440-02-0	231-111-4	Níquel y sus compuestos	
(24)	25154-52-3	246-672-0	Nonilfenoles	X
	104-40-5	203-199-4	(4-nonylphenol)	X
(25)	1806-26-4	217-302-5	Octilfenoles	
	140-66-9	No aplicable	(4-(1,1',3,3'-tetramethylbutyl)-phenol)	
(26)	608-93-5	210-172-5	Pentaclorobenceno	X
(27)	87-86-5	201-778-6	Pentaclorofeno	
(28)	No aplicable	No aplicable	Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)	X
	50-32-8	200-028-5	(Benzo(a)pyrene)	X
	205-99-2	205-911-9	(Benzo(b)fluoranthene)	X
	191-24-2	205-883-8	(Benzo(g,h,i)perylene)	X
	207-08-9	205-916-6	(Benzo(k)fluoranthene)	X
	193-39-5	205-893-2	(Indeno(1,2,3-cd)pyrene)	X
(29)	122-34-9	204-535-2	Simacina	
(30)	No aplicable	No aplicable	Compuestos de tributilestaño	X
	36643-28-4	No aplicable	(Tributyltin-cation)	X
(31)	12002-48-1	234-413-4	Triclorobencenos	
(32)	67-66-3	200-663-8	Triclorometano (cloroformo)	
(33)	1582-09-8	216-428-8	Trifluralina	

Número	Nº CAS <sup>(i)</sup>	Nº UE <sup>(ii)</sup>	Nombre de la sustancia prioritaria <sup>(iii)</sup>	Identificada como sustancia peligrosa prioritaria
(34)	115-32-2	204-082-0	Dicofol	X
(35)	1763-23-1	217-179-8	Ácido perfluoro-octano-sulfónico y sus derivados (PFOS)	X
(36)	124495-18-7	No aplicable	Quinoxifeno	X
(37)	No aplicable	No aplicable	Dioxinas y compuestos similares	X <sup>(v)</sup>
(38)	74070-46-5	277-704-1	Aclonifeno	
(39)	42576-02-3	255-894-7	Bifenox	
(40)	28159-98-0	248-872-3	Cibutrina	
(41)	52315-07-8	257-842-9	Cipermetrina <sup>(vi)</sup>	
(42)	62-73-7	200-547-7	Diclorvós	
(43)	No aplicable	No aplicable	Hexabromociclododecanos (HBCDD)	X <sup>(vii)</sup>
(44)	76-44-8/ 1024-57-3	200-962-3/ 213-831-0	Heptacloro y epóxido de heptacloro	X
(45)	886-50-0	212-950-5	Terbutrina	X

(i) CAS: Servicio de resúmenes químicos (Chemical Abstracts Service)

(ii) Número UE: Número de registro del Catálogo Europeo de Sustancias Químicas Comercializadas (EINECS) o de la Lista Europea de Sustancias Químicas Notificadas (ELINCS).

(iii) Cuando se hayan seleccionado grupos de sustancias, a menos que estén explícitamente señalados, determinados representantes típicos se definen en el contexto de la fijación de normas de calidad ambiental.

(iv) Solo los compuestos tetra, penta, hexa y heptabromodifeniléter (números CAS 40088-47-9, 32534-81-9, 36483-60-0, 68928-80-3, respectivamente).

(v) Se refiere a los siguientes compuestos: siete dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD): 2,3,7,8-T4CDD (CAS 1746-01-6), 1,2,3,7,8-P5CDD (CAS 40321-76-4), 1,2,3,4,7,8-H6CDD (CAS 39227-28-6), 1,2,3,6,7,8-H6CDD (CAS 57653-85-7), 1,2,3,7,8,9-H6CDD (CAS 19408-74-3), 1,2,3,4,6,7,8-H7CDD (CAS 35822-46-9), 1,2,3,4,6,7,8,9-O8CDD (CAS 3268-87-9), diez dibenzofuranos policlorados (PCDF): 2,3,7,8-T4CDF (CAS 51207-31-9), 1,2,3,7,8-P5CDF (CAS 57117-41-6), 2,3,4,7,8-P5CDF (CAS 57117-31-4), 1,2,3,4,7,8-H6CDF (CAS 70648-26-9), 1,2,3,6,7,8-H6CDF (CAS 57117-44-9), 1,2,3,7,8,9-H6CDF (CAS 72918-21-9), 2,3,4,6,7,8-H6CDF (CAS 60851-34-5), 1,2,3,4,6,7,8-H7CDF (CAS 67562-39-4), 1,2,3,4,7,8,9-H7CDF (CAS 55673-89-7), 1,2,3,4,6,7,8,9-O8CDF (CAS 39001-02-0), doce policlorobifenilos similares a las dioxinas (PCB-DL): 3,3',4,4'-T4CB (PCB 77, CAS 32598-13-3), 3,3',4',5'-T4CB (PCB 81, CAS 70362-50-4), 2,3,3',4,4'-P5CB (PCB 105, CAS 32598-14-4), 2,3,4,4',5'-P5CB (PCB 114, CAS 74472-37-0), 2,3',4,4',5'-P5CB (PCB 118, CAS 31508-00-6), 2,3',4,4',5'-P5CB (PCB 123, CAS 65510-44-3), 3,3',4,4',5'-P5CB (PCB 126, CAS 57465-28-8), 2,3,3',4,4',5'-H6CB (PCB 156, CAS 38380-08-4), 2,3,3',4,4',5'-H6CB (PCB 157, CAS 69782-90-7), 2,3',4,4',5,5'-H6CB (PCB 167, CAS 52663-72-6), 3,3',4,4',5,5'-H6CB (PCB 169, CAS 32774-16-6), 2,3,3',4,4',5,5'-H7CB (PCB 189, CAS 39635-31-9)

(vi) CAS 52315-07-8 se refiere a una mezcla isómera de cipermetrina,  $\alpha$ -cipermetrina (CAS 67375-30-8),  $\beta$ -cipermetrina (CAS 65731-84-2),  $\theta$ -cipermetrina (CAS 71697-59-1) y  $\zeta$ -cipermetrina (52315-07-8).

(vii) Se refiere a las sustancias 1,3,5,7,9,11-hexabromociclododecano (CAS 25637-99-4), 1,2,5,6,9,10-hexabromociclododecano (CAS 3194-55-6),  $\alpha$ -hexabromociclododecano (CAS 134237-50-6),  $\beta$ -hexabromociclododecano (CAS 134237-51-7) y  $\gamma$ -hexabromociclo-dodecano (CAS 134237-52-8).

Por otro lado, la legislación vigente Europea relativa a la calidad, control de emisiones, prevención de la contaminación para las aguas superficiales y para las aguas subterráneas se muestra en la Tabla 1.3.

**Tabla 1.3.** Legislación vigente Europea para las aguas superficiales y subterráneas.

<b>Directiva</b>	<b>Temática</b>
<b>Legislación relativa al control de calidad</b>	
76/160/CE (8 de diciembre de 1975)	Relativa a la calidad de las aguas de baño.
98/83/CE (3 de noviembre de 1998)	Relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano.
2006/7/CE (15 de febrero de 2006)	Relativa a la gestión de la calidad de las aguas de baño y por la que se deroga la Directiva 76/160/CEE (será derogada el 31/12/2014).
2006/44/CE (6 de septiembre de 2006)	Relativa a la calidad de las aguas continentales que requieren protección o mejora para ser aptas para la vida de los peces (versión codificada de la derogada 78/659/CEE).
Decisión de la Comisión de 30 de octubre de 2008	Por la que se fijan, de conformidad con la Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, los valores de las clasificaciones de los sistemas de seguimiento de los Estados miembros a raíz del ejercicio de intercalibración.
2008/105/CE (16 diciembre de 2008)	Relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.
2009/90/CE (31 de julio de 2009)	Por la que se establecen, de conformidad con la Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, las especificaciones técnicas del análisis químico y el seguimiento del estado de las aguas.
<b>Legislación relativa al control de emisiones</b>	
82/176/CEE (22 de marzo de 1982)	Relativa a los valores límite y a los objetivos de calidad para los vertidos de mercurio del sector de la electrólisis de los cloruros alcalinos.
83/513/CEE (26 de septiembre de 1983)	Relativa a los valores límite y a los objetivos de calidad para los vertidos de cadmio.
84/156/CEE (8 de marzo de 1984)	Relativa a los valores límites y a los objetivos de calidad para los vertidos de mercurio de los sectores distintos de la electrólisis de los cloruros alcalinos.
84/491/CEE (9 de octubre de 1984)	Relativa a los valores límite y a los objetivos de calidad para los vertidos de hexaclorociclohexano.
86/280/CEE (12 de junio de 1986)	Relativa a los valores límite y a los objetivos de calidad para los residuos de determinadas sustancias peligrosas comprendidas en la lista I del Anexo de la Directiva 76/464/CEE.
88/347/CEE (16 de junio de 1988)	Por la que se modifica el Anexo II de la Directiva 86/280/CEE relativa a los valores límite y los objetivos de calidad para los residuos de determinadas sustancias peligrosas comprendidas en la lista I del Anexo de la Directiva

<b>Directiva</b>	<b>Temática</b>
90/415/CEE (27 de julio de 1990)	76/464/CEE. Por la que se modifica el Anexo II de la Directiva 87/280/CEE relativa a los valores límite y los objetivos de calidad para los residuos de determinadas sustancias peligrosas comprendidas en la lista I del Anexo de la Directiva 76/464/CEE.
2006/11/CE (15 de febrero de 2006)	Relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad (versión codificada de la derogada 76/464/CEE).

---

#### **Legislación relativa a la prevención de la contaminación**

---

2005/646/CE (17 de agosto de 2005)	Relativa a la creación de un registro de puntos para constituir la red de intercalibración de conformidad con la Directiva 2000/60/CE.
91/271/CEE (21 de mayo de 1991)	Sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas modificada por directiva 98/15/CE.
91/676/CEE (2 de diciembre de 1991)	Relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura.
96/61/CE (24 de septiembre de 1996)	Relativa a la prevención y control integrados de la contaminación.
2000/60/CE (22 de diciembre de 2000)	Directiva por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas ("Directiva Marco de Aguas").
2455/2001/CE (20 de noviembre de 2001)	Por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.
2008/32/CE (11 de marzo de 2008)	Modifica la Directiva 2000/60/CE, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, por lo que se refiere a las competencias de ejecución atribuidas a la Comisión.
2013/39/CE	Modifica la Directiva 2000/60/CE y la directiva 2008/32/CE, ampliando la lista de contaminantes prioritarios, así como una extensa revisión de las NCA.

---

#### **Legislación relativa a las aguas subterráneas**

---

80/68/CEE (17 de diciembre de 1979)	Relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas.
2006/118/CE (12 de diciembre de 2006)	Relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro.

---

Una de las medidas complementarias de la DMA, está relacionada con la reutilización de aguas residuales y la Directiva 91/271/CEE estableció las medidas para garantizar que las aguas residuales urbanas reciban un tratamiento adecuado antes de su vertido. Centrándonos más en la legislación Española con respecto a la reutilización de aguas residuales tratadas, el Real Decreto 1620/2007 aprobado el 7 de diciembre de 2007 es fundamental. Este RD establece unos objetivos principalmente remarcando unas condiciones básicas para la reutilización de aguas residuales depuradas y los criterios

de calidad exigidos según el destino del agua tratada, ya sea para uso agrícola, industrial, urbano, recreativo o ambiental.

Con respecto a las sustancias prioritarias la legislación española con el Real Decreto 60/2011, de 21 de enero, recoge las NCA de las sustancias preferentes, seleccionadas por presentar un riesgo significativo para las aguas superficiales españolas debido a su especial toxicidad, persistencia y bioacumulación o por la importancia de su presencia en el medio acuático. De esta forma, se consolidan las disposiciones contenidas en el Real Decreto 995/2000, de 2 de junio, por el que se fijan objetivos de calidad para determinadas sustancias contaminantes; y las secciones B y C del anexo I, y anexo II del Real Decreto 258/1989, de 10 de marzo, por el que se establece la normativa general sobre vertidos de sustancias peligrosas desde tierra al mar. Finalmente, este real decreto incorpora al derecho español el apartado 1.2.6 del anexo V de la DMA del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000. Pero en ésta sólo se reflejan 33 sustancias prioritarias, ya que es anterior a la Directiva Europea 2013/39/UE.

### **1.3. Presencia de micro-contaminantes en diferentes fuentes de agua**

El término micro-contaminante es una forma de englobar todos los contaminantes que podemos encontrar en las aguas en concentraciones de  $\mu\text{g/L}$  o menor, ya sean contaminantes emergentes o prioritarios, y estén o no regulados. Aunque la legislación cada vez es más restrictiva, fuera de ella quedan la mayoría de los compuestos tóxicos. Estos son conocidos como “contaminantes emergentes” y pueden provenir de diferentes fuentes. Muchos de ellos aparecen de la producción en masa de materiales y/o productos básicos para el uso humano [Luo, 2014]. En la Tabla 1.4 se muestra las principales fuentes de donde provienen.

La detección de micro-contaminantes en el medio ambiente acuático data de los años setenta y los primeros trabajos encontrados son por parte de Tabak y Brunch 1970, Norpoth et al. 1973, y Garrison et al. 1976, así como un informe de la presencia de productos farmacéuticos en los efluentes de EDAR en 1977 [Hignite, 1977] y los años ochenta por Fielding et al. 1981 y Richardson et al. 1985. De ahí en adelante, numerosos estudios han confirmado la existencia de micro-contaminantes en aguas, sedimentos, suelos y fangos. Durante los últimos 30 años, la química analítica ambiental y por consiguiente la legislación se ha centrado en los "contaminantes convencionales" (CC), principalmente plaguicidas, productos químicos industriales, metales pesados, etc. Aunque estos contaminantes representan una gran amenaza para el medio ambiente

cuando son liberados, sólo representan un pequeño porcentaje de los productos químicos que se puede llegar a detectar hoy en día en el medio ambiente [Daughton, 1999; Agüera, 2013; Luo, 2014].

**Tabla 1.4.** Fuentes de micro-contaminantes en el medioambiente.

<b>Categoría</b>	<b>Sub-categoría</b>	<b>Fuentes</b>
Productos farmacéuticos	Anti-convulsionantes, anti-bióticos, $\beta$ -bloqueantes, estimulantes, reguladores lipídicos, etc.	Agua residual doméstica (excreciones), efluentes de hospitales, escorrentías de desechos animales y acuicultura.
Productos de higiene personal	Fragancias, desinfectantes, filtros solares, repelente de insectos	Agua residual doméstica (de bañarse, afeitarse, etc), agua residual doméstica (excreciones), escorrentías de desechos animales y acuicultura.
Hormonas	Estrógenos	Agua residual doméstica (excreciones), escorrentías de desechos animales y acuicultura.
Productos químicos	Retardantes de llama, sustancias plastificadoras.	Agua residual doméstica (por el lavado de materiales)
Plaguicidas	Insecticidas, herbicidas y fungicidas	Agua residual doméstica (por limpieza inadecuada, escorrentías de jardines, césped y carreteras, así como de la actividad agrícola)
Agentes tensio-activos (Surfactantes)	Agentes tensio-activos no iónicos	Agua residual doméstica (de bañarse, lavandería, productos de limpieza, etc) Agua residual industrial (de las descargas de las limpiezas)

En este apartado se pone en evidencia la presencia de micro-contaminantes en el medio acuático en diferentes recursos como aguas residuales, aguas superficiales, aguas subterráneas y en agua potable. De todos los medios acuáticos, los influentes y en especial, los efluentes de las EDAR son revisados de una forma más exhaustiva. Diferentes estudios realizados en Austria, China, Francia, Alemania, Grecia, Italia, Corea, España, Suecia, Suiza, Balcanes Occidentales, Reino Unido, Canadá, EE.UU, etc demuestran que la presencia de los mismos está siendo un problema grave y la concentración detectada cada vez es más elevada. Los micro-contaminantes se suelen dividir en seis categorías, productos farmacéuticos, productos de higiene personal, hormonas, agentes tensio-activos (también conocidos como surfactantes), productos químicos y plaguicidas. Los productos farmacéuticos, como por ejemplo carbamacepina, diclofenaco, ibuprofeno, gemfibrocil, atenolol, propranolol, eritromicina, ciprofloxacino, ofloxacino, sulfametoxazol y amoxicilina son los que se encuentran con mayor frecuencia en el medioambiente acuático.

Gracias al desarrollo de técnicas de análisis avanzado como cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS y GC-MS/MS), cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (LC-MS, LC-TOF/MS, LC-MS/MS) que poseen una elevada resolución, se pueden detectar estas nuevas sustancias orgánicas y sus metabolitos en muestras ambientales y en masas extremadamente bajas de pg [Petrovic, 2006; Hogenboom, 2009; Gómez, 2009; Robles-Molina ; 2010; Pietrogrande, 2007]. En los siguientes apartados se realiza una revisión hecha sobre un total de 66 artículos desde 2001 con la intención de tener una visión general, aunque no necesariamente exhaustiva, del problema en los diferentes recursos hídricos.

### **1.3.1. Presencia de micro-contaminantes en agua superficial**

La descarga de los efluentes de EDAR en las aguas superficiales se considera como una de las causas principales de la presencia de micro-contaminantes en las aguas superficiales en comparación con otras fuentes [Kolpin, 2002; Kasprzyk-Hordern, 2009], así como de los efluentes de hospitales [Kümmerer, 2001; Verlicchi, 2010] y de las actividades agropecuarias [Shore, 2003]. Los efluentes de la EDAR son sometidos a diversos grados de atenuación natural, por ejemplo, dilución, adsorción sobre sólidos suspendidos y sedimentos, fotólisis directa o indirecta y biodegradación aeróbica [Pal, 2010], por ello en las aguas superficiales encontramos contaminantes en menor magnitud que los niveles encontrados en los efluentes de EDAR, industrias y hospitales [Gros, 2007]. A modo de ejemplo, Gómez et al. 2012 [Gómez, 2012] encontraron que la atenuación natural de los productos farmacéuticos es resultado de la dilución por los ríos o adsorción en sólidos. Por otra parte, el efecto de la dilución del agua de ríos puede verse afectada por las precipitaciones, ya que se ha observado un aumento constante de los niveles de micro-contaminantes durante periodos secos y una reducción marcada durante periodos húmedos. Aunque también nos encontramos estudios como el de Wang et al. 2011 [Wang, 2011] que indicó que los niveles encontrados de micro-contaminantes fueron menores en muestras recogidas durante la estación de verano que en invierno, lo que podría ser debido a i) biodegradación de los productos farmacéuticos a altas temperaturas y ii) una elevada dilución durante los veranos húmedos. Sin embargo, las precipitaciones no siempre reducen las concentraciones de micro-contaminantes. En algunos casos, las lluvias han sido identificadas como las que contribuyen a las emisiones de estos contaminantes en las aguas superficiales. Algunos estudios, demostraron que productos químicos (por ejemplo bisfenol-A y biocidas) utilizados en materiales de construcción (en pavimentos, fachadas, pinturas, etc) fueron capaces de filtrarse durante la precipitación y acumularse

a niveles notables para posteriormente terminar en aguas superficiales por arrastre de la lluvia [Jungnickel, 2008; Schoknecht, 2009; Singer, 2010]. La presencia de los plaguicidas en las aguas se debe principalmente a las infiltraciones a través de los cultivos y de los efluentes de las EDAR cercanas [Bermúdez-Couso, 2013].

La Tabla 1.5 muestra los micro-contaminantes más comúnmente encontrados en las aguas superficiales. Los analgésicos (ibuprofeno, acetaminofén y diclofenaco), hormonas, carbamacepina, sulfametoxazol y triclosán fueron los que con mayor frecuencia se encontraron en agua superficial. La mayor concentración de micro-contaminantes fue encontrada en Costa Rica y en China, la cual procedía de efluentes de hospitales y otras aguas con una alta contaminación [Spongberg, 2011]. Hay que destacar que ibuprofeno, keteprofeno, gemfibrocil y cafeína fueron detectados en niveles alarmantes, con concentraciones máximas de 36,8, 9,8, 17,0 y 1.121,4 µg/L, respectivamente. Cafeína fue también detectada a una relativa alta concentración en los EE.UU (248,8 ng/L) y Taiwán (1.813 ng/L). En general, los contaminantes emergentes en los cuerpos de aguas naturales son más frecuentes en las regiones con una mayor densidad de población debido al uso masivo de productos químicos por la población. Por ejemplo, las concentraciones de nonilfenol, bisfenol-A y triclosán en las aguas superficiales en la ciudad de Guangzhou (una de las ciudades más grandes de China) se encontraron en niveles bastante elevados de 33.231, 881 y 1.023 ng/L, respectivamente. En un estudio reciente de Esteban et al. 2014 las concentraciones más elevadas detectadas en los ríos Jarama y Manzanares de Madrid fueron también de nonilfenol (1.700 ng/L). También fue encontrado nonilfenol en concentraciones muy elevadas en un río griego, con un máximo de 2.704 ng/L. Las concentraciones máximas de nonilfenol en China, España y Grecia fueron muy superiores a las concentraciones esperadas sin causar efecto negativo, conocido como PNEC, siglas en inglés de concentración más baja de tóxico que no causa efecto negativo, mortalidad, alteraciones de la reproducción, cambios comportamentales, etc en la población estudiada. Además de los factores mencionados anteriormente, el envejecimiento de la población también se ha relacionado con los altos niveles de productos farmacéuticos presentes en las aguas superficiales [Al-Rifai, 2007].

**Tabla 1.5.** Presencia de micro-contaminantes más comunes en aguas superficiales.

<b>Micro-contaminantes</b>	<b>Concentración (ng/L)</b>	<b>Localización</b>	<b>Referencias relevantes</b>
Acetaminofén	14,7	Francia	Vulliet, 2011a
	71	Francia	Vulliet, 2011a

Micro-contaminantes	Concentración (ng/L)	Localización	Referencias relevantes
	24,7 - 65,2	Norte de América	Pal, 2010
	12 - 777	Europa	Pal, 2010
	4,1 - 73	Asia y Australia	Pal, 2010
	78.170	Serbia	Grujić, 2009
	4 - 73	Corea del Sur	Kim, 2007
	17,2	Indiana	Bernot, 2013
	5 - 127	Corea	Choi, 2008
	85	Japón	Komori, 2013
Ácido Acetilsalicílico	30 - 37	Rumania	Moldovan, 2006
Ácido Salicílico	130-371	Canadá	Verenitch, 2006
	70 - 121	Norte de américa	Pal, 2010
	0,3 - 302	Europa	Pal, 2010
	130 - 371	Canadá	Verenitch, 2006
Ácido Fenofíbrico	0,6	Francia	Vulliet, 2011a
Ácido Clorfíbrico	3,2 - 26,7	Norte de América	Pal, 2010
	1 - 14	Europa	Pal, 2010
	22 - 248	Asia y Australia	Pal, 2010
Ácido mefenámico	2 - 25	China	Zhao, 2009
	50 - 65	Reino Unido	Hilton, 2003
	30 - 326	Corea	Kim, 2009
	0,3 - 169	Reino Unido	Kaspizyk-Hoerden,2009
Amoxicilina	200	Australia	Watkinson, 2009
Atenolol	4,7	Francia	Vulliet, 2011a
	<100 - 690	Corea	Kim, 2009
Atracina	11	España	Köch, 2010
	314	Europa	Pal, 2010
Bezafibrate	3,4	Francia	Vulliet, 2011a
	16 - 363	Europa	Pal, 2010
	0,3 - 46	España	Fernández, 2010
	57,1	Italia	Calamari, 2003
	350	Alemania	Ternes, 2001
	330	Japón	Komori, 2013
Bisfenol-A	2,1 - 87	Canadá	Kleywegt, 2011
	55 - 162	Grecia	Stasinakis, 2012
	7,5 - 334	Corea	Kim, 2009
	6 - 68	Reino Unido	Kasprzyk-Hordern, 2009
	6 - 881	China	Peng, 2008
	192 - 215	Alemania	Regnery, 2010 Reinstorf, 2008

<b>Micro-contaminantes</b>	<b>Concentración (ng/L)</b>	<b>Localización</b>	<b>Referencias relevantes</b>
Carbamacepina	13,9	Francia	Vulliet, 2011a
	2,7 - 113,7	Norte de América	Pal, 2010
	9 - 157	Europa	Pal, 2010
	250 – 1.100	Alemania	Ternes, 2001
	25 - 34,7	Asia y Australia	Pal, 2010
	190	Austria	Zhang , 2008
	220	Finlandia	Zhang, 2008
	300	Francia	Zhang, 2008
	500	Alemania	Zhang, 2008
	20	Holanda	Zhang, 2008
	70	Suiza	Zhang, 2008
	100	Canadá	Zhang, 2008
	3 - 749	Canadá	Kleywegt, 2011
	1 - 82	Costa Rica	Spongberg, 2011
	31,6	Francia	Vulliet, 2011a
	102 – 1.194	Alemania	Reinstorf, 2008
	6.300	Alemania	Ternes, 2001
<4 - 595	Corea	Kim, 2009	
62	Japón	Komori, 2013	
Ciprofloxacino	14,4 – 9.660	---	Fatta-kassinós, 2011
	17 - 588	Italia	Minh, 2009
	<10	Francia	Feitosa-Felizzola, 2009
	370 – 9.660	Francia	Xu, 2007
	14,4 - 26,2	Italia	Zuccato, 2005
	23 – 13.000	Asia y Australia	Pal, 2010
	<20	Estados Unidos	Kolpin, 2002
	79,6 – 119,2	Portugal	Pena, 2007
Claritromicina	3 – 2.330	---	Fatta-Kassinós, 2011a
	18	China	Wu, 2014
	470	Japón	Komori, 2013
Codeína	17 - 123	Brasil	Nakada, 2007
Diclofenaco	11 – 82	Norte de América	Pal, 2010
	21 – 41	Europa	Pal, 2010
	1,1 - 68	Asia y Australia	Pal, 2010
	50	Austria	Zhang, 2008
	40	Finlandia	Zhang, 2008
	30	Francia	Zhang, 2008
	290	Alemania	Zhang, 2008

Micro-contaminantes	Concentración (ng/L)	Localización	Referencias relevantes
	100	Reino Unido	Zhang, 2008
	50	Canadá	Zhang, 2008
	250	Brasil	Zhang, 2008
	0 – 34	Norte de América	Pal, 2010
	14 – 44	Europa	Pal, 2010
	28 - 360	Asia y Australia	Pal, 2010
	14 - 266	Costa Rica	Spongberg, 2011
	Nd - 35	Francia	Vulliet, 2011a
	0,8 – 1.043	Grecia	Stasinakis, 2012
	0,5 - 261	Reino Unido	Kasprzyk-Hordern, 2009
	140	Japón	Komori, 2013
Eritromicina	296	China	Wu, 2014
Estriol	19	EE.UU	Kolpin, 2002
	16,8	España	Kuster, 2008
Estrona	27	EE.UU	Kolpin, 2002
	75	China	Zhao, 2009
	3,4 - 66	Japón	Isobe, 2003
	180	China	Yang, 2006
	112	EEUU	Kolpin, 2002
	38	Norte de América	Pal, 2010
	0,4 - 33	Europa	Pal, 2010
	3,6 - 34	Asia y Australia	Pal, 2010
	560	España	Céspedes, 2004
Etinil-estradiol	170	España	Montes, 2009
	11,6	España	López-Roldan, 2010
Galoxide	64 – 12.470	---	Brasuch, 2011
Gemfibrocil	5,4 - 16	Norte de América	Pal, 2010
	1,8 - 91	Asia y Australia	Pal, 2010
	41 – 17.036	Costa Rica	Spongberg, 2011
	1,9 – 35	Taiwán	Lin, 2011
	520	España	Camacho-Muñoz, 2010
	1,8 – 91	Corea del Sur	Kim, 2007
Ibuprofeno	2.700	España	Farré, 2001
	0 - 34	Norte de América	Pal, 2010
	14 - 44	Europa	Pal, 2010
	11,3	China	Wu, 2014
	28 - 360	Asia y Australia	Pal, 2010
	0,98 - 79	Canadá	Kleywegt, 2011

<b>Micro-contaminantes</b>	<b>Concentración (ng/L)</b>	<b>Localización</b>	<b>Referencias relevantes</b>
	1.417	China	Peng, 2008
	5 – 36.788	Costa Rica	Spongberg, 2011
	1 - 67	Grecia	Stasinakis, 2012
	15 - 414	Corea	Kim, 2009
	5 - 280	Taiwán	Lin, 2011
	0,3 - 100	Reino Unido	Kasprzyk-Hordern, 2009
	30 - 115	Rumanía	Moldovan, 2006
	78	Italia	Calamari, 2003
	77	Estado Unidos	Wang, 2011
	670	España	Camacho-Muñoz, 2010
	11 - 38	Corea del sur	Kim, 2007
Ketoprofeno	0,5 - 14	Europa	Pal, 2010
	0,4 - 79,6	Asia y Australia	Pal, 2010
	7- 9.808	Costa Rica	Spongberg, 2011
	22	Francia	Vulliet, 2011a
	0,4 – 39,5	Grecia	Stasinakis, 2012
	10 - 190	Taiwán	Lin, 2011
	0,5 - 14	Reino Unido	Kasprzyk-Hordern, 2009
	10 - 70	Suiza	Bendz, 2005
	63	Japón	Komori, 2013
Naproxeno	0 - 135,2	Norte de América	Pal, 2010
	100	España	Camacho-Muñoz, 2010
	6,32	Michigan	Ferguson, 2013
	11 - 181	Asia y Australia	Pal, 2010
	1 - 87	Canadá	Kleywegt, 2011
	328	China	Peng, 2008
	6,4	Francia	Vulliet, 2011a
	3 - 322	Grecia	Stasinakis, 2012
	0,3 - 149	Reino Unido	Kasprzyk-Hordern, 2009
	1 - 118	China	Zhao, 2009
	12,5	Indiana	Bernot, 2013
	240	Japón	Komori, 2013
Norfloxacino	120	Estado Unidos	Kolpin, 2002
	25	Portugal	Pena, 2007
	13 - 80	China	Gulkowaka, 2008
	9,4 – 12,3	China	Xu, 2007
Nonilfenol	36 – 33.231	China	Peng, 2008
	558 – 2.704	Grecia	Stasinakis, 2011

Micro-contaminantes	Concentración (ng/L)	Localización	Referencias relevantes
	115 - 336	Corea	Kim, 2009
Ofloxacino	8,1 - 634	Hong Kong	Minh, 2009
	55	París	Feitosa-Felizzola, 2009
	108	China	Xu, 2007
	33,1 - 306,1	Italia	Zuccato, 2005
Propranolol	12	Francia	Vulliet, 2011a
	20	Europa	Pal, 2010
	130	España	Camacho-Muñoz, 2010
Sulfametoxazol	1.075	Berlín	Heberer, 2002
	2.000	Australia	Watkinson, 2009
	300	Méjico	Brown, 2006
	193	China	Xu, 2007
	1 – 22	Luxemburgo	Paillet, 2009
	6,4 – 1.488	España	Díaz-Cruz, 2008
	47 - 96	India	Rao, RN 2008
	7 - 211	Norte de américa	Pal, 2010
	1,7 – 2.000	Asia y Australia	Pal, 2010
	150	EE.UU	Kolpin, 2002
	8 – 1.510	España	Camacho-Muñoz, 2010
	300	EE.UU	Brown, 2006
	402	Italia	Perret, 2006
	26	Michigan	Ferguson, 2013
78	Japón	Komori, 2013	
Testosterona	22	Francia	Vulliet, 2011a
	4,3 - 16	Norte de América	Pal 2010
Triclosán	0,1 – 2.300	---	Brasuch, 2011
	70,9	Indiana	Bernot, 2013
	0,4 - 25	Canadá	Kleywegt, 2011
	35 – 1.023	China	Peng, 2008
	11 - 263	Costa Rica	Spongberg, 2011
	124 - 220	Alemania	Regnery, 2010; Reinstorf, 2008
	3 - 39	Grecia	Stasinakis, 2011
5 - 95	Reino Unido	Kasprzyk-Hordern, 2009	
Trimetoprima	150	Australia	Watkinson, 2009
	30 - 40	Alemania	Wiegel S, 2004
	31	Francia	Tamtam F, 2008
	87	India	Rao RN, 2008
	4,4	Indiana	Bernot, 2013

Micro-contaminantes	Concentración (ng/L)	Localización	Referencias relevantes
	2 - 212	Norte de América	Pal 2010
	0 - 78,2	Europa	Pal 2010
	4 - 150	Asia y Australia	Pal 2010
	150	EE.UU	Kolpin, 2002
	25	Serbia	Grujić, 2009
	< 13 – 21,8	China	Gulkowska, 2007
Tonalide	52 – 6.780	---	Brasuch, 2011
	5 – 273	Alemania	Regnery, 2010; Reinstorf, 2008
17- $\alpha$ -Estradiol	30	EE.UU	Kolpin, 2002
	25	Norte de América	Pal, 2010
	9.300	España	Camacho-Muñoz, 2010
17- $\beta$ -Estradiol	2 – 60	Italia	Lagana, 2004
	0 – 45	Norte de América	Pal, 2010
	0,1 – 36	Europa	Pal, 2010
	10.700	España	Camacho-Muñoz, 2010
17- $\alpha$ -Ethinil-estradiol	73	EE.UU	Kolpin, 2002
	2 – 46,7	Norte de América	Pal, 2010

### 1.3.2. Presencia de micro-contaminantes en agua subterránea

En comparación con las aguas superficiales, en las aguas subterráneas se encuentran menos micro-contaminantes [Loos, 2010; Vulliet, 2011]. Por lo que, en la presencia de micro-contaminantes en las aguas subterráneas se ha puesto menos énfasis. Se encuentran estudios muy específicos de caracterización de aguas subterráneas sólo a nivel regional (principalmente en algunas partes de Europa y América del Norte). La contaminación de las aguas subterráneas es debida principalmente a los lixiviados de vertederos, a la interacción del agua subterránea y superficial, a infiltraciones de actividades agrícolas o filtraciones de tanques sépticos y sistemas de alcantarillado. Las concentraciones que se pueden llegar a encontrar debida a las fugas de los lixiviados de vertederos y fosas sépticas cubren un rango desde  $10^{-10}$  a  $10^4$  ng/L [Lapworth, 2012]. La vía principal de contaminación de las aguas subterráneas por parte de algunos micro-contaminantes (por ejemplo plaguicidas) es el suelo [González-Rodríguez, 2011]. Generalmente los procesos que regulan el flujo y transporte de las aguas subterráneas (dilución, adsorción en materiales del acuífero, degradación y tiempo de transporte) pueden disminuir las concentraciones de los micro-contaminantes desde la fuente original (lixiviados de vertedero, fugas en fosas sépticas, etc) [Teijon, 2010]. Por ello, las propiedades físico-químicas de los micro-contaminantes son muy importantes a tener en

cuenta en la transferencia de los compuestos a las aguas subterráneas. Por ejemplo el coeficiente de partición octanol/agua ( $K_{OW}$ ) indica la movilidad del contaminante en el subsuelo, compuestos con un  $K_{OW}$  menor de 1,5 (por ejemplo Trimetoprima y tris(2-carboxietil)fosfina, TCEP) tienden a permanecer en la fase disuelta (más movilidad) y es mucho más probable su presencia en el agua subterránea [Dougherty, 2010; Karnjanapiboonwong, 2011].

En la Tabla 1.6 se muestra que la mayoría de los compuestos que han sido detectados en el agua subterránea están en concentraciones menores de 500 ng/L. Y en casos concretos como carbamacepina, diclofenaco, sulfametoxazol, keteprofeno, nonilfenol y bisfenol-A, se encontraron concentraciones mayores de 1µg/L, además de ser los que se detectaron con mayor frecuencia tanto en aguas superficiales como en efluentes de EDAR, lo que evidencia cierta correlación de la presencia de micro-contaminantes en diferentes sistemas acuáticos.

**Tabla 1.6.** Presencia de algunos micro-contaminantes más comunes en las aguas subterráneas en diferentes países.

Micro-Contaminantes	Concentración (ng/L)	Localización	Referencia
Acetaminofén	1,83	California	Fram, 2011
	0,29	California	Fram, 2011
	10,3	Francia	Vulliet, 2011a
Ácido acetilsalicílico	6,5	Francia	Vulliet, 2011a
Ácido fenofíbrico	0,4	Francia	Vulliet, 2011a
Atenolol	5,5	Francia	Vulliet, 2011a
	18 - 106	España	Postigo, 2010 Teijon, 2010
Bezafibrate	190		Ternes, 2001
	112 - 230	Alemania	Maeng, 2010 Müller, 2012 Stepien, 2013
Bisfenol-A	79 - 2.299	Europa	Loos, 2010
	2.550	Estados Unidos	Barnes, 2008; Fram, 2011 Karnjanaoiboonwong, 2011
	1.000	Alemania	Osenbrück, 2007
	930	Austria	Hohenblum, 2004
	17- 56	Italia	Kang, 2006
	3,5 -59,8	Malasia	Santhi, 2012
Cafeína	13 - 189	Europa	Loos, 2010
	4 - 505	España	Postigo, 2010 Teijon, 2010

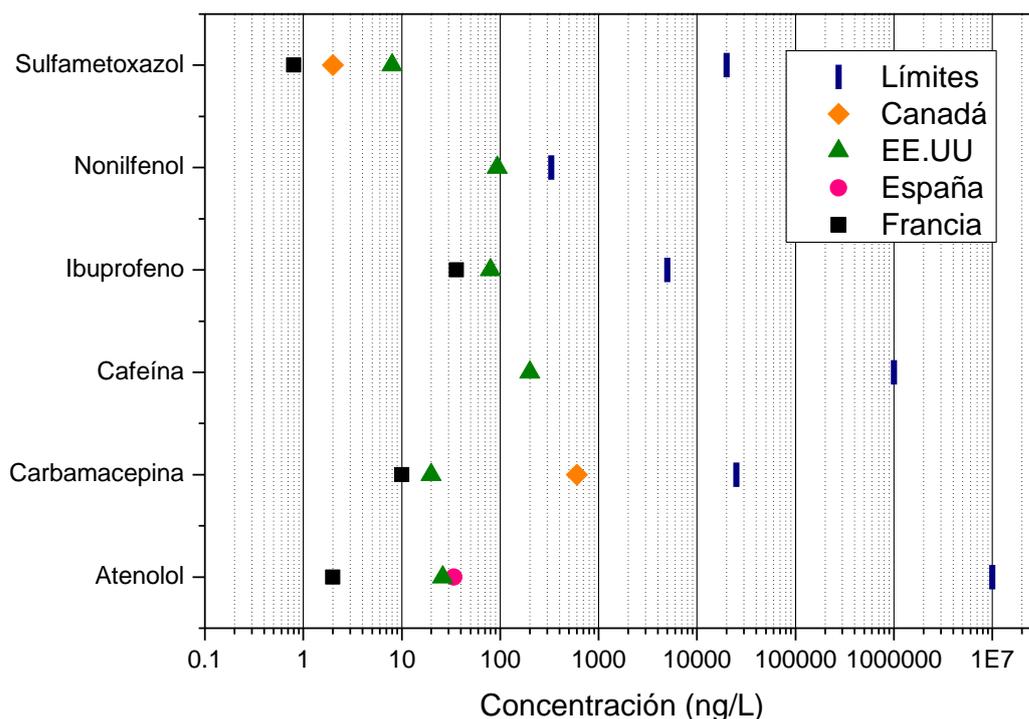
Micro-Contaminantes	Concentración (ng/L)	Localización	Referencia
	130 - 290	Estados Unidos	Barnes, 2008; Fram,2011 Karnjanaoiboonwong, 2011
	0,29	California	Fram, 2011
Carbamacepina	10,4	Francia	Vulliet, 2011a
	12 - 390	Europa	Loos, 2010
	50 - 2.325	Alemania	Maeng, 2010 Müller, 2012 Stepien, 2013
	40 - 420	Estados Unidos	Barnes, 2008; Fram,2011 Karnjanaoiboonwong, 2011
	20	---	Heberer, 2001
	0,42	California	Fram, 2011
Codeína	0,21	California	Fram, 2011
Diclofenaco	24	Europa	Loos, 2010
	9,7	Francia	Vulliet, 2011a
	3.050	Alemania	Maeng, 2010 Müller, 2012 Stepien, 2013
	35 - 477	España	Postigo, 2010; Teijon, 2010
Diurón	8,8 - 178	España	Postigo, 2010 Teijon, 2010
Etinilestradiol	1,2	Francia	Vulliet, 2011a
	230	Estados Unidos	Barnes, 2008 Fram, 2011 Karnjanaoiboonwong, 2011
Estradiol	0,4	Francia	Vulliet, 2011b
	0,47	Estados Unidos	Barnes, 2008; Fram,2011 Karnjanaoiboonwong, 2011
Estriol	1.661	Estados Unidos	Barnes, 2008; Fram,2011 Karnjanaoiboonwong, 2011
Estrona	0,7	Francia	Vulliet, 2011a
	4	Europa	Loos, 2010
	79	Estados Unidos	Barnes, 2008; Fram,2011 Karnjanaoiboonwong, 2011
Gemfibrocil	12 - 575	España	Postigo, 2010 Teijon, 2010
Ibuprofeno	3 - 395	Europa	Loos, 2010
	185	España	Postigo, 2010 Teijon, 2010
	0,3 - 100	Estados Unidos	Barnes, 2008; Fram,2011 Karnjanaoiboonwong, 2011
Keteprofeno	26 – 2.886	Europa	Loos, 2010
	2,8	Francia	Vulliet, 2011a

Micro-Contaminantes	Concentración (ng/L)	Localización	Referencia
Naproxeno	1,2	Francia	Vulliet, 2011a
	145 - 263	España	Postigo, 2010 Teijon, 2010
Nonilfenol	3.850	Europa	Loos, 2010
	>1.000	Alemania	Reinstorf, 2008
	100 – 1.000	China	Li, 2010
Propranolol	1,8	Francia	Vulliet, 2011a
Sulfametoxazol	>410	Alemania	Sacher, 2001
	3	Francia	Vulliet, 2011a
	9,9	España	Díaz-Cruz, 2008
	38	Europa	Loos, 2010
	18 - 117	España	Postigo, 2010 Teijon, 2010
	3,0	Francia	Vulliet, 2011a
	0,17	California	Fram, 2011
	160 - 1.110	Estados Unidos	Barnes, 2008; Fram,2011 Karnjanaoiboonwong, 2011
Sotalol	560	Alemania	Sacher, 2001
	1,4	Francia	Vulliet, 2011b
TCEP	4 - 51	Alemania	Maeng, 2010 Müller, 2012 Stepien, 2013
TCP	14 - 355	Estados Unidos	Barnes, 2008; Fram,2011 Karnjanaoiboonwong, 2011
Trimetoprima	1,4	Francia	Vulliet, 2011a
	0,2	California	Fram, 2011
Triclosán	7-9	Europa	Xie, 2008
	2 - 118	España	Postigo, 2010 Teijon, 2010
	53 - 106	Estados Unidos	Barnes, 2008; Fram,2011 Karnjanaoiboonwong, 2011
17 $\alpha$ - estinilestradiol	2,4	Alemania	Adler, 2001
	0,7	Francia	Vulliet, 2011b
17 $\beta$ -estradiol	0,4	Francia	Vulliet, 2011b

### 1.3.3. Presencia de micro-contaminantes en agua potable

Con respecto a la presencia de micro-contaminantes en agua potable, la cantidad de bibliografía disponible es limitada [Vulliet, 2011b]. Algunos estudios recientes muestran que la mayoría de los micro-contaminantes que acaban en las planta de tratamiento de

agua potable estaban por debajo del límite de cuantificación o del límite de detección [Benotti, 2008; Huerta-Fontela, 2011; Kleywegt et al., 2011; Wang, 2011]. Por lo tanto en la Figura 1.2 se muestran solo los compuestos más abundantes. Hasta la fecha, ha habido una falta de directrices para la evaluación del riesgo de la presencia de la mayoría de los micro-contaminantes en el agua potable. Los valores de las concentraciones por encima de la cual pueden llegar a causar un efecto negativo (PNEC) también se muestran en la Figura 1.2.



**Figura 1.2.** Concentraciones máximas detectadas de los micro-contaminantes más abundantes en agua potable. Los límites a partir de los cuales causan un efecto negativo (PNEC) también son mostrados. Adaptada de Luo et al., 2014.

Como puede verse en la Figura 1.2 las concentraciones máximas de la mayoría de los micro-contaminantes presentes en el agua potable, a excepción de la carbamacepina, y cafeína todos se encontraron por debajo de 100 ng/L. En particular, la carbamacepina se observó en una concentración superior a 600 ng/L (una concentración 10 veces mayor que la mayoría de los demás contaminantes), en un estudio llevado a cabo por Kleywegt et al. 2011. Los altos niveles de carbamacepina podrían ser explicados por su alta persistencia [Joss, 2006; Zhang, 2008]. Aun así, los altos niveles encontrados de carbamacepina difieren en gran magnitud de su concentración a la cual puede causar un efecto negativo (PNEC de 25.000 ng/L). En general, en base a los estudios revisados, los países estudiados no presentan efectos adversos de estos micro-

contaminantes en agua potable. Sin embargo, otros contaminantes o sus productos de transformación no fueron estudiados. Por tanto, la seguridad de estos compuestos en agua potable merece ser estudiada en profundidad.

En un estudio reciente de Houtman et al. 2014 [Houtman, 2014] llegaron a detectar en agua potable procedente del tratamiento del agua del río Rin en Holanda un total de 42 micro-contaminantes, en concentraciones por debajo de 30 ng/L. Entre ellos cabe destacar el ácido salicílico (concentración mayor a 10 ng/L), trimetoprima, paroxetina, gemfibrocil, y furosamida (concentraciones mayores de 5 ng/L) así como cafeína que fue detectada en concentraciones mayores de 12 ng/L.

#### **1.3.4. Presencia de micro-contaminantes en efluentes de EDAR**

La presencia de micro-contaminantes, como ya se ha comentado en los cuerpos de aguas naturales, principalmente es debida a la descarga de los efluentes de las EDAR, por tanto en la Tabla 1.8 se recogen aquellos que se suelen encontrar con mayor frecuencia en estos efluentes, contemplando trabajos de los últimos 10 años. Los datos de la Tabla 1.8 dejan en evidencia la mala eficiencia de eliminación de los tratamientos de aguas residuales en EDAR [Jelic, 2012; Petrovic, 2009] y por tanto, la necesidad de realizar tratamientos terciarios o avanzados para la eliminación de estos micro-contaminantes. La producción local y el uso/consumo de productos que contienen micro-contaminantes (productos farmacéuticos, productos de higiene y cuidado personal, etc) determinan la cantidad de micro-contaminantes que pueden llegar a las EDAR. Un estudio de Choi et al. 2008 mostró que la presencia de acetaminofén, carbamacepina, cimetidina, diltiazem, sulfametoxazol y trimetoprima siguió el mismo orden (de más alta a la más baja) en función a la cantidad producida anualmente en Corea. Concentraciones elevadas (mayores de 10 µg/L) de acetaminofén, tramadol, codeína, gabapentina y atenolol se detectaron a niveles más altos en las aguas residuales crudas en Gales (Reino Unido), lo que podría explicarse por las altas cantidades dispensadas de estos productos farmacéuticos [Kasprzyk-Hordern, 2009].

En los productos ingeridos por vía oral que contienen fármacos que no son metabolizados por el cuerpo humano, y por tanto posteriormente eliminados por la orina y las heces, la tasa de excreción juega un papel muy importante en la introducción de estos compuestos en las aguas residuales. La Tabla 1.7 presenta las tasas de excreción de los fármacos más frecuentemente suministrados. Se puede observar que los compuestos farmacéuticos con bajas tasas de excreción (por ejemplo, ibuprofeno,

carbamecepina, sulfametoxazol, diclofenaco y primidiona) no necesariamente están presentes en niveles bajos en las aguas residuales crudas. Esto es posiblemente debido a que se compensa por su uso masivo. Además, enfermedades comunes pueden inducir a un mayor consumo de productos farmacéuticos específicos en ciertos períodos.

**Tabla 1.7.** Tasas de excreción de algunos productos farmacéuticos más comunes en el medioambiente acuático.

<b>Tasa de excreción</b>	<b>Producto farmacéuticos</b>
Baja (<5%)	Aspirina (ácido acetilsalicílico), carbamecepina, gemfibrocil, ibuprofeno
Moderadamente baja (6-39%)	Diclofenaco, metoprolol, primidona, sulfametoxazol.
Relativamente alta (40-69%)	Bezafibrato, norfloxacino, trimetoprima
Alta (>70%)	Amoxicilina, ciporfloxacino, tetraciclina

Otro factor importante son las precipitaciones, ya que las escorrentías recogidas en un sistema de alcantarillado pueden terminar en las EDAR disminuyendo la concentración de micro-contaminantes, y al contrario, en momentos de sequía la concentración puede aumentar. Kasprzyk-Hordern et al. 2009 encontraron que la concentración de la mayoría de los productos farmacéuticos en las aguas residuales crudas se duplicaron cuando el flujo fue reducido a la mitad durante las condiciones de clima seco, lo que sugiere que el agua de lluvia podría tener el efecto contrario. Otras condiciones climáticas, como la temperatura y la irradiancia solar también pueden afectar a las concentraciones encontradas. La mayoría de los micro-contaminantes presentes en el influente de EDAR se encontraron en rango de 0,1 a 10 µg/L. Generalmente, los compuestos con la concentración más altas (valores medios mayores de 10 µg/L) en los influentes de EDAR son el ibuprofeno, atenolol, la cafeína y nonilfenol. Por ejemplo, el ibuprofeno es el compuesto más abundante detectado en el influente de cuatro EDAR en España, que varía desde 3,73 hasta 603 µg/L [Santos, 2009].

Los niveles particularmente altos podrían explicarse por el alto consumo y fácil accesibilidad (medicamentos de venta libre) del compuesto. La cafeína se detectó en niveles cercanos a 50 µg/L de media, en los influentes de tres EDAR en China [Zhou, 2010a]. Además, la abundancia de cafeína está asociada de forma directa el alto consumo de café, té y refrescos, así como la eliminación de estos elementos por la

orina. Las hormonas (esteroides) y plaguicidas en general, se detectan en concentraciones menores (en su mayoría menos de 1 µg/L) en comparación con los compuestos de otros grupos.

La concentración de la mayoría de los micro-contaminantes en efluentes varió entre 0,001 a 1 µg/L, uno a dos órdenes de magnitud menor que en los influentes. Algunos de los compuestos que se encontraban en concentraciones mayores de 10 µg/L en el influente se encuentran en el efluente en concentraciones relativamente altas. Por ejemplo, atenolol, metoprolol, cafeína, di(2-etilhexil)ftalato (DEHP), ibuprofeno, naproxeno, nonilfenol y triclosán fueron detectados en concentraciones superiores a 1 µg/L en el efluente tratado. En comparación, los esteroides se encontraron en las aguas residuales a niveles mucho más bajos (menores de 100 ng/L). Sin embargo, su presencia incluso a bajas concentraciones es preocupante por su alto efecto estrogénico (véase Apartado 1.4).

Además se ha informado también la presencia de antibióticos de la familia de las fluoroquinolonas (sulfametoxazol, trimetoprima, etc), principalmente utilizados para el tratamiento de infecciones del tracto urinario, así como otras enfermedades infecciosas, en efluentes de EDAR en Francia (330-510 ng/L), en Italia (290-580 ng/L), Grecia (460 ng/L) y Suiza (36-106 ng/L). Así una larga lista de micro-contaminantes y estudios sobre su presencia en el medio ambiente. Con todo ello, se pone en evidencia que el problema va en aumento tanto en presencia como en concentraciones detectadas y que por ello ya han llegado a alcanzar los cauces naturales e incluso el agua potable, como se comentó en las secciones anteriores. Por lo tanto, se hace imprescindible eliminar los micro-contaminantes de la fuente principal de entrada a los recursos hídricos, como son los efluentes de EDAR.

**Tabla 1.8.** Concentraciones de micro-contaminantes en los efluentes de EDAR convencionales en diferentes países.

Micro-contaminantes	Concentración (ng/L)	Localización	Referencias
Acetaminofén	>100	España	López-Serna, 2012
	11.733	Reino Unido	Kasprzyk-Hordern 2009
	32 - 4.300	España	Gómez, 2007
	62.250	Taiwán	Lin, 2009
	5 - 90	Corea	Choi, 2008
	900	Grecia	Kosma, 2010
	652	Corea	Sim, 2011

Micro-contaminantes	Concentración (ng/L)	Localización	Referencias
	293	España	Gros, 2010
Ácido clorfénico	680	Italia	Andreozzi, 2003
	460	Suiza	Andreozzi, 2003
	36 - 510	España	Martínez-Bueno, 2009
	150	Reino Unido	Kasprzyk-Hordern, 2009
Ácido salicílico	0,9 - 120	Italia	Marchese, 2003
	0,554 - 2.178	Canadá	Verenitch 2006
	5.400	Grecia	Kosma, 2010
	30	España	Carmona, 2014
	600	España	Cabeza, 2012
Acitromicina	138	---	Miege, 2009
	175	Reino Unido	Al Aukidy, 2012
Amitriplina	15 - 210	Canadá	Lajeunesse, 2008
Atenolol	40 - 440	Finlandia	Vieno, 2006
	627	España	Klamerth, 2010
	200 - 1.500	Holanda	Hogenboom, 2009
	160	Suecia	Bendz, 2005
	100 - 12.200	España	Gómez, 2006
	210 - 681	Taiwán	Lin, 2009
	27 - 1.168	Italia	Castiglioni, 2005
	86 - 218	España	Cabeza, 2012
	2.772	Corea	Behera, 2011
	2.870	Reino Unido	Kasprzyk-Hordern, 2009
	154	---	Miege, 2009
	1.094	España	Gros, 2010
	2.080	Nueva York	Lara-Martín, 2014
111 - 417	Reino Unido	Al Aukidy, 2012	
Bezafibrato	1.070	Francia	Andreozzi, 2003
	910	Italia	Andreozzi, 2003
	231	Reino Unido	Kasprzyk-Hordern, 2009
	918	---	Miege, 2009
	40-130	España	Martínez-Bueno, 2009
	170	España	Carmona, 2014
Bisfenol-A	80,5	China	Sun, 2014
	61,7 - 373	Hong Kong	Xu, 2014a
	1.000	Estados Unidos	Stackelberg, 2004
	10-40	Taiwán	Chen, 2006
Cafeína	180	---	Heberer 2002
	3.782	España	Klamerth, 2010
	7.900	Grecia	Kosma, 2010
	>1.000	España	Prieto-Rodríguez, 2013

Micro-contaminantes	Concentración (ng/L)	Localización	Referencias
Carbamacepina	980	Francia	Andreozzi, 2003
	10 - 107	España	Cabeza, 2012
	1.030	Grecia	Andreozzi, 2003
	300	Italia	Andreozzi, 2003
	6.300	Alemania	Ternes, 2001
	900	Grecia	Kosma, 2010
	870	Suiza	Andreozzi, 2003
	110 - 230	España	Gómez, 2007
	51	España	Unceta, 2010
	380 - 470	Finlandia	Vieno, 2006
	86 - 258	Francia	Leclercq, 2009
	108	China	Sui, 2010
	55	Corea	Behera 2011
	223	Nueva York	Lara-Martín, 2014
	2.499	Reino Unido	Kasprzyk-Hordern, 2009
51.700	Corea	Sim, 2011	
125 - 240	Reino Unido	Al Aukidy 2012	
Ciprofloxacino	723	---	Miege, 2009
	142 - 3.080	Corea	Sim, 2012
	2.000	Estados Unidos	Brown, 2006
	100 - 309	Portugal	Seiftrová, 2008
	25 - 284	Reino Unido	Al Aukidy 2012
Claritromicina	359	---	Miege, 2009
	103	Nueva York	Lara-Martín, 2014
	102 - 283	Reino Unido	Al Aukidy 2012
DEET	41- 126	China	Chen, 2014
	500	Estados Unidos	Stackelberg, 2004
Diclofenaco	410	Francia	Andreozzi, 2003
	890	Grecia	Andreozzi, 2003
	1.300	Grecia	Kosma, 2010
	470	Italia	Andreozzi, 2003
	140 - 2.200	Suiza	Tauxe-Wuersch, 2005
	70-97	España	Unceta, 2010
	32 – 2.400	Canadá	Verenitch, 2006
	70 - 250	Grecia	Koutsouba, 2003
	10 - 365	Suecia	Bendz, 2005
	328	Taiwán	Lin, 2009
	32 – 1.420	Bélgica	Hernando, 2006
	100 - 200	Holanda	Hogenboom, 2009
	350 - 460	Reino Unido	Hilton, 2003
	60,5 – 263,5	España	Cabeza, 2012
	233	España	Carmona, 2014

Micro-contaminantes	Concentración (ng/L)	Localización	Referencias
	680	---	Miege, 2009
	7.560	Corea	Sim, 2011
	339	Reino Unido	Al Aukidy 2012
Eritromicina	8.9 - 294	Corea del Sur	Kim, 2007
	212	---	Miege, 2009
	196	España	Gros, 2010
Estrona	242	Brasil	Germana, 2014
	20,9	---	Miege, 2009
Galoxide	1.259 - 8.697	España	Gómez, 2009
	233 - 336	China	Zhang, 2008
	451 - 1.080	----	Miège, 2009
	695	Alemania	Berster, 2004
	32 - 3.750	---	Simonich, 2002
	10 - 25.947	España	Martínez-Bueno, 2010
Gemfibrocil	1.340	Francia	Andreozzi, 2003
	710	Grecia	Andreozzi, 2003
	564	---	Miege, 2009
	79,5 – 368	España	Cabeza, 2012
	810	Italia	Andreozzi, 2003
	2.070	Suiza	Andreozzi, 2003
	460	España	Carmona, 2014
	80 - 478	Canadá	Verenitch, 2006
	2.968	España	Klamerth, 2010b
	470 - 3.550	España	Martínez-Bueno, 2009
	700	Grecia	Kosma, 2010
Ibuprofeno	>100	Taiwán	Lin, 2011
	7.110	Suiza	Andreozzi, 2003
	240 - 28.000	Suiza	Tauxe-Wuersch, 2005
	110 - 2.170	Rumania	Moldovan, 2006
	3 - 359	Luxemburgo	Pailler, 2009
	781	España	Klamerth, 2010b
	1.500 - 151.000	España	Gómez, 2006
	1.820	Francia	Andreozzi, 2003
	1.500	Grecia	Kosma, 2010
	1.960	---	Miege, 2009
	4.130	España	Santos, 2009
	2.400	España	Gros, 2010
	180	Italia	Andreozzi, 2003
	3.090	España	Gros, 2009
Indometacina	160 - 390	España	Martínez-Bueno, 2009
	40 - 490	Canadá	Lee, 2005
Keteprofeno	230	---	Heberer, 2002

Micro-contaminantes	Concentración (ng/L)	Localización	Referencias
	1.620	Francia	Andreozzi, 2003
	2.150	Suiza	Andreozzi, 2003
	8 - 351	Canadá	Verenitch, 2006
	330	Suecia	Bendz, 2005
	68 - 219	Japón	Nakada, 2006
	95	China	Sun, 2014
	325	---	Miege, 2009
	860	España	Santos, 2009
	2.980	España	Gros, 2010
Metoprolol	80	Francia	Andreozzi, 2003
	100	Grecia	Andreozzi, 2003
	910 – 1.070	Finlandia	Vieno, 2006
	908	Nueva York	Lara-Martín, 2014
	190	Suecia	Bendz, 2005
	1.800 - 2.700	Holanda	Hogenboom, 2009
	184 - 210	Reino Unido	Al Aukidy 2012
Naproxeno	1.730	Francia	Andreozzi, 2003
	290	Italia	Andreozzi, 2003
	1.847	---	Hernando 2006
	271 - 7.962	Canadá	Verenitch, 2006
	360 - 2.540	Canadá	Lee, 2005
	500	Grecia	Kosma, 2010
	102	España	Carmona, 2014
	111	Corea	Behera, 2011
	370	Reino Unido	Kasprzyk-Hordern, 2009
	1.890	---	Miege, 2009
	2.180	España	Santos, 2009
Nonilfenol	541,6 – 1.144	Hong Kong	Xu, 2014
	658	Taiwán	Lien, 2009
	5.000	Estados Unidos	Stackblerg, 2004
	68 - 264	Taiwán	Chen, 2005
Ofloxacino	330	Francia	Andreozzi, 2003
	460	Grecia	Andreozzi, 2003
	580	Italia	Andreozzi, 2003
	158 - 341	España	Cabeza, 2012
	120	Suiza	Andreozzi, 2003
	53 - 991	Taiwán	Lin, 2009
	110	Estados Unidos	Brown, 2006
	1.139	España	Klamerth, 2010b
	600	Italia	Zuccato, 2005
	10.675	Portugal	Seiftrová, 2008
Propranolol	195 - 373	Estados Unidos	Roberts, 2006

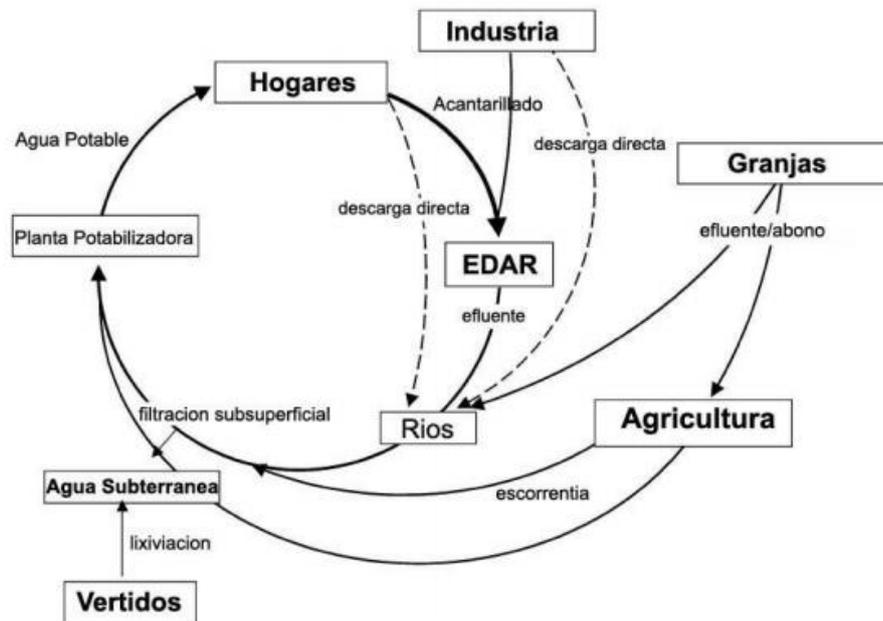
Micro-contaminantes	Concentración (ng/L)	Localización	Referencias
	200 - 6.500	España	Gómez, 2006
Sulfametoxazol	310	---	Brown 2006
	>100	Taiwán	Lin, 2012
	65 - 102	España	Cabeza 2012
	127,2	Italia	Zuccato, 2005
	1.335	Taiwán	Lin, 2009
	47 - 964	Taiwán	Lin, 2009
	400 – 1.100	Holanda	Hogenboom, 2009
	115	---	Miege, 2009
	5.610	Corea	Sim, 2011
	570	Nueva York	Lara-Martín, 2014
	97	Reino Unido	Al Aukidy 2012
TCEP	350-3.700	Alemania	Meyer, 2004
TCP	820-3.000	Alemania	Meyer, 2004
	76,5	España	Cabeza, 2012
Tetraciclina	16 - 38	Taiwán	Lin, 2009
	170	Estados Unidos	Karthikeyan, 2006
	382	---	Miege, 2009
	111	Nueva York	Lara-Martín, 2014
Tonalide	365, 56-981	España	Gómez, 2009
	74-93	China	Zhang, 2008
	144 - 200	---	Miège, 2009
	37,5	España	Cabeza, 2012
Triclosán	70 - 430	---	Miège, 2009
	60 - 719	España	Gómez, 2009
	1.000	Estados Unidos	Stackelberg, 2004
	260	China	Sun, 2014
	40,1 - 141	China	Chen, 2014
Trimetoprima	1.152	Reino Unido	Kasprzyk-Hordern, 2009
	118	---	Miege, 2009
	208	Corea	Sim, 2011
	80	Grecia	Andreozzi, 2003
	463	España	Gros, 2010

#### 1.4. Efectos adversos sobre la salud humana y el medioambiente de la presencia de micro-contaminantes

Como se ha mostrado en el apartado anterior 1.3, la presencia de los micro-contaminantes en el medioambiente va en aumento, y más concretamente los fármacos de uso humano y veterinario, así como los productos de higiene personal, por su uso creciente por la población. En el año 2006, la editorial de Toxicología Ambiental y

Química [Chapman, 2006] señaló que el nivel de preocupación acerca de los nuevos contaminantes emergentes es bajo y es necesario evaluar su importancia para la salud humana y ecológica. En este apartado se comentarán sucintamente los riesgos asociados a la presencia de fármacos y en la evaluación del riesgo medioambiental.

Los medicamentos consumidos son excretados casi en su totalidad por la orina sin alterarse y, en consecuencia, son descargados en las aguas residuales de hospitales y municipales, y como se ha mostrado llegan a aparecer hasta en el agua potable. Por otro lado, medicamentos no utilizados son almacenados y finalmente eliminados de forma no correcta y terminando a menudo en el medio acuático (Figura 1.3). Los escenarios y rutas de entrada en el medio ambiente de los productos farmacéuticos así como su posible entrada en el consumo humano han sido resumidos por el Comité de Especialidades Farmacéuticas (CEF) (Figura 1.3) [CPMP, 2003].



**Figura 1.3.** Rutas de entrada en el medio ambiente de los productos farmacéuticos (adaptada de Petrovic, 2003).

Diferentes estudios, en base a toxicidad y efectos sobre la salud y medioambiente, muestran valores estimados de las concentraciones por debajo de la cual, estos productos no tienen efectos negativos de forma inmediata. Los posibles efectos adversos de los antibióticos son debidos principalmente al aumento de la resistencia de las bacterias [Silva, 2011]. Por otro lado, un grupo de productos farmacéuticos conocidos como disruptores endocrinos (DE) o alteradores hormonales han sido muy estudiados [Ingerslev, 2003; Cunnigham, 2009; Petrovic, 2004; Kasprzyk-Hordern, 2009; Falconer, 2006; Snyder, 2003]. Los DE pueden imitar o antagonizar los efectos de

las hormonas, alterar el patrón de síntesis y metabolismo hormonal e incluso modificar los niveles de receptores hormonales [Wang, 2005; Caliman, 2009]. A pesar de que no pueden representar una amenaza aguda o crónica directa, los DE puede interactuar de forma indirecta con el sistema endocrino y como consecuencia pueden hacer que haya una cantidad excesiva o muy baja de hormonas en el sistema. El contacto con éste tipo de fármacos puede implicar la aparición de:

- Infertilidad.
- Subdesarrollo sexual.
- Alterar o reducir el comportamiento sexual.
- Déficit de atención o hiperactividad.
- Alteración de las funciones tiroidea o de la corteza adrenal.
- Aumento de incidencias de ciertos tumores (cáncer).
- Puede generar defectos fetales, etc.

En bibliografía, los estudio sobre los efectos sobre la salud y medioambiente son variados. Existen evidencias claras que vinculan defectos reproductivos y neuroendocrinos en la fauna y en los seres humanos [Dikerson, 2007; Hario, 2004; Sormo, 2005; Helander, 2009]. En los últimos años la relación entre la exposición a DE y cambios en el metabolismo, desarrollo, crecimiento y reproducción de organismos (peces, algas, anfibios, etc) ha sido demostrado en los últimos años [Jackson, 2008; Pal, 2010]. Específicamente, se ha demostrado que algunos compuestos organofosforados con actividad hormonal pueden estar implicados en un aumento de la incidencia de ciertos trastornos metabólicos, como la diabetes y la obesidad de tipo 2 [Lyche, 2011]. La exposición a los DE durante el embarazo o la infancia puede alterar el desarrollo de los órganos y provocar efectos tóxicos permanentes, que pueden manifestarse más tarde [Lyche, 2011].

Por otro lado, la presencia de mezclas de fármacos y demás productos que se bioacumulan en el medioambiente, quizás pueden hacer decrecer el umbral de toxicidad para las poblaciones de fitoplancton, la producción de oxígeno y la disponibilidad de alimentos a niveles tróficos superiores [DeLorenzo, 2008]. Adicionalmente, estudios de laboratorio han demostrado que los efectos combinados de estas sustancias pueden sumarse, por lo que aunque estén presentes a muy baja concentración si se combinan pueden observarse efectos perjudiciales [Brain, 2004]. Además, la persistencia de algunos de estos contaminantes permite que se bioacumulen en peces u otros organismos acuáticos [Paterson, 2008,]. Pueden ser considerados como DE [Juvancs, 2008], los siguientes compuestos o grupos de compuestos:

- Hormonas naturales o artificiales: fitoestrógenos, ácidos grasos omega-3, píldora anticonceptiva, medicamentos para la tiroides, etc.
- Drogas con efectos hormonales secundarios: naproxeno, propranolol, metoprolol y clofibrate.
- Productos químicos industriales y domésticos: ftalatos, detergentes, retardantes de llama, plastificadores, disolventes, 1,4-dicloro benceno y bisfenoles.
- Productos secundarios de los procesos industriales y domésticos: hidrocarburos policíclicos aromáticos, dioxinas, pentaclorobenceno, etc.

La presencia de los DE en el agua aún se encuentra poco regulada. En este sentido, la Unión Europea ha evaluado 553 compuestos de la lista original de las sustancias candidatas en relación con su actividad como DE, y ha clasificado 194 sustancias como categoría 1 (Clara evidencia de efectos de alteración endocrina en organismos) y 125 sustancias como categoría 2 (potencial alteración endocrina en organismos) [EC2007]. La presencia de los DE sintéticos, y su concentración, en un ecosistema natural es un excelente marcador del impacto humano sobre el medio ambiente y un buen indicador de la calidad del agua.

Compuestos como por ejemplo los alquilfenólicos son uno de los grupos más importantes de los DE. De hecho, el nonilfenol y octilfenol pertenecen a la categoría 1. Además, ambos compuestos se encuentran entre las 45 sustancias prioritarias en la Directiva 2013/39/CE y se clasifican como sustancias peligrosas. Los compuestos alquilfenólicos interfieren en el sistema endocrino y son bioacumulables en los organismos acuáticos debido a su lipofilia, es decir, gran tendencia a adsorberse en grasas, los efectos tóxicos a largo plazo pueden deberse a concentraciones de 3,3 mg/L según ECB, 2002, [ECB, 2002]. En particular, se ha demostrado que el nonilfenol induce la producción de vitelogenina (una proteína precursora de la formación del huevo) en la trucha arco iris macho y reduce la producción de huevos en el pez cebra hembra [Zoller, 2006].

Aunque otros compuestos tales como antibióticos, anticorrosivos y retardantes de llama a base de organofosforados no están incluidos en la lista de prioritarios que puedan tener efecto de disruptor endocrino, pero muchos son considerados como DE emergentes o sospechosos. Por ejemplo, Triclosán es bioacumulable y produce toxicidad aguda y crónica en las especies acuáticas (algas, peces, anfibios, etc). Además, como resultado del desarrollo de la resistencia cruzada, el triclosán puede producir cepas de bacterias que sean resistentes a los antibióticos. La información sobre

los posibles efectos toxicológicos de los retardantes de llama a base de organofosforados (tris(2-butoxietil) fosfato (TBEP), tris(1-cloro-2propil) fosfato (TCPP) y tris(2-carboxietil) fosfina (TCEP)) es todavía muy escasa. De éstos, TCEP y TCPP son los más importantes, debido a su toxicidad, persistencia y movilidad. Algunos estudios han demostrado que TCEP es carcinógeno y neurotóxico para los organismos (peces, algas, anfibios, etc) [ECB, 2008], y otros [Liu, 2012a] han demostrado la posible actividad estrogénica de estos compuestos como resultado de su capacidad para alterar el equilibrio de hormonas sexuales a través de varios mecanismos, incluyendo alteraciones en la esteroidogénesis o metabolismo de los estrógenos. Por último, benzotriazol y toliltriazol muestran biodegradabilidad limitada y benzotriazol está clasificado como tóxico para los organismos acuáticos [Kasprzyk-Hordern et al., 2008].

Diferentes estudios realizados en las cuencas de los ríos Españoles sobre detección de DE y su actividad estrogénica se han centrado en el noreste y noroeste del país. En Galicia, Carballa et al., 2008a y Carballa et al., 2008b detectan 17- $\beta$ -estradiol en las aguas residuales y Rodil et al. 2012 demostraron la presencia de retardantes de llama a base de organofosforados y de triclosán antimicrobiano tanto agua superficial como en agua potable. En la cuenca del río Llobregat, los estudios realizados por Muller et al. 2008, Kuster et al. 2010 y López-Roldán et al. 2010 detectaron los estrógenos 17- $\alpha$ -etinilestradiol, 17- $\beta$ -estradiol, estrona, estrona 3-sulfato, y estriol en las aguas residuales y agua potable. Por otra parte, un trabajo muy reciente realizado por Esteban et al. 2014 [Esteban, 2014], analiza un total de 30 compuestos con actividad de alteración endocrina (estrógenos naturales y sintéticos, bisfenol A, los compuestos alquilfenólicos y conservantes) y otros emergentes o sospechosos de ser DE como antibióticos, anticorrosivos y retardantes de llama a base de organofosforados en los ríos Jarama y Manzanares, los principales ríos de la Comunidad de Madrid. Concluyeron que la presencia de DE en los ríos estudiados corrobora la necesidad de mantener y aumentar la vigilancia y el monitoreo ambiental de las cuencas hidrográficas españolas. Además, se debe prestar especial atención a los retardantes de llama a base de organofosforados, compuestos alquilfenólicos y anticorrosivos ya que estos fueron detectados en las concentraciones más elevadas llegando incluso a valores superiores a 1  $\mu\text{g/L}$ .

Un estudio bibliográfico de Vasquez et al. 2014 [Vasquez, 2014] se recogen 57 estudios de toxicología humana y ambiental publicada desde el 2000 al 2014 frente a los efectos adversos de mezclas farmacéuticas. En la Tabla 1.9 se muestran algunos ejemplos de las pruebas de toxicidad evaluadas y los efectos que causan. La conclusión general es

que todavía falta mucho camino por recorrer en base los trabajos actuales con respecto a la evaluación de la toxicidad de las mezclas debido a su complejidad. Y destacan que las evaluaciones deben hacerse usando matrices acuosas ambientales reales (efluente de EDAR, agua potable, aguas superficiales...) para tener una información mejor incluyendo los efectos potenciales de cada matriz.

**Tabla 1.9.** Efectos ecotoxicológicos de mezclas de productos farmacéuticos en concentraciones relevantes encontradas en el medioambiente.

Grupo de productos farmacéuticos	Composición de la mezcla (µg/L)	Especie expuesta (duración)	Efecto observado	Referencias relevantes
Antibióticos	Clortetraciclina (0,001) Ciprofloxacino (0,001) Claritromicina (0,001) Norfloxacino (0,001) Roxitromicina (0,001) <b>Sulfametoxazol</b> (0,001) Sulfametacina (0,001) Triclosán (0,001) Triclocarban (0,001) Tilosin (0,001) Tetraciclina (0,001) Trimetoprima (0,001)	<i>P. subcapitata</i> (72h)	Inhibición del crecimiento 32%. Se probaron también concentraciones de cada uno de 0,01, 0,1, 1 y 10 µg/L	Yang, 2008
Antibióticos	Amoxicilina (10) Eritromicina (1) Levofloxacino (10) Norfloxacino (10) Tetraciclina (10)	<i>Anabaena</i> sp. (72 h) <i>P. subcapitata</i> (72 h)	Inhibición de la bioluminiscencia y la clorofila. Las cianobacterias fueron más sensibles que el alga al efecto tóxico de los antibióticos. Efecto antagonista.	Pleiter, 2013
Antibióticos (quinolonas)	Cinoxacina (26,22) Enoxacin (2,88) <b>Flumequina</b> (2,64) Lomefloxacino (1,99) Ácido nalidixico (72,46) Norfloxacino (10,38) <b>Ofloxacino</b> (1,13) Ácido oxonílico (0,73) Ácido pipemídico (394,33) Ácido piromítico (13,55)	<i>V. fischeri</i> (24 h)	Inhibición de la bioluminiscencia. Se demuestra que las quinolonas son muy tóxicas para <i>V. fischeri</i> , incluso en concentraciones bajas de compuestos individuales pueden conducir a una toxicidad global severa cuando actúa simultáneamente en un organismo	Backhaus, 2000
Antidepresivos	Fluoxetina (0,0022) Sertralina (0,0013) Venlafaxina (0,117) Bupropión (0,0074)	<i>P. promelas</i> (21 d)	Se demuestra que la anatomía y la fisiología, pueden ser interrumpidas por la exposición a concentraciones ambientales de algunos antidepresivos. Además de que el análisis de los	Schultz, 2011

Grupo de productos farmacéuticos	Composición de la mezcla (µg/L)	Especie expuesta (duración)	Efecto observado	Referencias relevantes
			tejidos del cerebro de los peces expuestos sugirió un aumento de la adsorción de fluoxetina, sertralina y bupropion y mínima adsorción de velafaxina.	
Varios	Fluoxetina (0,01) <b>Ibuprofeno</b> (0,01) <b>Carbamacepina</b> (0,01) Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (0,01)	<i>Gammarus pulex</i>	Se observó una disminución de actividad en los crustáceos expuestos a 10-100 ng/L de fluoxetina e ibuprofeno.	De Lange, 2006
Antidepresivo	Fluoxetina (2,3)	Lubina rayada	Se observó una disminución de la capacidad para atrapar a sus presas.	Gaworecki, 2008
Varios	Acetaminofén (0,2) Diclofenaco (0,2) Gemfibrocil (0,2) <b>Ibuprofeno</b> (0,2) Naproxeno (0,2) Ácido salicílico (0,2) Triclosán (0,2)	<i>H. azteca</i> (56 d)	Se observó un ligero cambio en la proporción de sexos, aumentando un 17% más de machos.	Borgmann, 2007
Varios	Acetaminofén Atorvastatina Cafeína <b>Carbamacepina</b> Levofloxacina Sertralina <b>Sulfametoxazol</b> Trimetoprima (0-1.000)	<i>M. sibiricum</i> (35 d) <i>L. gibba</i> (14 d, 35 d)	Las dos especies muestran una sensibilidad similar ante la mezcla de fármacos. Se observó que el sulfametoxazol, el levofloxacina y atorvastatin son los que causan un efecto fitotóxico en el rango de concentraciones ensayadas (0-1.000).	Brain, 2004
Varios	<b>Carbamacepina</b> (0,5) Diclofenaco (0,36) 17α-etinilestradiol (0,0001) Metoprolol (1,2)	<i>D. magna</i> (6 generaciones)	Observaron efectos detectables en la primera generación, seguido de un periodo de aclimatación y recurrencia de estos efectos en generaciones posteriores. La exposición al metoprolol y 17α-	Dietrich, 2010

Grupo de productos farmacéuticos	Composición de la mezcla (µg/L)	Especie expuesta (duración)	Efecto observado	Referencias relevantes
			etinilestradiol resulta en una disminución de la longitud del cuerpo en la primera, tercera y cuarta generación. La exposición al diclofenaco retrasa la reproducción de la primera generación y se aprecia un aumento en la longitud del cuerpo en las generaciones 1 y 5.	
Varios	Ácido clorfíbrico (10) Fluoxetina (36) Eritromicina, triclosán, trimetoprima (10) Eritromicina, lincomicina, <b>sulfametoxazol</b> , triclosán, trimetoprima (100)	<i>D. magna</i> (6 d, 30 d)	Se observó una inmovilización del 62,5% y anomalías morfológicas para el 19% de la población para la mezcla de ácido clorfíbrico (100) y la fluoxetina (36). Disminución del 20% de descendencia masculina para la mezcla de eritromicina, triclosán y trimetoprima (10). Efectos generales en la reproducción sexual.	Flaherty, 2005
Varios	17β-Estradiol (0,2) Letrozol (10) Tamoxifeno (10) Mezclas binarias	<i>O. latipes</i> (21 d)	Se observe una disminución significativa en la fecundación y fertilidad.	Sun, 2009
Varios	Diurón (5) <b>Ibuprofeno</b> (5) Isoproturon (5)	<i>C. gigas</i> (6 h)	Inhibición de la fagocitosis en más del 50%. Se observaron efectos en la expresión genética y actividad enzimática de proteínas implicadas en la respuesta inmune.	Luna-Acosta, 2012

## **2. Tecnologías de tratamiento de aguas residuales enfocadas a la eliminación de micro-contaminantes**

Una gran parte de los vertidos de aguas residuales que se hacen en el mundo no son tratados. Simplemente se descargan en el río, mar o lago más cercano y se deja que los sistemas naturales (auto-depuración), con mayor o menor eficiencia y riesgo, degraden los desechos de forma natural [Bettini, 1998]. Sin embargo, hoy día y en una proporción cada vez mayor, en los países desarrollados estos vertidos son tratados antes de que lleguen a los ríos o mares mediante Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR). Básicamente existen tres formas de depurar el agua residual, una mediante procesos físico-químicos, otra mediante sistemas biológicos y por último mediante combinación de procesos físico-químicos y biológicos. Dentro de estas formas de tratamiento, existe un enorme abanico de sistemas para la depuración de aguas residuales según sus características, su cantidad, los recursos económicos disponibles, su entorno o las exigencias de calidad de vertido impuestas. El objetivo principal de los tratamientos llevados a cabo en las EDAR, es la reducción de la carga de contaminantes del vertido y convertirlo en inocuo para el medio ambiente. Para poder llegar a ese estado, los vertidos deben pasar por distintos tipos de tratamiento dependiendo de los contaminantes que arrastre el agua y de otros factores más generales, como la localización de la planta depuradora, clima, ecosistemas afectados, etc. Los sistemas de depuración de aguas actuales (convencionales) son poco eficientes ante la “reciente” problemática de los micro-contaminantes, como se ha visto en el apartado anterior. Aun realizando un tratamiento existe una contaminación creciente de los recursos hídricos por parte de sustancias químicas orgánicas persistentes, por lo que la optimización de las tecnologías existentes o nuevos tratamientos están siendo investigados.

### **2.1. Etapas de una EDAR**

Dependiendo del grado de purificación deseado en el tratamiento las aguas residuales pueden ser sometidas a diferentes niveles de tratamiento. Los niveles más comunes en las EDAR se dividen en pre-tratamiento (físicos), tratamiento primario (físico-químico), tratamiento secundario (biológico) y tratamiento terciario (físico-químicos) (Figura 1.4).

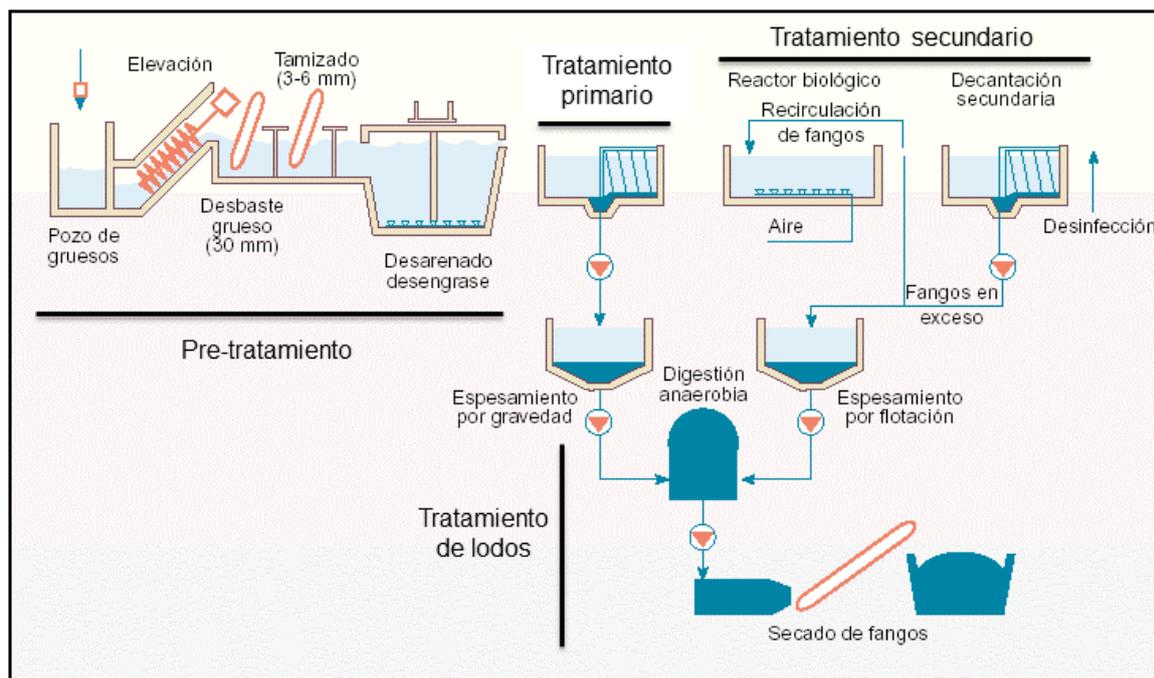


Figura 1.4. Etapas de una EDAR.

- Pretratamiento

Básicamente, el pretratamiento consiste en retener los componentes de cierto tamaño que han sido vertidos en la red de saneamiento mediante rejillas de diferente tamaño y una criba inicial para la separación de elementos de gran tamaño como por ejemplo palos, plásticos, telas y demás. Dentro del pre-tratamiento en una EDAR (Figura 1.4) nos encontramos el pozo de gruesos que retiene los sólidos pesados, el desbaste de gruesos que retiene los sólidos grandes flotantes, el desbaste de finos retiene los sólidos flotantes pequeños y el desarenado-desengrasado retiene las arenas, aceites y grasas.

- Tratamiento primario o decantación primaria

Normalmente los tratamientos primarios consisten en un proceso de sedimentación físico-químico (decantación primaria), donde por gravedad, sedimentan los sólidos en suspensión y comienza a degradarse parte de la materia orgánica. Este proceso se potencia normalmente con reactivos coagulantes y floculantes como sales de aluminio o hierro trivalentes. Habitualmente, el tratamiento primario físico-químico se divide en dos etapas: en la primera, se produce la coagulación en los tanques de mezcla rápida y en la segunda se produce la floculación.

- Tratamiento secundario

El agua decantada del tratamiento primario se introduce en un tratamiento biológico o tratamiento secundario en el que se digiere o degrada el resto de la materia orgánica presente, pasando posteriormente a una decantación secundaria.

La expresión tratamiento secundario se refiere a todos los procesos de tratamiento biológico de las aguas residuales tanto aerobios (presencia de oxígeno) como anaerobios (ausencia de oxígeno). El proceso biológico más comúnmente utilizado y extendido es el de fangos activados, aunque existen otros muchos, como por ejemplo lechos bacterianos, biodiscos, etc. No obstante el principio de funcionamiento es común en todos. De hecho, estos pueden agruparse en tratamientos de biomasa suspendida (suspendida en el medio acuoso en contacto con la contaminación orgánica mediante agitación) o tratamientos de biomasa en lecho fijo (la biomasa se fija sobre un material soporte que se pone en contacto con el agua y la contaminación orgánica). Estos procesos han sido utilizados para el tratamiento de las aguas residuales urbanas e industriales desde hace más de un siglo. Este proceso nació de la observación realizada de que si cualquier agua residual, urbana o industrial, se somete a aireación durante un período de tiempo, se reduce su contenido de materia orgánica, formándose a la vez un lodo.

El examen microscópico de este lodo revela que está formado por una población heterogénea de microorganismos, que cambian continuamente en función de la composición de las aguas residuales y de las condiciones ambientales. Los microorganismos presentes son bacterias, hongos, algas, protozoos y rotíferos. De éstos, las bacterias son probablemente los más importantes, encontrándose en todos los tipos de procesos biológicos. La materia orgánica y el dióxido de carbono son dos de las principales fuentes de carbono celular para los microorganismos.

Desde el punto de vista del funcionamiento, el tratamiento biológico de aguas residuales mediante el proceso de fangos activados se suele llevar a cabo según el diagrama de la Figura 1.4, donde la salida del tratamiento primario entra a un reactor biológico con aireación y posteriormente a una decantación secundaria.

El biorreactor mantiene un cultivo bacteriano aerobio en suspensión. El contenido del reactor se conoce con el nombre de 'líquido mezcla'. El ambiente aerobio en el reactor se consigue por medio de difusores o de aireadores mecánicos, que también sirven para

mantener el líquido mezcla en estado de mezcla completa. Al cabo de un tiempo, la mezcla de nuevas células con las viejas se conduce a un tanque de sedimentación para su separación del agua residual tratada. Una parte de las células sedimentadas se recircula para mantener en el reactor la concentración de células deseadas, mientras que la otra parte se purga del sistema. La fracción purgada corresponde al crecimiento celular. El nivel al que debe mantenerse la masa biológica depende de la eficacia deseada en el tratamiento y otras consideraciones relacionadas con la cinética de crecimiento o el proceso de decantación.

Dentro de una EDAR también existe la línea de fangos o lodos, donde principalmente se recogen los lodos del primario (espesamiento por gravedad), los lodos del biológico (espesados por flotación) y se realiza una digestión anaeróbica de los lodos donde además pasa por un proceso de deshidratación antes de ser llevados a una planta de tratamiento de sólidos, a un vertedero o para la preparación de abonos (Figura 1.4).

- Tratamiento terciario

Son tratamientos complementarios o avanzados que permiten obtener mejores rendimientos en la eliminación de la materia orgánica y materia en suspensión, así como reducir otros contaminantes como nutrientes y metales que no hayan sido eliminados en el tratamiento biológico. Este tipo de tratamiento engloba al ozono, oxidación avanzada, membranas de NF y RO, carbón activo, etc. De algunos de ellos se habla en detalle más adelante.

Hasta el momento se han descrito de forma somera en qué consisten los tratamientos de aguas residuales. A continuación se introduce los sistemas tanto biológicos como terciarios, así como los procesos de oxidación avanzada enfocados a la eliminación de micro-contaminantes.

### **2.1.1. Sistemas biológicos convencionales**

La utilización de procesos convencionales de tratamiento de aguas permite la eliminación o por lo menos la atenuación de la presencia de algunos micro-contaminantes. Numerosos aspectos sobre la eliminación de micro-contaminantes mediante los procesos de fangos activados ya han sido estudiados, por ejemplo, la sorción de los compuestos hidrofóbicos [Barret, 2010], la degradación anaeróbica [Musson, 2010] o los principales microorganismos responsables de la eliminación de ciertos compuestos en particular [Chen, 2010]. La aclimatación de la comunidad

microbiológica a los compuestos objetivo [Khardenavis, 2010] o aumentar el tiempo de residencia celular [Gros, 2010] son algunos de los factores que se ha visto pueden mejorar la eliminación de dichos micro-contaminantes en los sistemas biológicos convencionales. Por ejemplo, en un estudio de 3 años de duración con un total de 84 muestras procedentes de las EDAR de distintas ciudades situadas a lo largo de la ribera del río Ebro, se observó que la utilización de tiempos de residencia más altos permite eliminar un mayor número de fármacos. Sin embargo, no se trata de una regla general tal y como se demostró en el estudio llevado a cabo por Stasinakis et al. 2010.

A pesar de que los tratamientos convencionales de fangos activos permiten un cierto alivio del problema de los micro-contaminantes, la principal conclusión que puede extraerse de la mayoría de trabajos es que las EDAR (proceso de fangos activos) no están diseñadas para alcanzar la completa eliminación de los llamados micro-contaminantes. Por ejemplo, un estudio sobre la degradación de una mezcla de fármacos dónde se analizaron los productos de transformación de 7 fármacos (atenolol, bezafibrato, ketoprofeno, metoprolol, ranitidina, valsartán y venlafaxina) durante su tratamiento en un reactor biológico secuencial en planta piloto demostró que dichos compuestos aparecían posteriormente en los efluentes de dos EDAR urbanas.

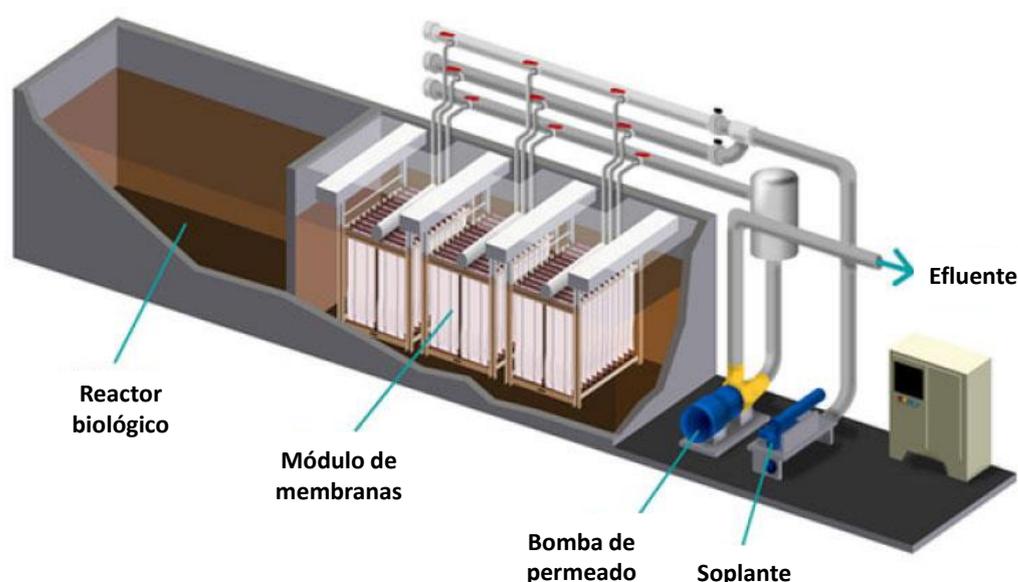
Se ha visto que los principales fenómenos causantes de la eliminación de micro-contaminantes en los tratamientos biológicos son la biodegradación y la sorción estando ambos relacionados con el concepto de biodisponibilidad, es decir, la accesibilidad de los micro-contaminantes a la población microbiana [Clara, 2004]. La degradación abiótica y la volatilización también pueden formar parte en dicha eliminación, sin embargo, en general ambos fenómenos son de baja importancia respecto a los anteriores [Soares, 2006; Ivashechkin, 2004].

Las principales características físico-químicas que afectan a la eliminación de micro-contaminantes son la hidrofobicidad y la estructura química. En general, los compuestos hidrofóbicos se eliminan por medio de la adsorción sobre las partículas del fango activo mientras que, los compuestos con una estructura compleja y grupos tóxicos muestran una mayor resistencia a la biodegradación [Cirja, 2008].

En este sentido, los biorreactores de membranas (conocido por sus siglas inglesas, MBR) han tomado cierta importancia en cuanto a la eliminación de micro-contaminantes emergente como se verá a continuación.

### 2.1.2. Biorreactores de membranas, MBR

Un biorreactor de membranas (MBR) se compone de un proceso convencional de fangos activos acoplado con una filtración por membranas (Figura 1.5). La utilización de membranas (tamaño de poro desde los 0,05 a los 0,4  $\mu\text{m}$ ) permite una retención completa de los flóculos bacterianos y, teóricamente, también de los sólidos en suspensión permitiendo la obtención de un efluente de alta calidad [Tambosi, 2010]. Además, también se ha destacado el potencial de los MBR para la eliminación de sustancias peligrosas de las aguas residuales puesto que este puede operar con concentración de biomasa mayor a las de los procesos convencionales de fangos activados. De hecho, puesto que todas las bacterias son retenidas, los microorganismos se encuentran mejor adaptados a la oxidación de los micro-contaminantes e, incluso, las sustancias hidrofóbicas que tienden a acumularse en el fango activo de forma que no alcanzan el efluente [Radjenović, 2008].



**Figura 1.5.** Biorreactor de membranas con módulo de membranas sumergido.

De esta forma, la escasez de agua y la implantación de legislaciones cada vez más restrictivas han llevado a un crecimiento del mercado de los MBR debido a sus numerosas ventajas respecto a los tratamientos convencionales lo que ha supuesto que, desde el año 2000, éste haya sufrido un incremento medio anual del 11,6-12,7% [BCC, 2008; Meng, 2009]. Esta tendencia también se ha visto reflejada en el campo de la investigación donde el número de publicaciones relacionadas con los MBR ha aumentado un 20% desde el año 1995 siendo el área de del tratamiento de los micro-contaminantes la de mayor crecimiento (45%) [Santos, 2011].

Los parámetros operacionales juegan un papel importante en la eliminación de micro-contaminantes mediante el uso de MBR. El uso de tiempos de retención de sólidos (TRS) altos, incrementa la adaptación del fango activo a los contaminantes persistentes. Por ejemplo, Tambosi et al. 2010 obtuvieron eficiencias de eliminación más altas para todos los compuestos de una mezcla de fármacos al aumentar el TRS de 15 a 30 días [Tambosi, 2010]. Sin embargo, no siempre son necesarias fases de retardo relevantes para inducir la biodegradación, tal y como muestra el estudio llevado a cabo por Abegglen et al., 2009 en el que se vio como la población microbiana de un MBR no necesitó de tiempos de exposición prolongados ni regulares a la mezcla de fármacos (en el rango de  $\mu\text{g/L}$ ) usada en dicho trabajo [Abegglen, 2009.]. Otro factor que afecta de forma positiva a la eliminación de micro-contaminantes es el menor tamaño de flóculo bacteriano respecto a los procesos convencionales de fangos activos, hecho que minimiza la distancia a recorrer por el sustrato durante el fenómeno de difusión. La relación entre temperatura y eliminación de micro-contaminantes también ha sido estudiada. Muchos autores han publicado una mejora en las velocidades de degradación cuando se aumenta la temperatura. En un estudio llevado a cabo por Hai et al., 2011, la eliminación de los compuestos hidrófilos de una mezcla de 22 micro-contaminantes fue menor a  $10^{\circ}\text{C}$  que a  $30^{\circ}\text{C}$  mientras que la degradación de los compuestos hidrófobos permaneció estable entre esas mismas temperaturas. Por el contrario, cuando la temperatura de operación fue aumentada hasta  $45^{\circ}\text{C}$ , ambos grupos de compuestos disminuyeron su porcentaje de eliminación [Hai, 2011].

Por tanto, se pueden esperar importantes diferencias en las velocidades y porcentajes de degradación de los micro-contaminantes con los cambios estacionales. De hecho, se ha visto como dichas diferencias son más importantes en los MBR que en los procesos convencionales de fangos activados puesto que éstos últimos pueden atenuar mejor las variaciones de temperatura debido a su mayor superficie de reactor. Por último, también debe comentarse que, a pesar de que pocos estudios se han centrado en el estudio del pH, este parámetro también tiene una influencia importante en la eliminación de micro-contaminantes puesto que afecta de forma directa a los fenómenos de sorción y biodegradación [Cirja, 2008].

A pesar de que existen muchas ventajas, por lo menos de forma teórica, de los MBR frente a los procesos convencionales de fangos activados, la eliminación de micro-contaminantes es solo ligeramente mejor de tal forma que los micro-contaminante o no son eliminados o lo son solo parcialmente [Siegrist, 2012]. De esta forma, los MBR no

son una tecnología definitiva para combatir el problema de los micro-contaminantes. Por el contrario, sí podrían ser un buen pre-tratamiento o combinación con procesos de oxidación avanzada o sistemas de membrana (nanofiltración o la ósmosis inversa) con capacidad para producir un efluente prácticamente libre de micro-contaminantes. Hoy en día, dicha posibilidad está siendo estudiada y existen ya considerables publicaciones al respecto [Cabrera-Reina, 2014; Tesis doctoral Alejandro Cabrera, 2013; Casas-López, 2010; Sahar, 2011; Alturki, 2010; Joss, 2011] con resultados muy prometedores donde se han encontrado porcentajes de eliminación del 99% para todos los compuestos estudiados [Dolar, 2012].

## 2.2. Procesos Avanzados de Oxidación

### 2.2.1. Generalidades

Los procesos avanzados de oxidación, más conocidos por sus siglas inglesas AOP (Advanced Oxidation Processes) se definen como métodos de oxidación basados principalmente en la generación de especies altamente oxidantes, fundamentalmente radicales hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ). Las principales características de estos radicales son su elevado potencial de oxidación ( $E_0=2,8$  V con respecto al electrodo normal de hidrógeno) y su carácter no selectivo. Por ello son especies capaces de mineralizar una amplia variedad de contaminantes orgánicos hasta la obtención de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e iones inorgánicos [Gogate, 2004]. Su aplicación potencial se centra fundamentalmente en la eliminación de compuestos tóxicos y persistentes, no degradados mediante tecnologías convencionales. En el ámbito del tratamiento de aguas, las principales áreas objeto de estudio son:

- tratamiento de efluentes industriales procedentes de actividades agrícolas, agroquímicas, destilerías, textiles, papeleras, petroleras, metalúrgicas, etc.
- tratamiento de efluentes peligrosos provenientes de hospitales y lixiviados de vertedero.
- eliminación de patógenos y micro-contaminantes persistentes (fármacos, disruptores del sistema endocrino, etc.) en efluentes de salida de depuradora.

Un factor importante a considerar en todos los AOP es la presencia de neutralizadores de radicales libres, que reducen de manera notable la eficiencia del proceso de degradación de los contaminantes debido a que son atrapadores de los radicales hidroxilo [Pignatello, 2006] y que se encuentran de manera habitual en las aguas naturales. Cabe destacar fundamentalmente  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  y ácidos húmicos [Gogate, 2004]. Los AOP más comunes utilizan combinaciones de ozono ( $\text{O}_3$ ), peróxido

de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), radiación ultravioleta y fotocatalisis. En la Tabla 1.10 se muestran los principales procesos utilizados en tratamiento de aguas, mostrando algunas referencias actuales para la eliminación de micro-contaminantes. Una consecuencia de la elevada reactividad del agente oxidante es que los procesos avanzados de oxidación se caracterizan también por su baja selectividad; una característica deseable en el caso de la eliminación de micro-contaminantes de aguas residuales.

**Tabla 1.10.** Procesos avanzados de oxidación más comunes.

<b>Procesos homogéneos:</b>	<b>Referencias relevantes</b>
A) <u>Sin aporte externo de energía:</u>	
• Ozonización en medio alcalino ( $O_3/OH^-$ )	Zhu, 2014 Tay, 2014
• Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2$ ) y ( $O_3/H_2O_2/OH^-$ )	Yoon, 2014 Arslan, 2014
• Reactivo de Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ )	Velo-Gala, 2014 Affam, 2014
B) <u>Con aporte externo de energía:</u>	
• Fotólisis (UV)	Orellana-García, 2014 Zhang, 2014
• Ozonización y radiación ultravioleta (UV/ $O_3$ )	Chen, 2014 Sarkar, 2014
• Foto-oxidación (UV/ $H_2O_2$ )	Tan, 2014 Zhang, 2014 Sarkar, 2014
• Ozonización, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (UV/ $O_3/H_2O_2$ )	Justo, 2013
• Foto-Fenton (UV/ $Fe^{2+}/H_2O_2$ )	Yamal-Turbay, 2014 Velo-Gala, 2014
• Ultrasonidos (US)	Villegas-Guzmán, 2015
• Ozonización y ultrasonidos ( $O_3/US$ )	Gou, 2015 Kumar, 2014
• Ultrasonidos y radiación ultravioleta (US/UV)	Vidales, 2014
• Peróxido de hidrógeno y ultrasonidos ( $H_2O_2/US$ )	Rahmani, 2014
• Ultrasonidos y oxidación electroquímica	Thockhom, 2015
• Oxidación electroquímica	Xiao, 2014 Guo, 2014
• Electro-Fenton	Barros, 2014 García, 2014
• Electro-foto-Fenton	---
<b>Procesos heterogéneos</b>	
• Ozonización catalítica ( $O_3/cat.$ )	Roshani, 2014 Wang, 2014 Mehrjoui, 2014
• Ozonización fotocatalítica ( $O_3/TiO_2/UV$ )	Mehrjoui, 2014
• Fotocatálisis heterogénea ( $H_2O_2/TiO_2/UV$ )	Bagal, 2014

Por otro lado, se trata de procesos que utilizan reactivos costosos tales como el agua oxigenada o el ozono, por lo que su utilización debe restringirse a situaciones en las que otros procesos más baratos, como los biológicos, no sean posibles y su utilización como tratamiento terciario debe ir enfocado a minimizar los costes de operación e instalación. Su máximo potencial se explota cuando se consiguen integrar con otros tratamientos, como la adsorción o los tratamientos biológicos, a fin de conseguir la máxima economía de oxidante [Oller, 2011]. A continuación se tratará con más atención la ozonización y foto-Fenton solar, ya que son los AOP utilizados en esta tesis.

### 2.2.2. Ozonización

El ozono tiene un alto rendimiento oxidativo, además de presentar una alta efectividad para decoloración, eliminación de olores, y la capacidad de desinfección. El ozono es inestable en agua y a pH alcalino (pH mayor de 7,5) tiende a descomponerse en una secuencia de reacciones que generan radicales entre los que se encuentra el radical hidroxilo (Reac. 1.1-1.8). Los radicales libres formados de la descomposición del ozono (Reac. 1.1-1.8) podrían degradar los micro-contaminantes, dependiendo de la composición del agua, pH y dosis de ozono [Sotelo, 1989; Broseus, 2009; Rosal, 2010; Umar, 2013a]. A medida que el pH aumenta, la velocidad de descomposición del ozono también y con ella, la velocidad de generación de radicales hidroxilo. En estas condiciones, la oxidación de los compuestos orgánicos contenidos en el efluente, se produce por la combinación de dos mecanismos: la vía directa que representa la reacción entre la molécula orgánica y el ozono disuelto, y la vía indirecta, mediante la cual los radicales hidroxilo actúan como oxidantes. La vía indirecta se beneficia de la elevada velocidad de reacción entre moléculas orgánicas y radicales hidroxilo, típicamente, entre  $10^6$  y  $10^9$  veces mayor que la reacción directa con ozono molecular. La principal desventaja del proceso, como de todos los que implican la utilización de ozono, es el coste de su generación mediante descarga eléctrica. La energía que se requiere para la síntesis de ozono a partir de aire varía entre 22 y 33 kWh/kg  $O_3$ , mientras que a partir de oxígeno se reduce a 12 – 18 kWh/kg  $O_3$  al que hay que sumar el coste del oxígeno (datos obtenidos de fabricantes).





La ozonización para la eliminación de micro-contaminantes ha tomado un papel muy importante en las últimas décadas. La estabilidad del ozono en el agua depende del pH y de la calidad del agua. Se puede acelerar la descomposición del ozono aumentando el pH o adicionando peróxido de hidrógeno al medio, lo que hace que la ozonización pase a ser un AOP, debido a la formación de radicales hidroxilo. Mientras que el ozono es el principal responsable de la desinfección, la oxidación de los micro-contaminantes es debido a ambos oxidantes [Staehelin, 1985]. Por otro lado, el ozono es un oxidante electrofílico muy selectivo. En general la estructura de los micro-contaminantes y la naturaleza electrofílica de las reacciones con ozono explica la tendencia de estos a reaccionar con él, es decir, el ozono reacciona principalmente con los grupos funcionales de alta densidad, como por ejemplo los dobles enlaces, los grupos funcionales aromáticos, así como las aminas secundarias y terciarias [Hollender, 2009]. Por otro lado, los radicales hidroxilos formados por vía indirecta reaccionan de forma no selectiva y pueden reaccionar con cualquier sustancia orgánica disuelta agua. Aunque un exceso de radicales hidroxilo formados también ayudan a la descomposición del ozono mediante la reacción 1.7.

Numerosas publicaciones han demostrado la degradación de micro-contaminantes en bajas concentraciones mediante dosis de ozono en el rango de 6-30 mg/L, eliminando la mayoría de ellos por debajo de sus límites de detección [Elovitz, 2000; Rosal, 2010; Rodríguez, 2012; Prieto-Rodríguez, 2013, Justo, 2013]. Además una de las principales desventajas del uso de ozono, es la formación de sub-productos tóxicos, tales como, formaldehídos, cetonas, fenoles, ácido acético, nitrometanos, así como sustancias carcinógenas como los bromatos y N-nitrodimetilamina [Von Gunten, 2003].

### 2.2.3. Fotocatálisis homogénea mediante foto-Fenton

De entre todos los AOP, los procesos de Fenton y foto-Fenton (fotocatálisis homogénea) se encuentran entre los más empleados para el tratamiento de aguas residuales dada su elevada eficiencia en la degradación de contaminantes [Suty, 2004; Pignatello, 2006; Malato, 2009]. El proceso Fenton implica la reacción entre peróxido de hidrógeno e iones de hierro para formar especies reactivas capaces de oxidar compuestos

orgánicos. El reactivo de Fenton, fue descrito por primera vez por Henry J. Fenton, quien demostró que el  $H_2O_2$  podía activarse en presencia de iones ferrosos para oxidar ácido tartárico [Fenton, 1894]. No obstante, las primeras aplicaciones al tratamiento de aguas datan de mediados de 1960 [Huang et al., 1993]. Desde entonces, el interés por el proceso de Fenton ha ido creciendo, debido tanto a su elevada capacidad para degradar diversos compuestos orgánicos como a su aplicabilidad al tratamiento de efluentes reales provenientes de refinerías, industria química, metalúrgica, etc. [Bigda, 1996; Pignatello, 2006]. Las reacciones de Fenton se ven claramente aceleradas en presencia de luz, debido a la regeneración catalítica de los iones ferrosos y entonces el proceso se denomina “foto-Fenton”. Una ventaja añadida es que el proceso de foto-Fenton es el AOP más apto para emplear la luz solar como fuente de radiación, ya que ciertos complejos que intervienen en la reacción (ferri-hidroxi y ferri-carboxílicos) absorben la luz UV y parte de la luz visible del espectro solar. Esto aumenta de manera considerable la generación de radicales  $HO^\bullet$  y por tanto la eficiencia de la reacción. El enfoque principal del mecanismo de Fenton, conocido como reacción en cadena ‘clásica’ o ‘vía radicales libres’, propone un mecanismo basado en la generación directa de radicales  $HO^\bullet$ . Este enfoque, ampliamente aceptado tras el trabajo de Walling et al., 1975, fue propuesto por Barb et al., (1949, 1951a, 1951b). Las constantes cinéticas correspondientes fueron publicadas por Sychev et al., 1995.



En ausencia de otras especies oxidables también se produce la descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno molecular y agua según la reacción 1.17:

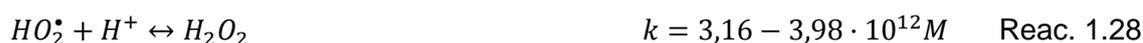


Los radicales  $HO^\bullet$ , responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos, se generan estequiométricamente en la reacción 1.9 y se consumen en las reacciones 1.10

y 1.16. Cabe destacar que la regeneración de los iones ferrosos a partir de los férricos (reacciones 1.13 – 1.15) es la etapa limitante del ciclo catalítico cuando el hierro está presente en concentraciones bajas. La reacción 1.13 se inicia a través de la formación de complejos de  $H_2O_2$  con los iones férricos que se disocian para dar lugar a iones ferrosos de acuerdo con las reacciones 1.18 – 1.21 [Pignatello et al., 2006].



Algunas reacciones radical-radical (1.22 – 1.24) y de equilibrio (1.25 – 1.28) también juegan un papel importante en el mecanismo del proceso de Fenton.



En presencia de radiación UV o UV-visible tiene lugar la fotorreducción de los iones férricos en disolución a través de una reacción de transferencia de carga metal-ligando. Los complejos férricos formados en la reacción se disocian dando lugar a iones ferrosos y un ligando en estado oxidado, tal y como se describe en la reacción 1.29. [Zepp, 1993]. Los ligandos pueden ser cualquier base de Lewis capaz de formar complejos con los iones férricos tales como  $OH^-$ ,  $H_2O$ ,  $HO_2^-$ ,  $Cl^-$ ,  $R-COO^-$ ,  $R-OH$ ,  $R-NH_2$ , etc. Dependiendo del ligando, la reacción da como resultado la formación de radicales  $HO^*$  (como en las reacciones 1.30 – 1.31) o de otro radical derivado del ligando. En esta reacción el asterisco representa el estado foto-excitado del complejo. La foto-oxidación directa de ciertos ligandos orgánicos también puede producirse según la reacción 1.33.





Dependiendo del ligando, los complejos férricos presentan diferentes propiedades de absorción de luz, por lo que la reacción 1.29 tiene lugar con rendimientos cuánticos variables y a distintas longitudes de onda. En este contexto, el pH del medio juega un papel fundamental, ya que determina los complejos férricos que se forman de manera preferente. De manera general, 2,8 se considera el pH óptimo para el proceso de foto-Fenton ya que en esas condiciones se evita la precipitación de hidróxidos y la especie de hierro mayoritaria es  $[Fe(OH)]^{2+}$ , complejo ferri-acuoso que presenta una mayor fotoactividad. Cabe destacar que ciertos complejos férricos formados a partir de ácidos carboxílicos (intermedios de degradación típicos en un proceso de oxidación y compuestos encontrados en los efluentes de EDAR) presentan rendimientos cuánticos mucho más elevados que los complejos férricos formados a partir del agua, siendo algunos capaces de absorber en la región del visible.

En los últimos años y enfocando el tratamiento foto-Fenton solar a la degradación de micro-contaminantes en efluentes de EDAR en baja concentración, las condiciones de operación del proceso no tienen que ser tan agresivas como para el tratamiento de aguas residuales industriales o efluentes de alta carga orgánica. Por ello, estudios llevados a cabo por Klamerth et al., demostraron que con bajas concentraciones de hierro y de peróxido de hidrógeno inicial se consiguen altas tasas de degradación [Klamerth, 2010a; Klamerth, 2010b; Klamerth, 2011; Prieto-Rodríguez, 2013]. El ahorro en los reactivos principales (hierro y peróxido de hidrógeno) permite reducir en costes de operación del proceso. Otro de los costes importantes del tratamiento es la etapa de acidificación para conseguir un valor de pH menor de 3 además de la necesidad de una etapa de neutralización al final del tratamiento. Por ello, operar foto-Fenton a pH cercano a la neutralidad puede ser también un gran ahorro en costes y es un tema que merece ser explorado.

## 2.3. Procesos de separación mediante membranas

### 2.3.1. Fundamentos básicos

En 1748, el abad francés Jean Antoine Nollet, siendo profesor de la Universidad de Navarra, descubrió la existencia de las membranas semipermeables [Nollet, 1752]. No obstante, el descubrimiento de la ósmosis inversa en membranas semipermeables se le

atribuye a Henri Dutochet en el año 1828, que fue el inventor del osmómetro. Pero no fue hasta 1960 cuando esta tecnología consiguió captar el interés comercial y académico, principalmente para su aplicación en desalinización, aunque en 1966 se encuentra un trabajo de la utilización de la ósmosis inversa en aplicaciones para el tratamiento de aguas residuales con la principal aplicación la reutilización del agua [Sato, 1966,]. Los procesos de membrana no tuvieron un crecimiento exponencial para el tratamiento de aguas residuales hasta 1994; a partir de ahí las investigaciones sobre esta tecnología se enfocaron en la mejora de materiales, estructuras químicas y físicas de las membranas, formación, configuraciones, así como al principal problema del uso de membranas, que es el ensuciamiento. Por lo tanto no se puede hablar de una tecnología nueva o emergente, sino más bien de nuevas aplicaciones y desarrollo de nuevos materiales, para hacer que esta tecnología sea económicamente viable.

En los procesos de membrana la fuerza impulsora es la diferencia del potencial químico del soluto entre ambos lados de la membrana, la aplicación de una fuerza motriz, como puede ser la aplicación de presión, el mantenimiento de un gradiente de concentración a ambos lados de la membrana o la introducción de un potencial eléctrico. En la Tabla 1.11 se muestran los diferentes procesos de membranas y la fuerza impulsora que intervienen en la separación. Los sistemas de membranas pueden ser utilizados como forma alternativa a la floculación, técnicas de purificación de sedimentos, adsorción (filtros de arena, filtros de carbón activado), así como a la extracción o destilación.

**Tabla 1.11.** Procesos de membranas en función de la fuerza impulsora.

Proceso de membrana	Fuerza impulsora
Microfiltración	Diferencia de presión
Ultrafiltración	
Nanofiltración	
Ósmosis inversa	
Pervaporación	Diferencia de concentración o presión parcial
Diálisis	
Separación de gases	
Membranas líquidas	
Electrodíálisis	Diferencial de potencial eléctrico
Electroforesis	
Electrólisis	
Destilación con membranas, Termo-ósmosis	Diferencial de temperatura

Se tratan en mayor detalle, por estar relacionado con este trabajo, los procesos de separación impulsados por diferencia de presión, tales como microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa.

Este tipo de membranas, normalmente se clasifican según su naturaleza (orgánica o inorgánica) o según su estructura (porosa o no porosa).

- Membranas orgánicas: principalmente se obtienen a partir de polímeros, como por ejemplo polipropileno, polietileno, acetato de celulosa o poliamidas. Son membranas económicamente asequibles pero presentan una serie de desventajas en cuanto a resistencia mecánica, química y térmica.
- Membranas inorgánicas: dentro de las inorgánicas podemos encontrar membranas de vidrio poroso, membranas metálicas y membranas cerámicas que son las más importantes dentro de este grupo. Las membranas cerámicas se fabrican a partir de materiales como óxido de zirconio, óxido de titanio, mezclas de ambos o alúmina. Son membranas que poseen mayor resistencia tanto química, mecánica y térmica, además de tener menor tendencia a ensuciarse que las membranas orgánicas. Tienen muchas ventajas frente a las membranas orgánicas, pero su elevado precio limita notablemente su uso.

Por otro lado, en función a su estructura encontramos membranas porosas y no porosas o también conocidas como membranas densas. Las membranas densas son, en este sentido aquellas que no presentan poros observables en microscopía óptica de alta resolución. Por el contrario, se consideran membranas porosas aquellas que presentan poros de diámetro superior a 2nm, que pueden ser obtenidas, a su vez, en configuración simétrica y asimétrica [Hernández, 1990]. A su vez según la IUPAC (1985) clasifica las membranas porosas según el tamaño de los poros:

- Macroporosas: poro superior a 50 nm.
- Mesoporosas: entre 2 y 50 nm
- Microporosas: poro inferior a 2 nm.

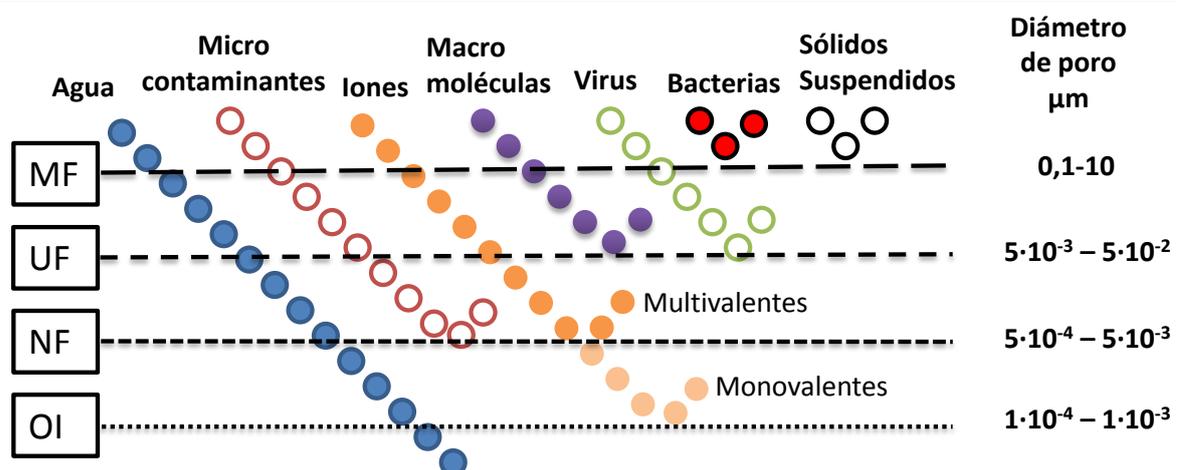
### **2.3.2. Nanofiltración**

Tradicionalmente, la tecnología de membranas fue dividida en tres categorías: microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa, diferenciándose principalmente entre ellas en el tamaño del material a separar y la presión aplicada. La nanofiltración, fue el siguiente paso en el desarrollo de la tecnología de membranas aplicada al tratamiento de agua y data de los años setenta cuando se desarrollaron mejoras en las membranas de ósmosis inversa como las membranas compuestas de capa fina (TFC, siglas

inglesas de Thin Film Composite), cuya capa activa de poliamida exhibía mayores porcentajes de rechazo de sales (que la ultrafiltración) y contaminantes orgánicos, conjuntamente con un grado de producción de agua superior. Este tipo de membranas combinan la selectividad de las membranas densas (no porosas) y el alto flujo de permeado de las membranas porosas [Mulder, 2000]. Además, el principal avance de esta tecnología fue el ahorro energético al trabajar en rangos de presión menores que las de ósmosis inversa. La nanofiltración que alcanza rechazos salinos elevados se ha considerado en ocasiones como una ósmosis inversa de baja presión dentro del campo de tratamiento de aguas residuales [Van der Bruggen, 2003]. En la Tabla 1.12 se muestra cada una de las tecnologías de membrana y sus principales diferencias y en la Figura 1.6 se muestra un esquema básico con respecto al tamaño de exclusión de partícula según el tipo de membrana.

**Tabla 1.12.** Principales diferencias entre las diferentes tecnologías de membrana bajo gradiente de presión.

	Microfiltración	Ultrafiltración	Nanofiltración	Ósmosis inversa
Tamaño de poro (estructura)	4 – 0,02 $\mu\text{m}$ (Macroporosa)	0,2 – 0,02 $\mu\text{m}$ (Mesoporosa)	<0,002 $\mu\text{m}$ (Microporosa)	< 0,001 $\mu\text{m}$ (Densa)
Naturaleza	Inorgánica Orgánica	Inorgánica Orgánica	Orgánica	Orgánica
Presión (bares)	< 2	1 – 5	5 – 35	10 – 100



**Figura 1.6.** Representación del rechazo en función a la especie involucrada según el tipo de membrana.

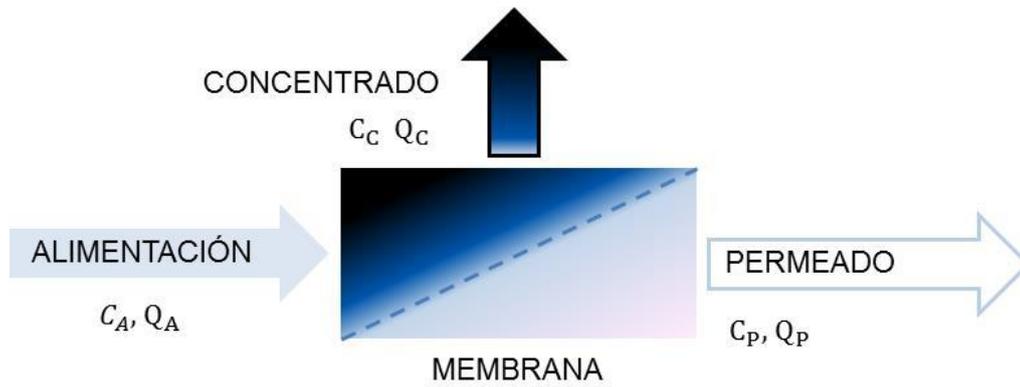
El principio básico de la microfiltración y la ultrafiltración es la separación física, es decir, lo que determina qué solutos de interés son separados es el tamaño de poro de la

membrana. Las sustancias que poseen un tamaño mayor que las dimensiones de los poros de la membrana serán retenidas totalmente. La diferencia principal entre ambas, radica en el tamaño de partícula que separan (véase Tabla 1.12). El uso de la microfiltración y la ultrafiltración fue en un principio más enfocado en la eliminación de bacterias y virus de las efluentes y eliminación de sólidos en suspensión [Urase, 1994; Pouet, 1994; Otaki, 1998], así como en el tratamiento de aguas residuales industriales, por ejemplo, de la tintura textil [Nielson, 1994], separación de residuos aceitosos [Karakulski, 1995] y residuos de la industria del metal [Belkacem, 1995].

La nanofiltración consiste en un proceso de filtración por membranas operadas bajo presión en un intervalo entre 5 y 35 bar, en la que solutos son retenidos en función de su peso molecular y normalmente este tipo de membranas tienen un peso molecular de corte (PMC) entre 150 y 1.000 Da. Las sales monovalentes son débilmente rechazadas, aunque cabe destacar el alto rechazo de las sales multivalentes. Debido a estas características se sitúan entre las membranas de ultrafiltración y ósmosis inversa, permitiendo simultáneamente concentrar y separar solutos orgánicos con una alta selectividad y con alta permeabilidad a baja presión, lo que se traduce en un ahorro energético. Las principales diferencias que distinguen a las membranas de nanofiltración de las de ósmosis inversa provienen fundamentalmente del diseño de las mismas; las primeras pueden retirar selectivamente determinados compuestos como iones multivalentes o contaminantes orgánicos, mientras que permiten el paso de otros tipos de compuestos de menor peso molecular [Kosutic, 2002; Liikanen, 2003]. Esta selectividad favorece operar a presiones más bajas puesto que aquellos solutos que atraviesan la misma no aportan una carga de presión adicional al sistema (presión osmótica) [Kosutic, 2002].

### **2.3.3. Factores que afectan a la eliminación de micro-contaminantes en membranas de nanofiltración**

De forma general, para analizar los factores que determinan el rechazo de solutos orgánicos mediante membranas es necesario definir los parámetros característicos del funcionamiento. Un proceso de membrana puede definirse como la separación de una corriente de alimentación en dos corrientes: un permeado, que contiene el material que ha pasado a través de la membrana y un concentrado en el que se recogen todas las especies que no atraviesan la membrana (Figura 1.7).



**Figura 1.7.** Balance general en una unidad de membrana.

Principalmente, para el buen funcionamiento de un proceso de nanofiltración hay que tener en cuenta tres parámetros cruciales: la permeabilidad del disolvente o flujo de permeado,  $J$  descrito por la ecuación 1.1, la recuperación ( $R_p$ ) y el rechazo de solutos ( $R$ ) [Vergili, 2013]. El flujo y la recuperación son definidos por la ecuación 1.1 y 1.2.

$$J = \frac{1}{A} \cdot \frac{dV}{dt} \quad \text{Ec. 1.1.}$$

$$R_p(\%) = \frac{Q_p}{Q_A} \cdot 100 \quad \text{Ec. 1.2.}$$

Donde  $A$  es el área de membrana, el término  $dV/dt$  hace referencia al volumen que atraviesa la membrana por unidad de tiempo,  $Q_p$  es el caudal de permeado y  $Q_A$  el caudal de alimentación. El porcentaje de retención o rechazo ( $R$ ) viene definido por la ecuación 1.3, donde se relaciona la concentración de soluto en el permeado con respecto a la concentración del soluto en la alimentación.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_A}\right) \cdot 100 \quad \text{Ec. 1.3.}$$

Donde  $C_p$ , es concentración de soluto en el permeado y  $C_A$  la concentración de soluto en la alimentación.

Los mecanismos de transporte de materia están ligados a la estructura de la membrana en los diferentes procesos de separación. Así para las membranas macro y mesoporosas (microfiltración y ultrafiltración) son los mecanismos de transporte por convección los que dominan, mientras que para las membranas densas (ósmosis inversa) el transporte se efectúa por un mecanismo de solubilización-difusión. En el

caso de las membranas microporosas (nanofiltración) los mecanismos son más complicados y la retención de solutos orgánicos puede llevarse principalmente por medio de tres mecanismos de separación, como son interacciones estéricas, repulsión electrostáticas (efecto Donnan) e interacciones entre el soluto, el solvente y la membrana [Bellona, 2004; Shah, 2012; Garba, 1999].

Los parámetros clave que afectan a rechazo del soluto son: peso molecular, el tamaño molecular (longitud y anchura), la constante disociación ácida ( $pK_a$ ), coeficiente de reparto octanol-agua ( $\log K_{ow}$ ), y coeficiente de difusión ( $D_p$ ). Por otro lado las propiedades clave de la membrana que afectan al rechazo incluyen el peso molecular de corte, el tamaño de los poros, carga superficial (medida como potencial zeta), hidrofobicidad/ hidrofiliidad (medida como ángulo de contacto), y morfología de la superficie (medida como la rugosidad). Además, las propiedades de la alimentación, tales como el pH, la fuerza iónica, la dureza, y la presencia de materia orgánica, también pueden influir en la retención de los solutos orgánicos [Bellona, 2004].

En función del material utilizado para la fabricación de la membrana de nanofiltración, principalmente polímeros orgánicos, tienen en su estructura molecular un exceso de grupos químicos, lo que confiere a la superficie activa una cierta naturaleza eléctrica. Los distintos grupos químicos que componen la superficie de la membrana pueden hidrolizarse o no, dependiendo del pH del medio, lo que altera la carga eléctrica resultante sobre la superficie de la membrana. Por lo tanto, dicha carga dependerá tanto de la naturaleza del polímero como del pH de la disolución de aporte. La naturaleza y magnitud de la carga eléctrica existente sobre la superficie de una membrana resulta decisiva en el funcionamiento de la misma. Debido a la presencia en la superficie de la membrana de grupos funcionales hidrofóbicos (alquilo y cadenas aromáticas) de grupos amino y carboxílico, la carga superficial de la membrana viene determinada por el punto isoeléctrico, lo que explica el comportamiento anfótero de las membranas de nanofiltración y la exclusión debido a la carga de los solutos, es decir, los solutos con carga opuesta a la membrana (contra-iones) serán atraídos, mientras que los de carga similar (co-iones) son repelidos.

- pH de la disolución > Punto isoeléctrico: carga negativa.
- pH de la disolución = Punto isoeléctrico: carga neutra.
- pH de la disolución < Punto isoeléctrico: carga positiva.

En bibliografía se encuentran numerosos trabajos en relación a los mecanismos de separación de las membranas de NF/OI [Van der Bruggen, 2006; Nghiem, 2005;

Schäfer, 2011; Wu, 2010; Sadmani, 2014; Zazouli, 2009]. Diferentes estudios [Ozaki, 2002; Taylor 1996; Braghetta, 1997; Matsuura 1971; Duranceau, 1992] mostraron que la eliminación de compuestos orgánicos mediante membranas de NF/OI, depende del pH de alimentación, de la carga del soluto (expresado a través de coeficiente de disociación del soluto,  $pK_a$  o  $pK_b$ ), peso molecular, geometría molecular del soluto, polaridad, así como la hidrofobicidad y la carga superficial de la membrana. Por lo tanto, las interacciones electrostáticas entre solutos cargados y la superficie de la membrana desempeñan un papel muy importante en el rechazo de los micro-contaminantes [Verliefde, 2008].

A parte de la dependencia del pH, la carga superficial de la membrana depende también de otros parámetros de la alimentación, tales como la presencia de cationes divalentes, los cuales actúan reduciendo la carga superficial de la membrana [Bellona, 2005; Yoon, 2002]. Diferentes estudios demostraron que la fuerza iónica del agua de alimentación afecta a la carga superficial de la membrana y por tanto a la retención tanto de iones orgánicos como inorgánicos [Bellona, 2005; Nghiem, 2007; Boussahel, 2002]. Especialmente los iones divalentes, tales como el calcio, son los responsables de la reducción de la capa eléctrica superficial, así como la materia orgánica natural (MON), reduciendo así las posibles interacciones electrostáticas con los solutos cargados [Bellona, 2005; Nghiem, 2007]. Según Verliefde et al., 2008 la presencia de calcio y MON conduce a un apantallamiento de la carga de superficie de la membrana, lo que resultó en un aumento de los valores de rechazo de solutos cargados positivamente y la disminución de los valores de rechazo de solutos cargados negativamente. Para los productos orgánicos neutros, no hay un efecto destacable ya que principalmente son retenidos debido al efecto estérico [Verliefde, 2008].

Durante las últimas dos décadas, el interés de la NF para el tratamiento de agua ha ido en aumento, como por ejemplo, en efluentes de aguas residuales para reúso [Van der Bruggen, 2003] o para desalación de agua de mar [Hilal, 2004], así como para el fraccionamiento y eliminación de solutos de forma selectiva de corrientes de procesos complejos [Wang, 2009]. Aunque el número de aplicaciones de la NF aumenta de manera constante, esta tecnología todavía presenta una serie de desventajas, tales como el ensuciamiento (conocido por su nombre en inglés "fouling") así como un factor ineficiente de separación para algunos compuestos orgánicos [Van der Bruggen, 2008]. Los estudios sobre membranas de nanofiltración están enfocados principalmente al entendimiento de los mecanismo de retención dependiendo de las propiedades físico-

químicas de los micro-contaminantes [Dudziak, 2012; Vergili, 2013; Dolar, 2013; Narbaitz, 2013], así como el desarrollo de nuevos materiales. Otros estudios son enfocados al efecto sobre la eliminación de micro-contaminantes del ensuciamiento de las membranas debido a MON e iones inorgánicos [Wei, 2010; Nghiem, 2010; Siegrist, 2012; Chang, 2012], y otros autores centran su trabajo en las condiciones de operación, tales como flujo de alimentación, temperatura, pH, tipo de agua, etc y su influencia frente a la separación de micro-contaminantes [Botton, 2012; López-Muñoz, 2012].

### **3. Tratamiento de concentrados mediante Procesos Avanzados de Oxidación**

El presente estudio está enfocado en el tratamiento de concentrados de efluentes de EDAR municipales mediante AOP, obtenidos mediante membranas de nanofiltración. Como se ha mostrado hasta el momento, muchos estudios fueron enfocados al estudio y entendimiento de los mecanismos de separación de la nanofiltración para la separación de diferentes solutos orgánicos en función de sus propiedades físico-químicas. Pero la información existente sobre el tratamiento mediante AOP de los concentrados (rechazo) de NF obtenidos de efluentes de EDAR municipales (efluente real) es limitada (véase Tabla 1.13).

Acorde a la bibliografía, normalmente el objetivo seguido fue la evolución en la eliminación del COD, la reducción del color, DQO o usando micro-contaminantes modelo en alta concentración (mg/L) [Subramani, 2014; Westerhoff, 2009; Zhou, 2011a, b; Bagastyo, 2011; Lu, 2013; Dolar, 2013; Martínez, 2013]. Los AOP más utilizados en el tratamiento de concentrados de membranas son la electrooxidación y los tratamientos basados en la ozonización ( $O_3/OH^-$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,  $UV/O_3$ ,  $UV/O_3/H_2O_2$ ), pero también se encuentran trabajos mediante fotocatalisis heterogénea ( $UV/TiO_2$ ), foto-oxidación ( $UV/H_2O_2$ ), fotólisis (UV-A, C) y ultrasonidos (Véase Tabla 1.13). Los AOP enfocados en la eliminación de micro-contaminantes en concentrados de NF/OI prácticamente todos son realizados a escala de laboratorio. Los estudios más relevantes de los incluidos en Tabla 1.14 se comentan a continuación:

En un estudio de Benner et al, 2008 estudiaron las muestras obtenidas de la mezcla del concentrado de una etapa previa de UF y el concentrado de la etapa final de OI. Se detectaron 7 beta-bloqueadores (2,9 µg/L atenolol, 0,76 µg/L acebutalol, 0,94 µg/L bisoprolol, 1,8 celiprolol, 0,88 µg/L metoprolol, 1,05 µg/L propranolol y 0,018 µg/L timolol). Se evaluó la velocidad de reacción mediante ozonización, la estabilidad de

ozono en el concentrado, así como la formación de bromatos durante el tratamiento (<40µg/L) y obtuvieron eliminaciones mayores del 70% con dosis bajas de ozono alrededor de 5-10 mg/L y en tiempo de reacción de unos segundos.

Westerhoff et al., 2009 evaluaron la viabilidad de diferentes AOP en el tratamiento de concentrados de OI siguiendo la reducción del COD a escala planta de laboratorio. Mediante  $O_3/H_2O_2$  (dosis de  $O_3$  de 1.000 mg/L y 0,7 mol  $H_2O_2$ /mol $O_3$ ) la disminución del COD fue del 75%; mediante reactivo de Fenton (10 mM Fe(II) y 10mM  $H_2O_2$ ) disminuyó en 50%; UV/ $H_2O_2$  (con lámparas y una dosis de 11,8 kWh/m<sup>3</sup> y 10mM  $H_2O_2$ ) el COD disminuyó en un 40%; y mediante UV/ $TiO_2$  (con lámparas y una dosis de 10,4 kWh/m<sup>3</sup> y 1-5 g/L  $TiO_2$ ) se alcanzó un 95% de mineralización. En el mismo trabajo se evaluó la eliminación de 16 micro-contaminantes en el concentrado de la OI que fue diluido con agua ultrapura en una proporción 1:4. No siguen degradación de los micro-contaminantes, sólo monitoreo inicial y final del tratamiento UV/ $TiO_2$  detectando una concentración de 2ng/L de fluoxetina al final.

Zhang et al., 2010 estudiaron la separación de un plaguicida (10mg/L de malation) comparando la utilización de tres tipos de membranas de NF (NF-A, NF-270 y NF-90) demostrando que los mejores resultados de separación fueron para la membrana NF-90. Los experimentos mediante foto-Fenton a pH 3 fueron llevados a cabo con diferentes concentraciones iniciales del pesticida (1, 10 y 33 mg/L).

Pérez et al., 2010 tratan mediante electro-oxidación un concentrado obtenido de una OI de planta depuradora municipal que trabaja en continuo. Se siguieron parámetros tales como la eliminación de DQO, influencia de iones inorgánicos durante el proceso, así como la influencia de la intensidad aplicada durante el proceso (20-100 mA/m<sup>2</sup>). Además detectaron 10 micro-contaminantes (cafeína, nicotina, 4-AAA, atenolol, naproxeno, ácido fenofíbrico, gemfibrocil, ibuprofeno, furosamida e hidrócloro de tiacida) en el rechazo en concentraciones mayores de 2.000 ng/L. La carbamacepina e ibuprofeno fueron los que se detectaron en concentraciones mayores, 50.000 ng/L y 21.250 ng/L, respectivamente. Obtuvieron porcentajes de degradación mayores del 90% de la suma de los micro-contaminantes en todos los casos en 2 horas de tratamiento, siendo el Ibuprofeno el más recalcitrante.

Senta et al., 2011 utilizan una planta piloto con un MBR con membranas de NF/RO (en configuración externa) y en el trabajo se evalúa la eficiencia de degradación de una mezcla modelo de 11 micro-contaminantes (sulfadiacina, sulfatiazol, sulfapiridina,

sulfametacina, sulfametoxazol, trimetoprima, eritromicina, roxitromicina, ciprofloxacino, claritromicina y acitromicina) en concentraciones iniciales de 100 µg/L. Todos los micro-contaminantes fueron detectados en el efluente del MBR así como en el concentrado de la OI, por lo que fueron sometidos ambos efluentes a una etapa de ozonización. Todos fueron degradados completamente pero no observaron mineralización durante el tratamiento.

Martínez et al., 2013 realizan un estudio comparativo del uso de unas membranas de NF (NF-90) con otras de OI (BW-30) en una mezcla de seis micro-contaminantes (sulfametoxazol, diclofenaco, hidroclorotiacida, 4-AAA, nicotina y ranitidina, 10mg/L de cada uno) adicionados en agua desmineralizada, concluyendo que la membrana de NF-90 tuvo mejores porcentajes de retención que las de OI. Los concentrados obtenidos fueron tratados mediante dos procesos de fotocatalisis heterogénea: (i) UV/TiO<sub>2</sub> utilizando 1.000 mg/L de catalizador a pH 7 y (ii) foto-Fenton con hierro soportado en silica 600 mg/L (18% p/v) y adicionando 135 mg/L de peróxido de hidrógeno a pH 3 (UV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SBA-15/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ambos tratamientos a escala de laboratorio (1L) y con lámparas de mercurio 150W. Obtuvieron una degradación del 90% de todos los fármacos en periodos de tratamiento del orden de horas.

James et al., 2014 tratan a escala planta piloto un efluente simulado de EDAR mediante una combinación MF-RO-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con lámparas. Los micro-contaminantes (estrona, 17β-estradiol, etinilestradiol, 2,4-D, mecoprop, atracina, 2,4 5T, terbutrina, N-nitrodimetilamina, metilaldehído) fueron adicionados en un rango de concentraciones de 0,2 – 2 µg/L; pero lo curioso de éste trabajo es que lo que tratan por un lado es el permeado de la MF y por otro el permeado de la OI y no el concentrado, que es desechado. Evalúan diferentes dosificaciones de peróxido de hidrógeno (1 – 20 mg/L) y diferentes intensidades de UV.

Como puede verse en este estudio bibliográfico (véase Tabla 1.13), muy pocos trabajos de investigación están enfocados al tratamiento de concentrados a escala planta piloto y ninguno mediante foto-Fenton solar. Y en casi todos los casos utilizan concentraciones muy elevadas o agua desmineralizada.

**Tabla 1.13.** Bibliografía del tratamiento de concentrados de membranas NF/OI mediante AOP.

AOP aplicado	Matriz concentrada	Concentración inicial de micro-contaminantes	Escala, AOP	Objetivo	Referencias relevantes
Fotocatálisis UV/TiO <sub>2</sub> UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Agua superficial	500 µg/L	Laboratorio	Eliminación de 5 plaguicidas	Sanches, 2013
	Agua ultrapura	10 mg/L	Laboratorio	Eliminación de 6 micro-contaminantes	Martínez, 2013
	Efluente de EDAR	---	Laboratorio	Eliminación de DOC, combinación con un sistema biológico piloto MBR/RO. Pre-tratamiento de coagulación con FeCl <sub>3</sub> y Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Dialynas, 2008
	Efluente de EDAR	---	Laboratorio	Eliminación de COD, pretratamiento de coagulación con FeCl <sub>3</sub> y adsorción con carbón activo	Zhou, 2011c
	Efluente simulado	700 µg/L	Laboratorio	Eliminación de diatriazol e iopromida	Azerrad, 2014
	Efluente de EDAR	2 – 660 ng/L	Laboratorio	Eliminación del COD. Efecto inicial del COD y del pH. Eliminación de 16 micro-contaminantes	Westerhoff, 2009
Foto-oxidación UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Efluente de EDAR	200 µg/L	Laboratorio	Eliminación de 4 micro-contaminantes.	Liu, 2014c
	Agua ultrapura	100 µM	Laboratorio	Eliminación de iopromida. Identificación de productos de degradación.	Lütke, 2014
	Efluente de EDAR	----	Laboratorio	Eliminación de COD, DQO, UV <sub>254</sub> , color. Pre-tratamiento: coagulación	Umar, 2014
	Efluente de EDAR	---	Laboratorio	Eliminación de COD. Uso de LED	Umar, 2015
	Efluente simulado de EDAR	0,2 – 12 µg/L	Planta piloto	Eliminación de estrona, 17β-estradiol, etinilestradiol, 2,4-D, mecoprop, 2,4 5T, atracina, terbutrina, metalamida.	James, 2014

AOP aplicado	Matriz concentrada	Concentración inicial de micro-contaminantes	Escala, AOP	Objetivo	Referencias relevantes
Foto-oxidación UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Efluente de EDAR	0,2 - 1,6 µg/L	Laboratorio	Eliminación de 11 micro-contaminantes.	Justo, 2013
	Efluente de EDAR	---	Laboratorio	Eliminación de COD, DQO, UV <sub>254</sub>	Umar, 2013b
	Efluente de EDAR	---	Laboratorio	Estudio del impacto de la salinidad en el tratamiento. Eliminación del COD	Liu, 2012b
	Efluente de EDAR	---	Laboratorio	Eliminación de COD, DQO, UV <sub>254</sub> , color.	Lu, 2013
	Efluente de EDAR	---	Laboratorio	Eliminación de COD, DQO, nitrógeno y color.	Bagastyo, 2011a,b
Ultrasonidos	Efluente de EDAR	---	Laboratorio	Eliminación de DOC, combinación con un sistema biológico piloto MBR/RO. Pretratamiento de coagulación con FeCl <sub>3</sub> y Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Dialynas, 2008
	Efluente de EDAR	---	Laboratorio	Eliminación de COD, pretratamiento de coagulación con FeCl <sub>3</sub> y adsorción con carbón activo	Zhou, 2011c
Electro-oxidación	Agua simulada con alta concentración de sales	1 g/L	Laboratorio	Eliminación de Fenol, DOC, DQO.	Lin, 1998
Electro-Fenton	Efluente de EDAR	Rango ng/L	Laboratorio	Eliminación de 12 micro-contaminantes	Urriaga 2013
	Mezcla de efluente de EDAR y efluente industrial textil	---	Laboratorio	Eliminación de DQO y Nitrógeno total	Van Hege 2002
	Agua superficial	---	Laboratorio	Eliminación de DQO, color. Efecto del pH. Evaluación de la formación de trihalometanos.	Bagastyo 2012

AOP aplicado	Matriz concentrada	Concentración inicial de micro-contaminantes	Escala, AOP	Objetivo	Referencias relevantes
Electro-oxidación	Efluente de EDAR	---	Laboratorio	Eliminación de amonio, DOC y color (pre-tratamiento: coagulación y adsorción)	Bagastyo 2011b
Electro-Fenton	Efluente de industria metalúrgica	---	Laboratorio	Eliminación del COD, Efecto de la densidad de corriente, efecto del pH	Zhou, 2011 b
	Mezcla de efluente de EDAR y efluente industrial textil	---	Laboratorio	Eliminación de DQO y Nitrógeno total	Van Hege, 2004
	Agua ultrapura Efluente de EDAR	100 µM	Laboratorio	Eliminación de iopromida. Identificación de productos de degradación.	Lütke, 2014
	Efluente de EDAR	0,09 – 10 µg/L	Laboratorio	Eliminación de DQO, amonio y 10 micro-contaminantes.	Pérez, 2010
	Agua superficial	3,7 mg/L	Laboratorio	Eliminación de N-nitrodimetilamina. Efecto de cloruros y bicarbonatos.	Chaplin, 2010
	Efluente de EDAR	---	Laboratorio	Eliminación del COD. Efecto de la concentración de hierro y pH mediante electro-Fenton	Zhou, 2011 a
	Efluente de EDAR	---	Planta piloto	Eliminación de COD mediante foto-electroFenton. Seguimiento de la formación de trihalometanos.	Hurwitz, 2014
	Efluente de EDAR	7,8 – 37,4 µg/L	Laboratorio	Eliminación de DOC y 28 micro-contaminantes.	Radjenovic, 2011

AOP aplicado	Matriz concentrada	Concentración inicial de micro-contaminantes	Escala, AOP	Objetivo	Referencias relevantes
Ozonización O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>	Efluente de EDAR	200 µg/L	Laboratorio	Eliminación de 4 micro-contaminantes.	Liu, P. 2014
O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Efluente de EDAR	---	Laboratorio	Eliminación de COD, pretratamiento de coagulación con FeCl <sub>3</sub> y adsorción con carbón activo	Zhou, 2011 c
UV/O <sub>3</sub>	Efluente de EDAR	Rango ng/L	Planta piloto	Eliminación de 19 micro-contaminantes.	Joss, 2011
UV/ O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Efluente de EDAR	0,2 - 1,6 µg/L	Laboratorio	Eliminación de 11 micro-contaminantes	Justo, 2013
	Efluente de EDAR	Rango ng/L	Planta piloto	Eliminación de 73 micro-contaminantes mediante tratamiento combinación UF/O <sub>3</sub> /RO. Detección en el permeado nula y en el concentrado 70 ng/L ácido salicílico	Sato, 2014
	Efluente simulado de EDAR	100 µg/L	Planta piloto	Eliminación de 12 micro-contaminantes.	Senta, 2011
	Agua superficial	---	Laboratorio	Eliminación de MON.	Van Geluwe, 2012
	Agua superficial	0,5 mg/L	Laboratorio	Eliminación de 2 pesticidas (Bromoxinil y Trifluralin).	Chelme-Ayala, 2010
	Efluente de EDAR	Rango ng/L	Laboratorio	Eliminación de 16 micro-contaminantes.	Benner 2008
	Efluente de EDAR	---	Laboratorio	Eliminación del COD. Efecto inicial del COD y del pH. Pre-tratamiento coagulación FeCl <sub>3</sub> .	Westerhoff, 2009
	Efluente de EDAR	---	Laboratorio	Eliminación del DOC y mejora de la biodegradabilidad del concentrado.	Lee, 2009 a

AOP aplicado	Matriz concentrada	Concentración inicial de micro-contaminantes	Escala, AOP	Objetivo	Referencias relevantes
Oxidación Plasma no térmico	Efluente de EDAR	65 µg/L	Planta piloto	Eliminación de 3 micro-contaminantes carbamacepina, diatriazoate, iopromida	Gur-Reznik, 2011
Fotólisis UV	Efluente de EDAR	20 – 59 ng/L	Laboratorio	Eliminación de nitrodimetilamina	Plumlee, 2008
	Efluente de EDAR	---	Laboratorio	Eliminación de COD, pretratamiento de coagulación con FeCl <sub>3</sub> y adsorción con carbón activo	Zhou, 2011
	Agua superficial	500 µg/L	Laboratorio	Eliminación de 5 plaguicidas.	Sanches, 2013
	Agua desmineralizada	10 mg/L	Laboratorio	Eliminación de enrofloxacin y sus productos de degradación	Dólar, 2013
	Efluente de EDAR	200 µg/L	Laboratorio	Eliminación de 4 micro-contaminantes	Liu, 2014
Fenton Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Efluente de EDAR	---	Laboratorio	Eliminación del COD. Efecto inicial del COD y del pH. Pre-tratamiento coagulación FeCl <sub>3</sub>	Westerhoff, 2009
Foto-Fenton pH 3	Agua ultrapura	10 mg/L	Laboratorio	Eliminación de 6 micro-contaminantes Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SBA-15/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (hierro soportado)	Martínez, 2013
UV/Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Efluente simulado	1, 10 y 33 mg/L	Laboratorio	Eliminación de Malation	Zhang, 2010

## 4. Objetivos

### 4.1. Objetivos generales

El trabajo que se presenta en este estudio está enfocado a la combinación de membranas de NF y diferentes procesos de oxidación avanzada como tratamiento terciario para la eliminación de productos farmacéuticos y otros micro-contaminantes, en efluentes de EDAR. Dicho estudio incluye además la comparación con el tratamiento directo mediante procesos de oxidación avanzada de estos efluentes. Debe tenerse en cuenta que la utilización de un proceso de NF previo a una oxidación avanzada supone la obtención, por una parte, de un permeado de alta calidad y, por otra, de un concentrado con los micro-contaminantes a una mayor concentración. Esto puede hacer más eficientes los procesos avanzados de oxidación al aplicarlo a un menor caudal de agua con una mayor concentración de micro-contaminantes. Sin embargo, sus características lo pueden hacer más difícil de tratar debido a que no solo se concentran los micro-contaminantes, sino otra materia orgánica, micro-organismos y una parte importante de las sales inorgánicas.

Los procesos de oxidación avanzada elegidos fueron:

- A. Proceso no solar, Ozono: tratamiento terciario ampliamente implantado en las EDAR, además de ser uno de los sistemas más extendidos en los procesos de potabilización de aguas y en desinfección de aguas residuales. Es un proceso con el que, estando implantado en el mercado, sería deseable comparar cualquier alternativa novedosa, como la que se plantea en esta Tesis.
- B. Proceso solar, foto-Fenton: es un proceso altamente estudiado en aguas industriales con elevada carga orgánica y se sabe que es capaz de degradar casi cualquier contaminante orgánico cuando se trabaja en sus condiciones óptimas (pH 3) que permiten mantener el hierro en disolución y promover la absorción de luz por los aquo-complejos de Fe-H<sub>2</sub>O. Sin embargo, su utilización para aguas conteniendo micro-contaminantes está poco estudiada y además se hace necesario conocer su eficiencia trabajando a valores de pH más cercanos a los naturales de este tipo de aguas.

El trabajo experimental se ha llevado a cabo en la Unidad de Tratamientos Solares de Agua (TSA, <http://www.psa.es/webesp/areas/tsa/>) en la Plataforma Solar de Almería (PSA) en colaboración con la Unidad de tecnologías avanzadas para la regeneración de aguas (CIESOL, Centro Mixto UAL-CIEMAT; <http://www.ciesol.es/>). Además, se ha

contado con el apoyo analítico de la Unidad de evaluación analítica de tratamientos de aguas y análisis ambiental, también de CIESOL.

Las alternativas que se pueden encontrar a la hora de mejorar los tratamientos terciarios para la eliminación de micro-contaminantes son muy variadas (mejorar procesos físicos, procesos químicos o combinación de ambos), pero siempre suelen estar enfocados a la reducción de costes tanto de operación como de instalación puesto que, desde un punto de vista técnico, la eliminación de los contaminantes ya es posible. Teniendo en cuenta que los micro-contaminantes se encuentran en concentraciones muy bajas (ng/L - µg/L), se pueden llevar a cabo una serie de modificaciones en los tratamientos con este fin. En trabajos anteriores de la unidad TSA de la PSA, Klamerth et al., 2012 demostró que el tratamiento directo de efluentes municipales mediante foto-Fenton en condiciones suaves (5 mg/L de hierro y bajas dosis de peróxido de hidrógeno menores de 50 mg/L) era factible consiguiendo eliminaciones superiores al 90%, incluso trabajando a pH cercano a 7, con el consiguiente ahorro en el pre-tratamiento de acidificación y la neutralización una vez concluido el proceso. Continuando con esta línea de investigación, se ha optado en esta Tesis por combinar este tratamiento con procesos de membranas (altamente implantados en estaciones depuradoras de aguas residuales). Las propiedades físico-químicas de los micro-contaminantes hacen que sean fácilmente retenidos por membranas de nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI). El problema del uso de las membranas es el ensuciamiento de las mismas y el tratamiento de la corriente de concentrado, puesto que se trata de una técnica no destructiva de los micro-contaminantes. La práctica normal es devolver el concentrado al sistema biológico o la descarga directa al mar ya que la legislación actual no recoge los micro-contaminantes dentro de los límites de vertido. Sin embargo, estas opciones habituales no resuelven el problema medioambiental de los micro-contaminantes, como se ha podido ver en los apartados anteriores, motivo por el cual el concentrado debe ser tratado.

Toda la experimentación fue llevada a cabo a escala planta piloto, haciendo uso de radiación solar natural y utilizando efluentes reales, una vez estudiados los parámetros básicos utilizando efluentes simulados y contaminantes modelo, pero siempre en concentraciones similares a los encontrados en efluentes de EDAR. En la bibliografía, los trabajos encontrados sobre este tema son muy escasos y la mayoría realizados a escala de laboratorio, con el uso de lámparas y con matrices de agua simples (principalmente agua destilada).

Los estudios realizados en esta Tesis fueron aumentando en complejidad según se iban ajustando parámetros y llegando a conclusiones parciales, y por tanto se pueden dividir los trabajos hechos en dos partes experimentales claramente diferenciadas. La primera parte experimental se realizó con agua natural de la PSA (agua de pozo de los Llanos de Tabernas, Almería) enriquecida con cinco micro-contaminantes (carbamacepina, ibuprofeno, flumequina, ofloxacino y sulfametoxazol). Esta agua tiene un alto contenido en sales (conductividad de alrededor de 2 mS/cm) y el objetivo fue evaluar la retención de los aniones y cationes contenidos en el agua por las membranas utilizadas, determinar cómo son retenidos los cinco fármacos seleccionados para el estudio y el efecto en la calidad del concentrado. A su vez, utilizando diferentes factores de concentración (relación entre caudal de permeado y rechazo) se evaluó la eficiencia de los tratamientos de oxidación avanzada. La segunda parte fue aplicar el conocimiento desarrollado en los mismos procesos pero utilizando un efluente real de EDAR, enriquecido con los mismos cinco contaminantes; o bien sin enriquecer y evaluando todo el contenido de micro-contaminantes mediante LC/MS y la eficiencia de los procesos aplicados también mediante LC/MS.

### **4.2. Objetivos específicos**

#### En agua natural.

- Estudiar el comportamiento del sistema de membranas de Nanofiltración tanto en relación a las condiciones de operación (puesta en marcha, presiones de trabajo, caudales, etc), retención de los aniones y cationes, como en determinar la retención de los cinco fármacos seleccionados.
- Determinar de la cantidad de peróxido de hidrógeno necesaria para la eliminación de más del 90% de la mezcla seleccionada a diferentes concentraciones iniciales (100 y 15 µg/L de cada uno de los fármacos).
- Estudiar diferentes modos de operación del proceso de foto-Fenton a diferentes valores de pH (3, 5, 6 y 7).
- Estudiar la degradación de la mezcla seleccionada mediante foto-Fenton solar a pH 5, foto-Fenton solar con agentes complejante del hierro y ozonización.
- Determinar el factor de concentración volumétrica (FCV, relación volumétrica entre permeado y rechazo) máximo alcanzable mediante NF para no deteriorar las membranas y que no disminuya la velocidad de degradación de los fármacos durante los subsiguientes procesos de oxidación avanzada.
- Realizar la autopsia de las membranas utilizadas para la determinación de las causas principales de deterioro y verificación de resultados en las retenciones en

las membranas (evaluación de adsorción de compuestos en la superficie de la membrana).

- Estudios de toxicidad antes y después de los tratamientos

En efluente de EDAR municipal.

- Determinar de la retención de los aniones, cationes, COD, turbidez y micro-contaminantes.
- Estudiar la degradación a diferentes FCV de los cinco fármacos adicionados en el efluente de EDAR a diferentes concentraciones iniciales (100 y 15 µg/L) mediante foto-Fenton solar a pH 5, foto-Fenton solar con agentes complejante del hierro y ozonización.
- Estudiar el mejor ratio Fe:agente complejante para maximizar la velocidad de degradación a diferentes FCV.
- Estudiar la eficiencia de foto-Fenton solar a pH 3, foto-Fenton con EDDS (complejante con mejores resultados entre los ensayados) y ozonización para el tratamiento de efluentes de EDAR. Evaluación de resultados mediante LC/MS/MS.
- Estudiar la evolución de la toxicidad aguda y crónica de los efluentes tratados por los diferentes procesos.
- Evaluar los costes de cada uno de los tratamientos por separado así como de la combinación.



## **Capítulo II: Materiales y Métodos**

---



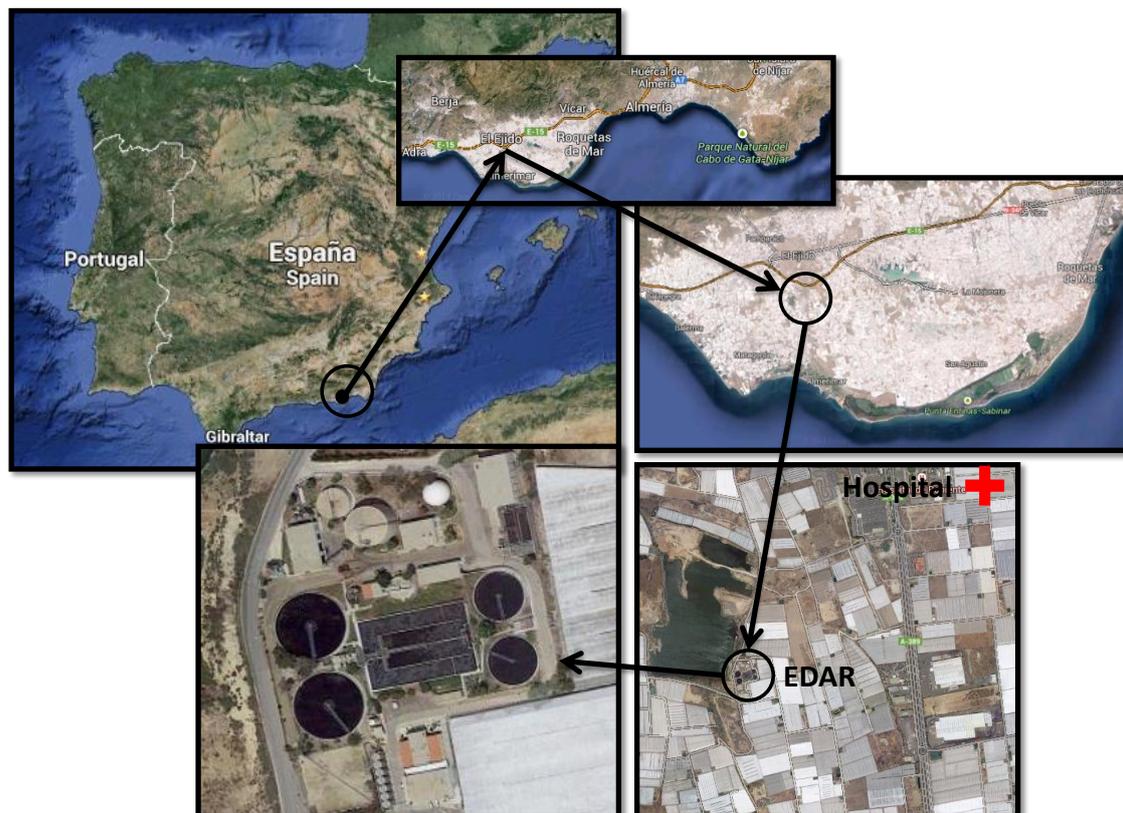
## Capítulo II: Materiales y Métodos

### 1. Materiales

#### 1.1 Matrices seleccionadas

La experimentación de esta tesis se llevó a cabo en dos matrices de agua.

- Agua natural: Agua de pozo de Los Llanos de Tabernas, donde se sitúa la Plataforma Solar de Almería, con un alto contenido en sales inorgánicas. Las características se muestran en la Tabla 2.1.
- Efluente de EDAR: Agua depurada procedente de la EDAR del municipio de El Ejido, provincia de Almería, construida para tratar las aguas residuales de una población de un máximo de 68.000 habitantes y una capacidad de tratamiento de 7.000 m<sup>3</sup>/día (Figura 2.1). La caracterización de este efluente se muestra en la Tabla 2.1. Es recolectada de la salida del decantador secundario (donde termina el tratamiento de la EDAR).



**Figura 2.1.** Situación de la EDAR municipal donde son recogidas las muestras.

Como puede observarse en la Figura 2.1, la EDAR se encuentra en una zona de producción agrícola intensiva en invernadero. Además de coleccionar las aguas residuales

del municipio de El Ejido, también se encuentra próxima al Hospital del Poniente (aproximadamente a 1 km). Por ello, se han encontrado en sus efluentes biocidas y diferentes plaguicidas, así como una concentración elevada de productos farmacéuticos, debido a filtraciones o arrastre por escorrentías y desechos directos del alcantarillado tanto procedentes del hospital, así como del alcantarillado municipal.

**Tabla 2.1.** Caracterización del agua natural y del efluente de EDAR utilizada en la parte experimental, incluyendo valores máximos y mínimos, ya que hay cierta variación estacional en el agua de pozo y una variación sustancial en efluente de EDAR entre unos lotes y otros.

(mg/L)	Agua natural		Efluente de EDAR	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
Na <sup>+</sup>	380	440	260	300
K <sup>+</sup>	5	9	20	30
Mg <sup>2+</sup>	37	60	40	80
Ca <sup>2+</sup>	85	100	70	150
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	250	280	120	400
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	---	---	50	60
PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	---	---	2	8
Cl <sup>-</sup>	290	350	350	450
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	---	---	2,3	4,3
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	---	---	1,9	6,7
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	813	915	500	600
Acetato	---	---	0,2	4,0
Oxalato	---	---	11,4	19,5
pH	7.00	7,50	7,40	7,80
NT	---	---	40	60
CIT	120	150	100	120
DQO	---	---	18	80
COD	1	3	10	30
Turbidez N.T.U.	---	---	3	70
Conductividad (mS/cm)	1,90	2,50	2,00	2,50

Esta depuradora está puesta en marcha desde el año 2002 y consta de una línea de depuración de aguas y una línea de gestión de lodos. La línea de tratamiento de aguas consta de:

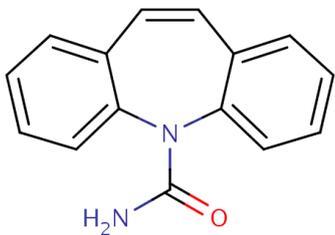
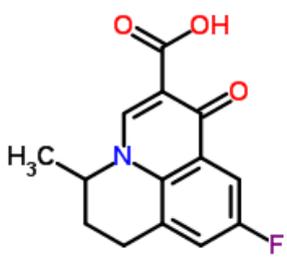
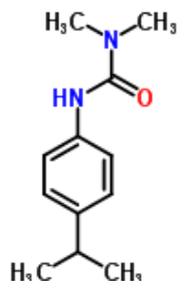
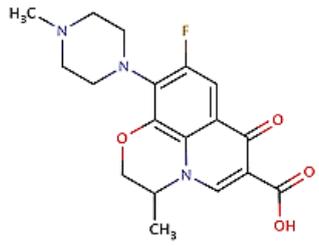
- Pretratamiento: dispone de un pozo de gruesos, reja automática y un proceso de desarenado-desengrasado.
- Tratamiento primario: decantador primario.
- Tratamiento secundario: reactor biológico y un decantador secundario
- Tratamiento terciario: dispone de un sistema de ultrafiltración para la eliminación de virus y ósmosis inversa para la desalación de las aguas, para obtener la calidad requerida para su reúso, principalmente enfocado a regadío. La línea de tratamiento terciario no está puesta en marcha, debido a que no existe sistema de distribución del agua.

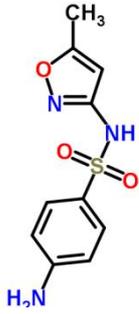
La línea de tratamiento de fangos dispone de recirculación, espesador y deshidratación antes de ser llevados a una planta de tratamiento de este tipo de desechos.

## **1.2. Micro-contaminantes modelo seleccionados**

Para estudiar los tratamientos seleccionados y la retención de los micro-contaminantes en el sistema de membranas, se seleccionó una mezcla de cinco fármacos como micro-contaminantes modelo (véase Tabla 2.2), que se encuentran con frecuencia en los efluentes de EDAR. Dado que las concentraciones que normalmente se suelen encontrar de la suma de todos los micro-contaminantes están en el rango de 20 a 300 µg/L [Collado, 2014; Klavarioti, 2009; Kosma, 2014; Stasinakis, 2013; Martínez Bueno, 2012], se decidió empezar a una concentración elevada (100 µg/L de cada uno, suma de 500 µg/L) que simplificara el método analítico, antes de trabajar en condiciones más cercanas a la realidad (15 µg/L de cada uno, suma 75 µg/L). Por lo tanto, la evolución de la degradación de los fármacos seleccionados para el trabajo de esta Tesis fue seguida mediante cromatografía líquida de alta resolución con un detector UV (UPLC-UV/DAD). Los fármacos también fueron seleccionados entre las docenas que se encuentran en un efluente de EDAR en función de: solubilidad en agua (al menos de algunos mg/L), estabilidad ante hidrólisis y fotólisis, separación de los picos cromatográficos en un protocolo de análisis rápido, límites de detección y cuantificación alcanzados.

**Tabla 2.2.** Micro-contaminantes modelo seleccionados. Principales características a tener en cuenta para su cuantificación en UPLC-UV/DAD.

<b>CARBAMACEPINA (CBM)</b>			
Nombre sistemático (IUPAC): 5 <i>H</i> -dibenzo- <i>[b,f]</i> -azepina-5-carboxamida			
Nº CAS:	298-46-4		
Fórmula:	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O		
Peso molecular [g/mol]:	236,3		
log K <sub>ow</sub> [hidrofobicidad]:	2,3		
Solubilidad [mg/L]:	1,8·10 <sup>4</sup>		
Tipo:	Anticonvulsivo Antiepiléptico		
Tiempo de retención [min]:	5,975 ± 0,021	Máxima absorción [nm]	267
<b>FLUMEQUINA (FMQ)</b>			
Nombre sistemático (IUPAC): Acido 7-fluoro-12-metil-4-oxo-1-azatri ciclo [7.3.1.05,13] trideca 2,5,7,9 (13)-tetraene-3-carboxílico			
Nº CAS:	42835-25-6		
Fórmula:	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> FNO <sub>3</sub>		
Peso molecular [g/mol]:	261,25		
log K <sub>ow</sub> [hidrofobicidad]:	2,9		
Solubilidad [mg/L]:	5,3·10 <sup>3</sup>		
Tipo:	Antibiótico de la familia de las fluoroquinolonas		
Tiempo de retención [min]:	6,266 ± 0,021	Máxima absorción [nm]	248
<b>IBUPROFENO (IBP)</b>			
Nombre sistemático (IUPAC): ácido ( <i>RS</i> )-2-(4-isobutilfenil)propiónico			
Nº CAS:	15687-27-1		
Fórmula:	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>		
Peso molecular [g/mol]:	206,3		
log K <sub>ow</sub> [hidrofobicidad]:	3,6		
Solubilidad [mg/L]:	4,9·10 <sup>1</sup>		
Tipo:	Anti-inflamatorio no esteroideo		
Tiempo de retención [min]:	9,467 ± 0,048	Máxima absorción [nm]	222
<b>OFLOXACINO (OFX)</b>			
Nombre sistemático (IUPAC): cido 9-fluoro-3,7-dihidro-3-metil-10-(4-metilpiperazin-1-yl)-7-oxo-2 <i>H</i> -[1,4] oxazino [2,3,4- <i>ij</i> ] quinoline-6-carboxílico			
Nº CAS:	82419-36-1		
Fórmula:	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		
Peso molecular [g/mol]:	361,4		
log K <sub>ow</sub> [hidrofobicidad]:	2,1		
Solubilidad [mg/L]:	2,8·10 <sup>4</sup>		
Tipo:	Antibiótico		
Tiempo de retención [min]:	2,770 ± 0,044	Máxima absorción [nm]	295

<b>SULFAMETOXAZOL (SFM)</b>			
Nombre sistemático (IUPAC): 4-amino-N-(5-methyl-2-oxazol-3-yl) benzenosulfonamida			
Nº CAS:	723-46-6		
Fórmula:	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S		
Peso molecular [g/mol]:	253,3		
log K <sub>ow</sub> [hidrofobicidad]:	0,7		
Solubilidad [mg/L]:	6,1·10 <sup>2</sup>		
Tipo:	Antibiótico bacteriostático		
Tiempo de retención [min]:	4,306 ± 0,027	Máxima absorción [nm]	267

### 1.3. Reactivos utilizados durante la experimentación

Para poder adicionar los contaminantes a una concentración de 100 y 15 µg/L a los reactores, se realizaron dos disoluciones madre: una solución I (S I) con una concentración de 2,5 g/L de cada uno en metanol con carbamacepina, ibuprofeno y sulfametoxazol y una solución II (S II) con una concentración de 2,5 g/L pero en agua de alta pureza (MilliQ) ajustada a pH 8 para formar la sal sódica soluble en agua, debido a que la flumequina y ofloxacino son poco solubles en metanol. 2,5 g/L es el máximo posible debido a la solubilidad de los compuestos, con el objetivo de minimizar el volumen de S I a utilizar y, por tanto, el COD aportado por el metanol al adicionar los contaminantes al volumen de experimentación, es decir, la concentración de 100 µg/L aporta un COD de 12 mg/L de metanol. El agua de alta pureza utilizada para la preparación de estándar, en técnicas analíticas, en la preparación de S II, etc procede de un equipo de agua desionizada de Millipore Milli-Q<sup>®</sup> que se dispone en el laboratorio de tratamiento de aguas de la PSA. Presenta las siguientes características: Conductividad 0,054 µS/cm, COD máximo: 0,3 mg/L. Los reactivos utilizados durante la experimentación y para los análisis se muestran en la Tabla 2.3. Todos los utilizados en las técnicas analíticas son de alta pureza.

**Tabla 2.3.** Reactivos utilizados durante la realización de la tesis, fórmula, pureza, uso y proveedor.

Reactivo	Fórmula molecular	Pureza	Uso	Referencia	Proveedor
Acetato amónico	$C_2H_7NO_2$	>98%	Reactivo para la medida del hierro. Preparación de la solución buffer ISO 6332	32301	Riedel-de-Haën
Acetonitrilo (ACN)	$CH_3CN$	>99,9%	Preparación de patrones, fase móvil, limpieza de equipos, disolvente, etc	34851	Sigma-Aldrich
Ácido acético	$CH_3COOH$	99-100%	Reactivo para la medida del hierro. Preparación de la solución buffer ISO 6332	6052	J.T.Baker
Ácido cítrico anhidro	$C_6H_8O_7$	>99,5	Agente complejante del hierro	27488	Fluka
Ácido clorhídrico	HCl	37%	Limpieza ácida de las membranas	131020	Panreac
Ácido fórmico	$HCOOH$	98-100%	Para acidificar fase móvil en análisis UPLC.	264	Merk
Ácido oxálico dihidratado	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$	99,8%	Limpieza de residuos de hierro en el reactor CPC	25327	Guinama
Ácido sulfúrico	$H_2SO_4$	96%	Ajuste de pH	6057	J.T.Baker
Biocida Osmocide-NX	Preparado a base de isotiazolonas	5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona y 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (1-2%), nitrato de magnesio (20-40%)	Mantenimiento de las membranas cuando están más de dos días paradas. Evita el crecimiento microbiano.	3265	Servyeco
Carbamacepina	$C_{15}H_{12}N_2O$	>99,9%	Pestanal, para preparación de estándar y contaminante modelo	C4024	Sigma-Aldrich
Catalasa	---	---	Eliminación de $H_2O_2$ en las muestras experimentales	C9322	Sigma-Aldrich
Cloruro sódico	NaCl	100%	Ajuste salino para las muestras antes de realizar las pruebas de toxicidad con <i>Vibrio fischeri</i>	6400	Merk

Reactivo	Fórmula molecular	Pureza	Uso	Referencia	Proveedor
AlgatoxKit F™ 72 h	---	---	Kit comercial para bioensayo de toxicidad crónica con algas. ISO 8692 y OECD guideline 201	---	Microbiotest
Ácido etilendiamino disuccínico (EDDS)	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	35% (p/v) en agua	Agente complejante del hierro	92698	Sigma-Aldrich
Daphtoxkit F™ Magna	---	---	Kit comercial para bioensayo de toxicidad aguda con <i>Daphnia magna</i> . ISO 6341 u OECD guideline 202	---	Microbiotest
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	96%	Limpieza de equipo al trabajar con efluente de EDAR	8007	J.T.Baker
Fenacetin	CH <sub>3</sub> CONHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	>99%	Patrón utilizado en la extracción en fase sólida	PHR1249	Sigma-Aldrich
1,10 Fenantrolina cloruro monohidrato	---	---	Reactivo para medida del hierro	1.07223	Merck
Flumequina	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> FNO <sub>3</sub>	>99,9%	Pestanal, para preparación de estándar y contaminante modelo	F7016	Sigma Aldrich
Hidrogeno ftalato de potasio	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> KO <sub>4</sub>	>99,5%	Utilizado en la calibración del COT	60360	Fluka
Hidróxido de sodio	NaOH	100%	Ajuste de pH, limpieza básica de las membranas	288	J:T:Baker
Ibuprofeno	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	>99,9%	Pestanal, para preparación de estándar y contaminante modelo	58635	Fluka
kit BioFix®Lumi "Multi-shot"	---	----	Kit comercial para bioensayo de toxicidad aguda con <i>Vibrio fischeri</i>		Macherey-Nagel
Dodecil Sulfato sódico (lauril)	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NaO <sub>4</sub> S		Detergente utilizado en la limpieza de las membranas	62862	Sigma-Aldrich
Metanol (MeOH)	CH <sub>3</sub> OH	>99,9%	Preparación de patrones, fase móvil, limpieza de equipos, disolvente etc	8402	J.T.Baker
Nitrógeno técnico industrial	N <sub>2</sub>	99,5	Evaporación de muestras, eliminación de ozono, secado de cartuchos de	62219	Carbueros metálicos

Reactivo	Fórmula molecular	Pureza	Uso	Referencia	Proveedor
Ofloxacino	$C_{18}H_{20}FN_3O_4$	>99,9%	SPE Pestanal, para preparación de estándar y contaminante modelo	O8757	Sigma-Aldrich
Peróxido de hidrógeno	$H_2O_2$	30% (p/v)	Agente oxidante utilizado en Fenton y foto-Fenton.	141076	Panreac
Sulfametoxazol	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	>99,9%	Pestanal, para preparación de estándar y contaminante modelo	S7507	Sigma-Aldrich
Sulfato de hierro III monohidratado	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$	75%	Foto-catalizador (Fe(III)) utilizado en Fenton y foto-Fenton con complejos	141360	Panreac
Sulfato de hierro heptahidratado	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	99%	Foto-catalizador (Fe(II)) utilizado en Fenton y foto-Fenton	141362	Panreac
Solución de titanio (IV) oxisulfato	$TiOSO_4$	1,9-2,1%	Reactivo para la medida del $H_2O_2$	34244	Fluka

## 2. Técnicas analíticas

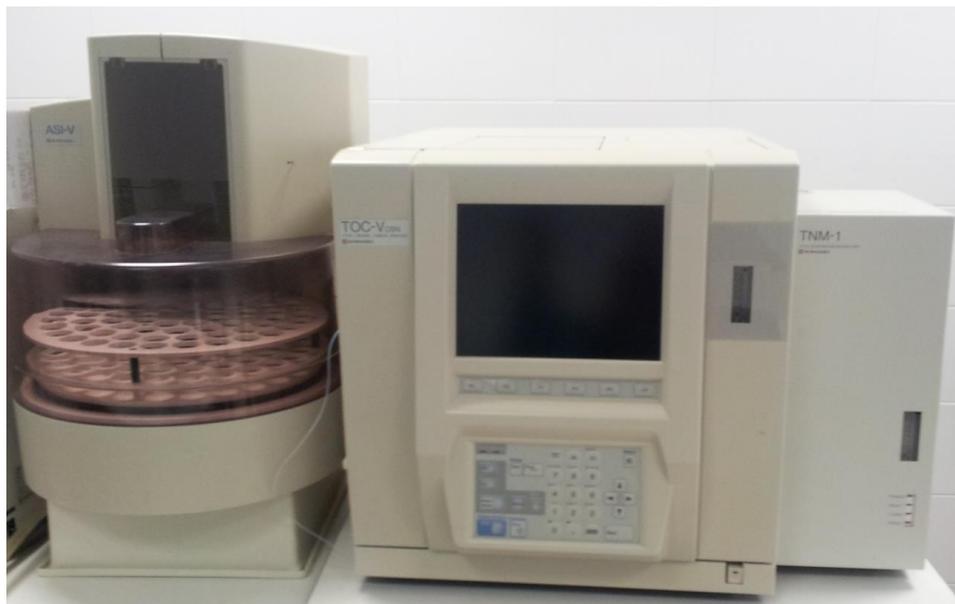
### 2.1. Carbono orgánico total (COT) y Nitrógeno total (NT)

#### Descripción del equipo y fundamento teórico:

La medida y determinación del carbono orgánico total (COT) permite evaluar el grado de mineralización de los contaminantes orgánicos presentes en el agua. La cantidad de materia orgánica se puede establecer directamente a través de esta medida, o bien indirectamente a partir de la capacidad reductora del carbono existente en la muestra mediante determinación de la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO). No obstante, el COT es una medida más rápida, cuidadosa y directa del contenido orgánico ya que no depende del estado de oxidación inicial de la materia, ni de su biodegradabilidad, ni mide otros enlaces orgánicos o inorgánicos que pueden contribuir en la demanda química de oxígeno.

Al valor del COT en aguas naturales o efluentes de EDAR contribuyen distintas sustancias, desde compuestos de origen natural, fruto de la actividad de los vegetales y animales (aminas, ácidos húmicos y fúlvicos, urea, etc) hasta compuestos sintéticos presentes como resultado de la actividad humana (detergentes, pesticidas, fertilizantes, etc). Por lo tanto, la cantidad de materia orgánica a menudo se relaciona con el uso que se le ha dado. Por otro lado, el impacto en la medida del COT del carbono de los micro-contaminantes es insignificante en comparación con el de un agua natural (del orden de 2-3 mg /L) y por supuesto de un efluente de EDAR. Las medidas de COT se realizaron como parámetro informativo sobre el comportamiento de los tratamientos y no para seguir la mineralización de los micro-contaminantes.

El equipo empleado para el análisis es un analizador de carbono orgánico total Shimadzu modelo TOC-VCSN con detector infrarrojo no dispersivo (NDIR) (Figura 2.2) que realiza mediciones de carbono total (CT) y carbono inorgánico total (CIT) en agua, obteniendo el valor del carbono orgánico total (COT) por diferencia entre el CT y el CIT. La medida del nitrógeno total (NT) presente en las aguas residuales se hacen de forma simultánea con la medida de COT, en el mismo equipo mediante un Módulo de Nitrógeno Total Shimadzu, TNM-1. Además acoplado lleva un auto-muestreador ASI-V.



**Figura 2.2.** Fotografía del analizador de carbono orgánico total Shimadzu TOC-VCSN con el sistema TNM-1 instalado en el laboratorio de la PSA.

El análisis del CT se lleva a cabo mediante la combustión de las muestras en un tubo relleno de un catalizador de platino soportado sobre bolas de alúmina, a una temperatura de 680°C. El CT presente en la muestra se oxida generando una cantidad equivalente de CO<sub>2</sub> que se arrastra por aire de alta pureza (flujo de 150 mL/min), se enfría y se seca mediante un deshumidificador, para ser finalmente analizado en el NDIR. Haciendo uso de un procesador de datos, se registra un pico cuya área es proporcional a la cantidad de carbono presente en la muestra.

En la medida del CIT, la reacción es llevada a cabo en la jeringuilla de inyección donde se burbujea aire en presencia de ácido clorhídrico (25% p/V). La descomposición de los carbonatos y bicarbonatos (CIT) presentes en la muestra genera CO<sub>2</sub>, que se procesa en el NDIR de la misma forma que el CT. La relación lineal existente entre el área calculada por el procesador de datos y la concentración correspondiente de CT y CIT permite una cuantificación basada en rectas de calibración internas. Estas rectas se elaboran utilizando disoluciones estándar preparadas en agua desmineralizada (sistema Milli-Q), de hidrogeno ftalato de potasio para el CT (conteniendo unas gotas de ácido sulfúrico para evitar contaminación atmosférica de CO<sub>2</sub>) y una disolución de carbonatos en la que la mitad de carbonos procede de carbonato sódico y la otra mitad de bicarbonato sódico para el CIT. Para el NT se utiliza una disolución de nitrato potásico.

La medición del NT es un análisis mediante quimioluminiscencia de nitrógeno total al reaccionar con ozono ( $O_3$ ). Una muestra que contenga nitrógeno se quema produciendo monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno. Las especies de nitrógeno reaccionan con ozono para formar un estado excitado de dióxido de nitrógeno. Al regresar a un estado relajado, la energía se emite en forma de luz, y de este modo, el NT se mide usando un detector de quimioluminiscencia.

Los rangos correspondientes a las rectas de calibración realizadas para el CT y el CIT respectivamente, son los siguientes: 1-10, 10-50, 50-250, 250-1.000 y 1.000-4.000 mg/L, y 0.5-5, 5-20, 20-200, 200-600 mg/L, respectivamente. Para el NT se realizan dos rectas de calibrado correspondientes a dos rangos de concentraciones: 1 a 10 mg/L; y una de mayor concentración, de 10 a 100 mg/L. Para todas ellas los coeficientes de regresión lineal obtenidos son próximos a 1. La desviación estándar del equipo es del 2%. La comprobación del correcto funcionamiento y calibración del equipo se llevan a cabo mediante la medida periódica de disoluciones patrón.

#### Procedimiento:

La medida del COT y NT requiere de un sencillo tratamiento previo de la muestra consistente en la filtración de unos 15-20 mL de la misma a través de un filtro de Nylon con un tamaño de poro de 0,22  $\mu m$  (Millipore MillexR GN) antes de introducirla en el muestreador del equipo. De esta forma se retiran los sólidos en suspensión presentes en la muestra y, por tanto, ya no es correcto notarlo como COT sino como COD (Carbono Orgánico Disuelto).

## **2.2. Cromatografía iónica (IC)**

### Descripción del equipo y fundamento teórico:

La cromatografía de intercambio iónico es un proceso que permite la separación de iones y otras moléculas polares, basado en las propiedades de carga de las moléculas, utilizando unas resinas de intercambio iónico como fase estacionaria. Puede ser usada en casi cualquier tipo de molécula cargada, incluyendo grandes proteínas, pequeños nucleótidos y aminoácidos. En este trabajo los analitos evaluados han sido cationes (sodio, potasio, magnesio, calcio), aniones (cloruros, bromuros, sulfatos) y ácidos carboxílicos (oxálico, málico, etc).

El principio de separación de la cromatografía iónica (IC) es similar a cualquier otro tipo de cromatografía líquida. La resina en la columna cromatográfica es una resina de intercambio iónico sintético con grupos de anclaje cargados como sitios activos. Existen

dos tipos de resinas dependiendo de la naturaleza del ión retenido: por un lado están las resinas de intercambio catiónico, cuyos puntos activos más comunes son los grupos de ácido sulfónico ( $\text{H}^+\text{SO}_3^-$ , ácido fuerte) y por otro las resinas de intercambio aniónico, que contienen grupos de amina cuaternaria ( $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$ , base fuerte) o grupos de amina primaria ( $\text{NH}_3^+\text{OH}^-$ ; base débil). La fase móvil empleada en los equipos de cromatografía iónica consiste en una solución acuosa (agua desmineralizada Milli-Q) de iones que compiten con los analitos de los puntos activos de la fase estacionaria. Para la medida de aniones, las fases móviles más usadas contienen bicarbonato/carbonato, hidróxido o una mezcla de ácido bórico y tetraborato. Las fases móviles más empleadas para la determinación de cationes contienen normalmente ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico o ácido clorhídrico.

El detector más empleado en la cromatografía iónica es el detector de conductividad, que registra cualquier aumento en la conductividad eléctrica de la fase móvil a medida que el analito va pasando por el detector una vez separado en la columna de intercambio iónico. Estos detectores pueden tener una elevada sensibilidad, son universales para las especies cargadas y, como norma general, responden de una forma predecible a los cambios de concentración. Sin embargo, presentan una limitación procedente de la elevada concentración de electrolito que se requiere para eluir la mayoría de los iones analitos en un tiempo razonable. Por ello, la conductividad de los componentes de la fase móvil tiende a enmascarar la de los analitos, reduciéndose así considerablemente la sensibilidad del detector. Este problema se resolvió introduciendo en el sistema el uso de una columna supresora de membrana en la que el eluyente y la disolución supresora fluyen en direcciones opuestas a ambos lados de unas membranas permeables de intercambio iónico, convirtiendo el eluyente en una forma no iónica de manera que los analitos puedan detectarse por su conductividad con mayor sensibilidad.

### Procedimiento

Antes del análisis, las muestras se filtraron a través de un filtro de Nylon con un tamaño de poro de  $0,22\ \mu\text{m}$  (Millipore Millex® GN). En la mayoría de los casos se diluyeron considerando los valores de calibración interna del equipo (concentración máxima 50 mg/L) y el elevado contenido en ciertas sales de algunas de las muestras (principalmente cloruro y sulfato). Las condiciones de operación de los dos equipos se muestran en la Tabla 2.4. Las diluciones aplicadas a las muestras sin concentrar fue de 1:10 y los concentrados de NF fueron diluidos 1:50.

El buen funcionamiento de ambos equipos, así como la correcta calibración de los mismos, se comprueba mediante la inyección diaria de disoluciones patrón de cada uno de los iones que se van a medir.

**Tabla 2.4.** Condiciones de operación, caudales, eluentes y columnas utilizadas para la medida de los iones y ácidos carboxílicos.

Iones	- Cationes (Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> )  - Aminas (Metilamina, etilamina, dimetilamina, propilamina, trimetilamina)  - Aniones (F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )  - Ácidos Carboxílicos (Glicolato, acetato, propionato, formiato, piruvato, dicloroacético (DCA), maleato, oxalato)
Columna cationes y aminas	METROSEP C4-250/4,0 (250mm X 4,0mm ID)
Eluente cationes	Solución compuesta por: - 90mL/L acetona - 850μL/L ácido nítrico 2M - 7,5mL/L ácido piridina-2,6 dicarboxílico
Caudal cationes	0,9 mL/min
Columna aniones y ácidos policarboxílicos	METROSEP A Supp 7-250 (250mmL X 4,0mm ID)
Eluente aniones	Solución Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 5mM (0,53g/L)
Eluente regenerador modulo supresor (MSM)	Solución H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 200mM (10,66mL/L)
Caudal aniones	0,7 mL/min



**Figura 2.3.** Fotografía del cromatógrafo iónico módulo de Metrohm IC850 y Methrom IC profesional disponibles en el laboratorio de la PSA.

## **2.3. Cuantificación de micro-contaminantes**

### **2.3.1. Extracción automática en fase sólida (ASPEC)**

#### Descripción del equipo y fundamento teórico

El análisis de bajas concentraciones de micro-contaminantes precisa de un primer tratamiento de pre-concentración. En los ensayos realizados en esta tesis doctoral se ha empleado la técnica de extracción en fase sólida (SPE, siglas en inglés Solid Phase Extraction), empleando un equipo diseñado para llevar a cabo este pre-tratamiento de forma automática ASPEC (siglas en inglés Automatic Solid Phase Extraction).

La SPE es una potente y sencilla técnica de limpieza y/o pre-concentración de muestras que al mismo tiempo es rápida y económica. Una columna SPE consiste en un lecho de adsorbente de partículas gruesas mantenido entre dos discos porosos en un tubo de jeringa desechable (cartucho). La SPE permite la pre-concentración de la muestra con un riesgo mínimo de pérdida o contaminación de la misma. El componente de interés resulta retenido en la fase sólida mientras que los contaminantes de la matriz se eluyen. Este método supone una buena alternativa a la clásica extracción líquido-líquido (ELL),

requiere menos tiempo, reactivos y disolventes, produce menos residuos y es capaz de extraer muchas sustancias polares que serían muy difíciles de concentrar de otra manera.

El mecanismo para la retención de los compuestos en el adsorbente del cartucho depende de las características propias del analito, así como de las del adsorbente, y se basa en interacciones tipo dipolo-dipolo, ión-dipolo, interacciones hidrofóbicas o de intercambio iónico. La diversidad de estas interacciones, además de la diversidad de los materiales adsorbentes disponibles, permite la adaptación del método de SPE a los analitos específicos que se pretenden analizar. Para desarrollar un método SPE es necesario saber qué tipo de analitos se pretende buscar, y cómo se comportan en términos de polaridad, hidrofobicidad, etc. Un parámetro que representa un buen criterio para medir la polaridad de cada compuesto es el coeficiente de reparto octanol-agua ( $K_{ow}$ ). Es la relación en equilibrio de la concentración de un producto químico en octanol y en agua a una temperatura determinada. En el desarrollo del método es necesario llegar a un compromiso entre los diferentes parámetros que afectan a la solubilidad de los compuestos a retener, como son el pH o la temperatura. Existirán analitos que se retengan mejor a un pH y otros a otro, es necesario considerar un óptimo general para todos los analitos buscados. Pero, en cualquier caso, puede ser difícil predecir la afinidad de un analito específico hacia el adsorbente. Además, hay compuestos muy solubles en agua, que no se retienen en el adsorbente o lo hacen escasamente, en cuyo caso es necesario llevar a cabo una ELL convencional.

En SPE se puede hacer uso de diferentes fases sólidas disponibles, como las resinas de carbono, HLB, MAX, o WAX que pueden ser acondicionadas de formas diferentes según el propósito que se trate. En este trabajo la SPE se llevó a cabo mediante cartuchos Oasis<sup>®</sup> HLB (divenilbenzeno/N-vinilpirolidino) de 6 cm<sup>3</sup> con 200 mg de adsorbente proporcionados por Waters (Waters, Miliford, EE.UU.) (Figura 2.4).



**Figura 2.4.** Fotografía del cartucho de SPE utilizado (6 cm<sup>3</sup> HLB).

Este tipo de absorbentes son los más utilizados para retener una amplia cantidad de productos farmacéuticos, plaguicidas y otras sustancias con propiedades polares y apolares. Aunque presentan muchas ventajas, existen ciertas limitaciones y desventajas:

- Compuestos que sean muy polares se pueden perder durante la adsorción en el cartucho debido a la baja afinidad que presentan con la fase sólida.
- Compuestos apolares con baja solubilidad en agua pueden proporcionar recuperaciones bajas debido a la adsorción en las conexiones y los tubos, o por un proceso de desorción incompleto.
- Los compuestos iónicos necesitan un ajuste del pH para aumentar su retención en el adsorbente. Hay que tener en cuenta que ciertos productos farmacéuticos sólo son estables en ciertos rangos de pH.
- Ciertos compuestos volátiles pueden evaporarse durante las etapas de secado.

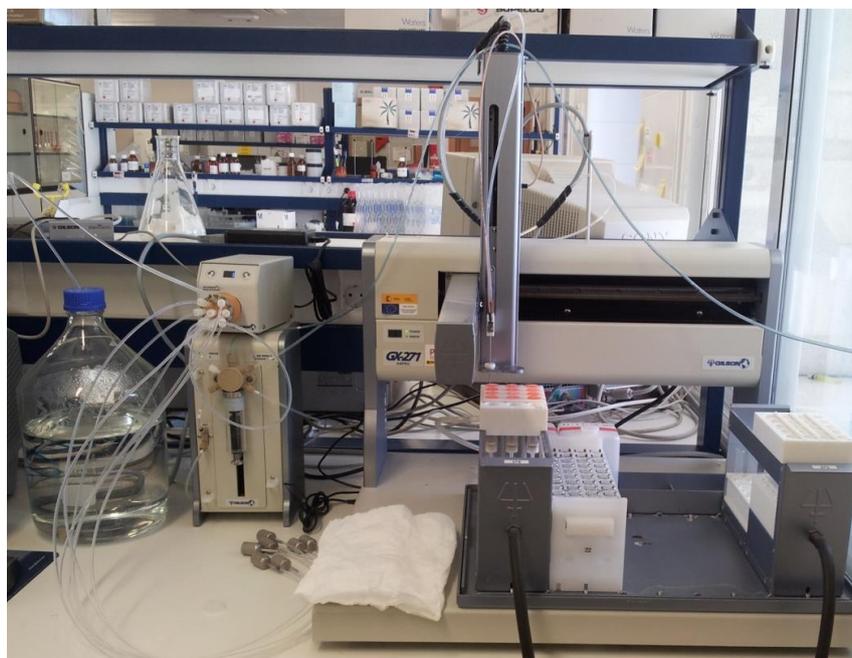
El procesador de muestras automatizado ASPEC GX-271 de Gilson se utilizó para extraer las muestras automáticamente. La ventaja de este equipo es que después de haber recibido la orden de inicio, es capaz de extraer una secuencia de muestras sin necesidad de supervisión y durante un período de tiempo más largo (noche, fin de semana, etc.). Es más lento que una SPE manual convencional a vacío, pero debido a su automatización es más repetitivo. El ASPEC GX - 271 está compuesto por una mesa de trabajo donde se acomodan los cartuchos y disolventes necesarios para la extracción. (Figura 2.5). Esta mesa de trabajo está conectada a una bomba de jeringa individual 406 de Gilson y un sistema ValveMate® II (Gilson) que acciona una válvula de entrada y una salida, lo que permite programar una secuencia de 7 muestras (la octava entrada es para etapas de lavado del sistema) con volúmenes a extraerlo suficientemente grandes (100, 200, 500 o 1.000 mL) como para necesitar un frasco de vidrio y no un tubo de ensayo. Para la extracción de volúmenes pequeños el equipo dispone de unas cestas que permite volúmenes de 10, 20, 30 y 50 mL y se puede llegar a programar secuencias de hasta 15 muestras. El equipo está controlado por el software TRILUTION® LH de Gilson.

La velocidad de flujo en el sistema lo proporciona el pistón insertado dentro de la bomba de jeringa. Dado que en este sistema no se aplica vacío para la carga completa del líquido (muestra o disolventes) en cada cartucho, se emplea una técnica alternativa, que consiste en crear una sobrepresión dentro del cartucho insuflando un pequeño volumen de N<sub>2</sub> posterior a cada etapa de carga en el cartucho. Para esto, el cartucho se cierra

herméticamente cuando entra la aguja de inyección en un septum específico obligando al gas a atravesar la micro-columna arrastrando los restos de líquido. El sistema tiene una alarma para parar el proceso en el caso de que un límite de presión sea sobrepasado.

La secuencia que se sigue en un método de extracción SPE consiste típicamente en varios pasos:

1. Acondicionamiento del cartucho
2. Carga del cartucho con la muestra
3. Lavado del cartucho con agua
4. Secado con N<sub>2</sub> para evaporar el agua
5. Elución y recuperación de los analitos con un disolvente orgánico
6. Evaporación a sequedad con N<sub>2</sub>
7. Recuperación en un disolvente apropiado para el análisis



**Figura 2.5.** Fotografía del equipo de extracción en fase sólida automática ASPEC.

### Procedimiento

El procedimiento para la extracción de muestras fue desarrollado inicialmente por Martínez-Bueno et al. 2007 para una mezcla compleja de más de 75 contaminantes (productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, pesticidas, etc.) presentes en muestras de agua para un sistema SPE convencional, durante el presente trabajo se ha optimizado el método de extracción aplicando el sistema ASPEC.

Las muestras que se quieren pre-concentrar deben ser previamente ajustadas a pH 8 (óptimo observado por Martínez-Bueno et al., 2007 para un agua similar) y seguidamente filtradas a vacío a través de un filtro para eliminar la máxima cantidad de impurezas particuladas en la muestra evitando la obstrucción y ensuciamiento del sistema ASPEC.

Una vez programada la secuencia, el primer paso es activar la fase estacionaria del cartucho con 5 mL de MeOH en dos alícuotas de 2,5 mL. Seguidamente se acondiciona el cartucho con 5 mL (2 x 2,5 mL) de agua MilliQ a pH 8, ya que la muestra es una disolución acuosa. El acondicionamiento permite "alinearse" la fase estacionaria lejos de la superficie de la sílice, permitiendo la interacción entre el analito y la fase estacionaria. Cualquier solvente orgánico residual se elimina en esta etapa, asegurando la retención de los analitos. En este momento comienza a pasar el volumen de la muestra por el cartucho, las interacciones entre las moléculas de la muestra y la fase estacionaria controlan la retención en el adsorbente de SPE. Para maximizar las interacciones la muestra debe cargarse en el adsorbente de SPE a la mínima velocidad técnicamente viable (3 mL/min).

Cuando se trabajó con efluente de EDAR sin enriquecer se pasaron 200 mL de muestra para una concentración 200:1 (para su determinación mediante LC/MS/MS). Cuando se trabajó con una concentración de 15 µg/L de cada uno de los contaminantes seleccionados, las muestras fueron concentradas sólo en un factor de 15:1, suficiente para poder determinarlos mediante UPLC-UV/DAD. Posteriormente se lava el cartucho con 8 mL de agua MilliQ a pH 8 (2 x 4 mL) con el fin de arrastrar las impurezas que pueden quedar retenidas. El siguiente paso es secar la fase estacionaria con una corriente de N<sub>2</sub> durante 15 minutos. La elución de los analitos se efectúa mediante un eluyente orgánico adecuado, MeOH en nuestro caso, en tres etapas de 3 mL de metanol seleccionando también una velocidad de flujo pequeña (1 mL/min).

Finalmente, se evapora el disolvente orgánico hasta sequedad utilizando un termoblock (Stuart SBH200D, Figura 2.6) y un concentrador de muestras (Stuart SBHCONC/1, Figura 2.6) con una corriente de N<sub>2</sub> a 35°C y se reconstruye la disolución de los analitos que quedan en el tubo con un mililitro de mezcla ACN/agua, 10:90 (v/v). Las muestras se guardan entonces en viales opacos y se refrigeran hasta el análisis.



**Figura 2.6.** Fotografía del termoblock y concentrador disponible en el laboratorio de la PSA para la evaporación del disolvente orgánico de las muestras.

Para controlar la eficiencia del proceso de concentración se utiliza un patrón estándar de fenacetin añadido a cada una de las muestras en una concentración de  $1\mu\text{g} / \text{L}$ . En general, el porcentaje de recuperación se encontraba en todas las muestras por encima del 80%.

### **2.3.2. Determinación mediante cromatografía líquida de alta resolución (UPLC-UV/DAD)**

#### Descripción del equipo y fundamento teórico

La cromatografía engloba a un conjunto de técnicas de análisis basadas en la separación de componentes de una mezcla y su posterior detección. En todas las técnicas cromatográficas existe una fase móvil formada por un fluido (gas, líquido, o fluido supercrítico) que arrastra a la muestra con un flujo de presión constante proporcionado por una bomba de pistón, hasta llegar al punto donde es introducida la muestra. Siguiendo el flujo de presión, la muestra se transporta a la columna donde se encuentra la fase estacionaria. Los componentes de la mezcla, o analitos, interaccionan de distinta forma con la fase estacionaria y con la fase móvil. Estableciéndose un equilibrio en la repartición de las moléculas de analito entre la fase móvil y la fase estacionaria. De este modo, los analitos atraviesan la fase estacionaria a distintas velocidades y se van separando. La distribución del soluto o analito entre las dos fases depende de las propiedades de unión del medio, la hidrofobicidad del analito y la composición de la fase móvil.

En UPLC (siglas en inglés de Ultra Pressure Liquid Chromatography) la fase móvil se bombea a través del sistema bajo condiciones laminares, es decir, con una mezcla axial insignificante. La caída de presión a lo largo de la columna cromatográfica es elevada comparada con HPLC (siglas en inglés de High Pressure Liquid Chromatography) debido al pequeño tamaño de poro en la columna.

En la cromatografía de fase reversa, la fase estacionaria es no polar, mientras que la fase móvil es moderadamente polar. La fase estacionaria utilizada es de sílice ( $\text{RMe}_2\text{SiCl}$ ) con un grupo alquilo de cadena lateral (R), que puede ser  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$  o  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ , de ahí el nombre de columna C18 o C8. En estas columnas, las moléculas menos polares presentan tiempos de retención más largos, mientras que las moléculas polares eluyen más rápidamente. Mediante un cambio en la fase móvil (mayor porcentaje acuoso u orgánico), la afinidad del analito por la fase estacionaria cambia, así como el tiempo de retención ( $t_R$ ) con lo que los analitos pueden ser más o menos separados a lo largo del cromatograma. La cromatografía de fase reversa se basa en los principios de fuerzas e interacciones hidrofóbicas de unión entre el analito que es portado por la fase móvil y el ligando hidrófobo inmovilizado de la fase estacionaria. La fase móvil está compuesta normalmente por una mezcla de disolventes y de agua ultra pura (Milli-Q y disolventes orgánicos como MeOH o ACN). Después de atravesar la columna cromatográfica, los analitos generan una señal en el detector UV/VIS al pasar a través de la célula de flujo. La señal se digitaliza y registra con el software. Existe una relación lineal entre el área del pico y la concentración, que se obtiene mediante la calibración con soluciones patrón a partir del compuesto estándar de cada analito.

El equipo empleado para estos análisis fue un UPLC-UV/DAD (Series1200, Agilent Technologies, Palo Alto, CA) con una columna C-18 de fase reversa (AgilentXDB-C18, 1,8 micras, 4.6x50mm). El método utilizado en este trabajo fue desarrollado inicialmente por Martínez-Bueno et al. 2007 para la determinación de contaminantes emergentes y micro-contaminantes en los efluentes de EDAR por HPLC-MS. Este método fue adaptado para la determinación de 15 contaminantes en UPLC-UV/DAD por Klammer et al. 2011. El volumen de inyección usado es el volumen de inyección máximo posible para este equipo (100  $\mu\text{L}$ ), y la velocidad de flujo se establece en 1 mL /min. La velocidad de flujo típica para el UPLC es de alrededor de 1 mL/min pero es un parámetro que depende mucho del tipo de columna que se utilice. Se utilizó la longitud de onda de absorción máxima para cada compuesto. Es importante tener en cuenta las posibles interferencias por la absorción de otras sustancias presentes en el agua, por

eso en algunos casos es necesario evitar longitudes de onda muy cercanas a 200 nm, ya que es muy alta la probabilidad de que existan compuestos que absorban a esas longitudes de onda.



Figura 2.7. Fotografía del UPLC-UV/DAD (Agilent 1200) y sus componentes.

### Procedimiento.

Para el análisis se filtraban 10 mL de muestra a través de un filtro de jeringa de 0,22  $\mu\text{m}$  (MilliporeMillex<sup>®</sup> GN), seguidamente 1 mL de ACN se pasa por el mismo filtro con la finalidad de arrastrar cualquier resto de compuesto adsorbido en el mismo y diluir la muestra en disolvente orgánico en la misma proporción que en el método analítico.

La adición del disolvente orgánico tiene varios objetivos:

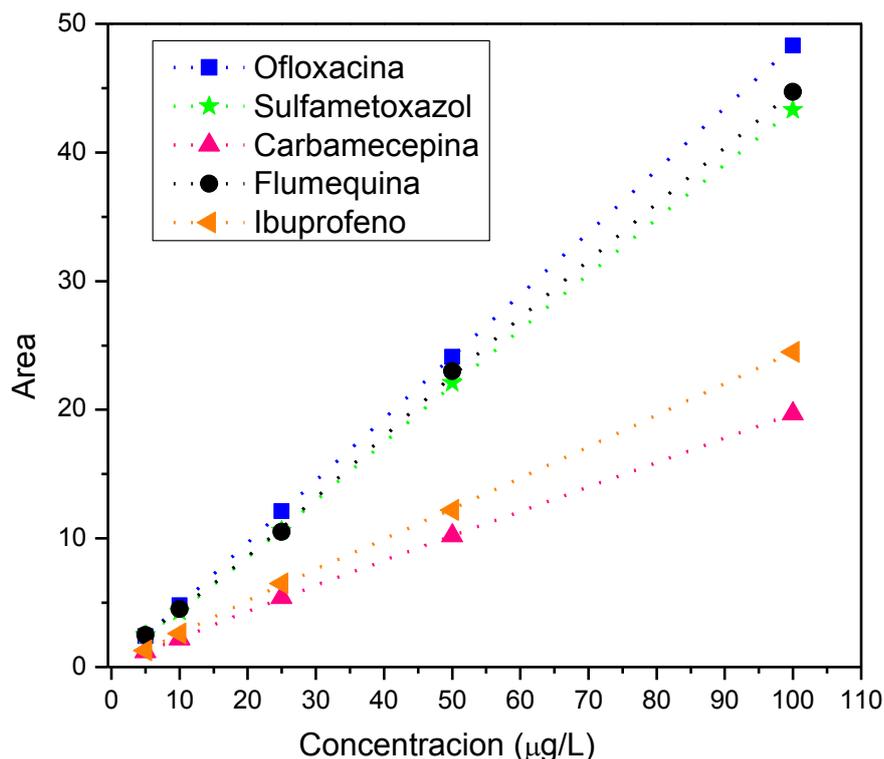
1. Evitar la adsorción de los contaminantes analizados sobre el filtro.
2. Detener las posibles reacciones que pudieran tener lugar en ausencia de luz (este efecto se denomina 'quenching').
3. Inyectar la muestra en las condiciones ideales para su análisis (proporción orgánico/agua similar a la fase móvil inicial del método cromatográfico).

Los micro-contaminantes seleccionados se analizaron con un método en un gradiente lineal desde un 10% de fase móvil A (ACN) y 90% de fase móvil B (agua ultrapura con ácido fórmico 25 mM (pH 3)) hasta un 85% de A en 13 minutos con un tiempo para la readaptación al 10% de A de 3 minutos entre muestra y muestra.

Para la cuantificación se realizaron rectas de calibración de cada uno de los compuestos utilizando cinco concentraciones diferentes 5, 10, 25, 50 y 100 µg/L (Figura 2.8). Los estándares se prepararon a partir de una solución madre de cada compuesto por separado (500 mg/L en MeOH) utilizando como matriz agua ultrapura Milli-Q hasta la correspondiente proporción de (90:10 agua MiliQ:ACN). En la Tabla 2.5 se muestran los datos medios del área de cinco inyecciones de cada uno de los estándares y sus correspondientes errores. Las rectas de calibración se realizaban cada tres meses.

**Tabla 2.5.** Valores de área de las rectas de calibración (área=a\*concentración+b).

Estándar (µg/L)	AREA ± σ				
	OFX	SFM	CBM	FMQ	IBP
5	2,06±0,07	2,65±0,06	1,29±0,01	2,40±0,02	1,20±0,02
10	4,22±0,08	5,23±0,15	2,49±0,04	4,81±0,05	2,64±0,02
25	12,02±0,05	14,03±0,04	6,20±0,06	12,00±0,04	6,50±0,04
50	25,69±0,05	25,42±0,02	12,13±0,04	23,98±0,05	13,54±0,03
100	51,29±0,07	50,16±0,25	23,96±0,02	48,99±0,19	27,10±0,06
r <sup>2</sup>	1,0000	0,9999	0,9998	0,9996	0,9999
a	0,4826	0,4325	0,1945	0,4483	0,2425
b	0,0084	0,1393	0,3385	-0,0155	0,2020



**Figura 2.8.** Rectas de calibración de los cinco fármacos seleccionados como micro-contaminantes modelo.

Validación del método analítico en el UPLC:

Para la validación de un método cuantitativo de compuestos a bajas concentraciones se exige la determinación de una serie de parámetros que deben cumplirse, para obtener una medida fiable que garantice la calidad de la información analítica, la trazabilidad y comparabilidad de los resultados:

- Especificidad/selectividad: es la capacidad que tiene un método para medir y/o identificar simultáneamente o separadamente los analitos de interés, de forma inequívoca, en presencia de otros componentes que puedan estar presentes en la muestra analizada. Por ello las rectas de calibración se realizaron tanto en agua MiliQ como en la matriz utilizada en los experimentos.
- Límite de detección: se define como la cantidad más pequeña del analito en una muestra que puede ser detectada por una única medición, con un nivel de confianza determinado, pero no necesariamente cuantificada con un valor exacto (Ec. 2.1). Siendo  $\sigma$  la desviación estándar y S la pendiente de la curva.

$$LOD = \frac{3 \cdot \sigma}{S} \tag{Ec. 2.1}$$

- Límite de cuantificación: la cantidad más pequeña de analito en una muestra que puede ser cuantificado con una adecuada exactitud y precisión (Ec. 2.2).

$$LOQ = \frac{10 \cdot \sigma}{S} \quad \text{Ec. 2.2}$$

- **Linealidad y rango de trabajo:** es la capacidad del método para proporcionar resultados que son directamente proporcionales a la concentración del analito en la muestra dentro de un intervalo de trabajo (una respuesta lineal facilita el trazado, interpolación e interpretación). Como mínimo se deben seleccionar 5 niveles de concentración que abarquen todo el intervalo de trabajo (por ello se seleccionaron 5, 10, 25, 50 y 100 µg/L) y analizarlos por triplicado en días distintos.
- **Exactitud** (en condiciones de repetitividad y reproducibilidad): es el grado de concordancia entre el resultado de una medida y el valor real. La repetitividad de un método es la dispersión de los resultados mutuamente independientes, utilizando el mismo método aplicado a alícuotas de la misma muestra, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipamiento en un intervalo corto de tiempo. Es una medida de la variabilidad del método y un reflejo de la máxima precisión que el método puede alcanzar. La reproducibilidad es la dispersión de resultados entre ensayos mutuamente independientes utilizando el mismo método aplicado a alícuotas de la misma muestra en días diferentes, distintos operadores, etc. Implica la máxima dispersión de un mismo proceso analítico.
- **Estabilidad:** como la cantidad más pequeña del analito en una muestra que puede ser detectada por una única medición, con un nivel de confianza determinado, pero no necesariamente cuantificada con un valor exacto. Para ello se medía todos los días un estándar de la concentración inicial de los experimentos.

**Tabla 2.6.** Tiempo de retención, longitud máxima de absorción y límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ), para los fármacos seleccionados en este estudio, para su correcta detección mediante UPLC-UV/DAD.

Micro-contaminantes	t <sub>R</sub> (min)	Abs máxima (nm)	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)
Carbamacepina	6,125±0,006	267	0,65	3,37
Ibuprofeno	9,664±0,009	222	1,83	7,55
Ofloxacino	2,880±0,013	295	0,36	1,53
Sulfametoxazol	4,477±0,006	267	0,07	2,56
Flumequina	6,447±0,006	248	0,67	1,09

### **2.3.3. Determinación mediante cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tándem (LC-MS/MS)**

#### Descripción del equipo y fundamento teórico

Las competencias que se exigen a los equipos analíticos para el análisis multi-residuos de compuestos traza son que sean capaces de proporcionar una alta sensibilidad, selectividad e información abundante sin presentar restricciones en cuanto al tipo y la cantidad de compuestos que se pueden analizar de forma simultánea. Ante estas exigencias la técnica más empleada es la espectrometría de masas, como un solo analizador o combinando varias técnicas.

El desarrollo del acople de las técnicas de cromatografía líquida (LC) y espectrometría de masas (MS) alcanzó su mayor eficacia después de que en el año 2002 se concediera el premio Nobel de Química a los científicos Fenn, Tanaka y Wiithrich por su exitoso trabajo de identificación y análisis estructural de moléculas a través de técnicas de ionización blanda, como la ionización por electro-spray. Desde entonces, la técnica LC-MS tiene un papel fundamental en la identificación y análisis de compuestos debido a su extraordinaria capacidad para generar información cualitativa y cuantitativa, así como la fiabilidad y la asequibilidad de los sistemas comerciales actualmente disponibles en el mercado.

Para la detección y cuantificación de los micro-contaminantes presentes en las aguas residuales reales a escala de nanogramos por litro, así como el estudio de la degradación de éstos durante los tratamientos propuestos en esta tesis doctoral, se hace uso de esta técnica analítica. En primer lugar, los distintos contaminantes son separados por cromatografía líquida siguiendo las mismas pautas descritas previamente. Una vez los analitos son separados por cromatografía líquida necesitan atravesar una interfaz para ser ionizados y entrar en forma de aerosol en el analizador de masas.

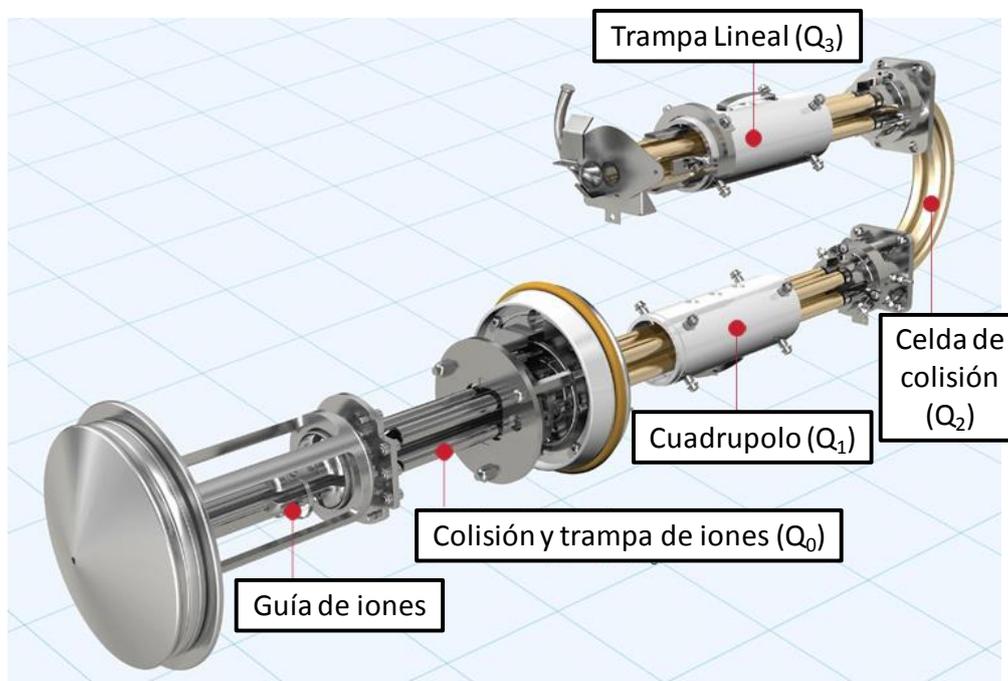
La técnica de Electro-spray (ESI) es un método continuo de ionización que es particularmente útil para el uso como interfaz con HPLC. En la ESI la muestra es disuelta en la fase móvil, mezclando una parte de agua y otra de ACN o metanol, y es bombeada a través de un fino capilar de acero inoxidable. La punta del capilar está a presión atmosférica dentro de la primera región del espectrómetro y se le aplica un alto potencial (del orden de 3 a 4 kV) con respecto a un contra electrodo (que trabaja a un potencial cercano a 0 V). La gran diferencia de potencial crea un spray electrostático de

múltiples gotitas cargadas conteniendo la muestra. El proceso de formación del spray es asistido por una corriente de nitrógeno gas (conocido como gas nebulizador) que fluye a través de un tubo coaxial al capilar de acero inoxidable. El spray es dirigido hacia una corriente de nitrógeno gas caliente (gas cortina secante, que tiene la función de acelerar la desolvatación de las moléculas de la muestra), a través de una serie de cámaras mantenidas a un vacío creciente. Después de la desolvatación, que origina la pérdida de moléculas de solvente-fase móvil con la subsiguiente concentración de cargas, se producen los iones en fase gas, por un fenómeno de repulsión de cargas (explosión coulombica) y son llevados hacia la región de alto vacío del analizador de masas. La técnica ESI es considerada una técnica de ionización blanda, ya que muy poca más energía es transferida a la molécula que la requerida para producir la ionización. Así se generan compuestos protonados, desprotonados o moléculas catiónicas que sufren muy poca fragmentación, incluso aunque provengan de sustancias termolábiles muy polares.

Los iones generados mediante las técnicas de ionización ESI, son guiados hacia el espectrómetro de masas y separados por su relación masa/carga ( $m/z$ ) creando el espectro de masas. El cuadrupolo es un dispositivo en el cual se aprovecha la estabilidad de las trayectorias del ion para separar los iones de acuerdo con su coeficiente de masa-carga ( $m/z$ ). Los analizadores de cuadrupolo consisten en cuatro barras cilíndricas o, idealmente, de secciones superficiales hiperbólicas, que están dispuestas de forma paralela y son exactamente equidistantes alrededor de un eje central. A estas barras cilíndricas se aplica una corriente continua (CC) sobre la que se superpone un potencial de radiofrecuencia (RF). El campo creado en las barras actúa a modo de filtro y determina que iones alcanzarán el detector. El analizador híbrido de triple cuádruplo consiste en dos cuádruplos con un segundo cuádruplo entre ellos que actúa como celda de colisión, permitiendo el análisis de masas en tándem. En el modo de operación por seguimiento de las reacciones múltiples seleccionado (MRM, siglas en inglés de "multiple reactions monitoring"), se selecciona el ión molecular en el primer cuadrupolo y se envía al segundo cuadrupolo para su colisión y fragmentación. En el tercer cuadrupolo se selecciona y analiza un ión producto específico. Este modo de operación es el más utilizado para el análisis cuantitativo ya que es el más sensible y selectivo, aunque también es el que proporciona una menor información estructural.

En el sistema de Trampa de Iones los iones generados en la fuente son "atrapados", durante un cierto tiempo, en un campo de radiofrecuencia dentro de un anillo toroidal situado entre dos electrodos hiperbólicos. Una vez allí, dichos iones pueden ser

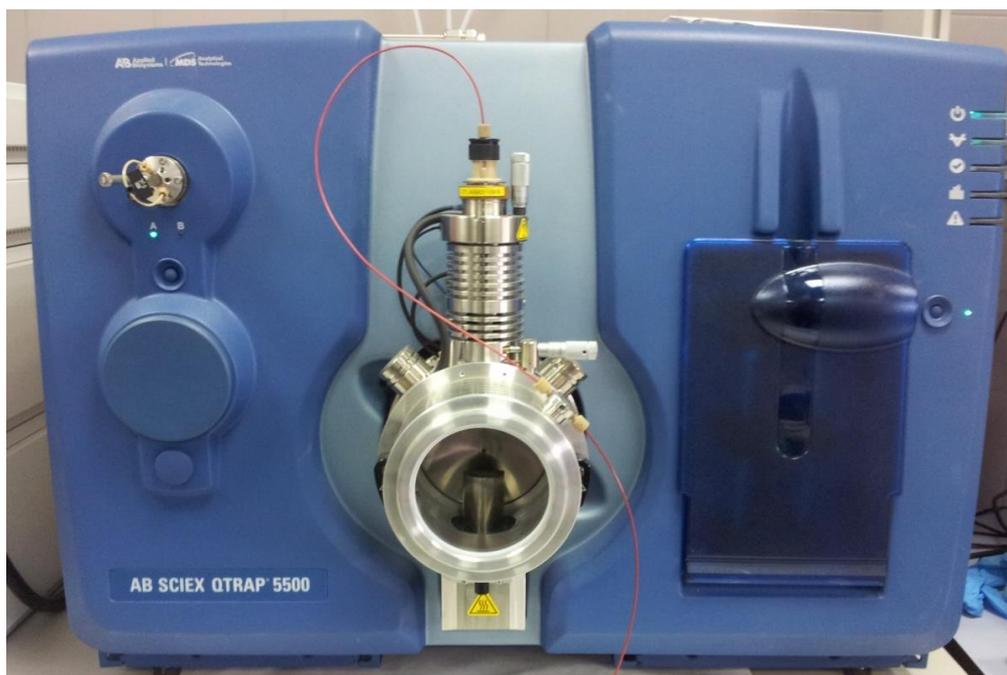
extraídos a voluntad aplicando corrientes de radiofrecuencia variables hasta valores de resonancia y expulsados a través del anillo de salida. El analizador híbrido triple cuadrupolo-trampa de iones lineal (QqLIT o QTRAP) combina la funcionalidad de un triple cuadrupolo con las capacidades de una trampa de iones. En la Figura 2.9 se muestra un esquema general principales partes del sistema QTRAP LC/MS/MS.



**Figura 2.9.** Partes principales del sistema QTRAP LC/MS/MS.

El QTRAP está basado en un QqQ en el cual el tercer cuadrupolo (Q<sub>3</sub>) puede operar como un cuadrupolo normal (modo cuadrupolo) o como una trampa de iones lineal (modo LIT). La tecnología del QTRAP constituye una poderosa herramienta para obtener excelentes resultados cualitativos y cuantitativos en un solo análisis, ya que presenta una alta selectividad y especificidad en la cuantificación de los analitos; permite el empleo del criterio de confirmación que ofrece el QqQ empleando los MRM ratios y, finalmente, un alto grado de confirmación que se puede conseguir usando la trampa lineal de iones en full scan MS/MS.

El método aplicado para el seguimiento de los micro-contaminantes durante este trabajo, se desarrolló en un sistema QTRAP 5500 MS/MS (AB Sciex instruments) (Figura 2.10). La separación de los analitos se lleva a cabo usando cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) (serie 1200, Agilent Technologies, Wilmington, DE, USA) equipada con una columna analítica de fase reversa C18 (Zorbax eclipse plus SB, Agilent Technologies) de 5 μm de tamaño de partícula, 150 mm de longitud, y 4.60 mm de diámetro interno.



**Figura 2.10.** Fotografía del detector modelo 5500 QTRAP MS/MS (AB Sciex instruments).

**Procedimiento:**

Para este trabajo se seleccionó un amplio grupo de micro-contaminantes, principalmente fármacos, que se encuentran recogidos en la Tabla 2.7.

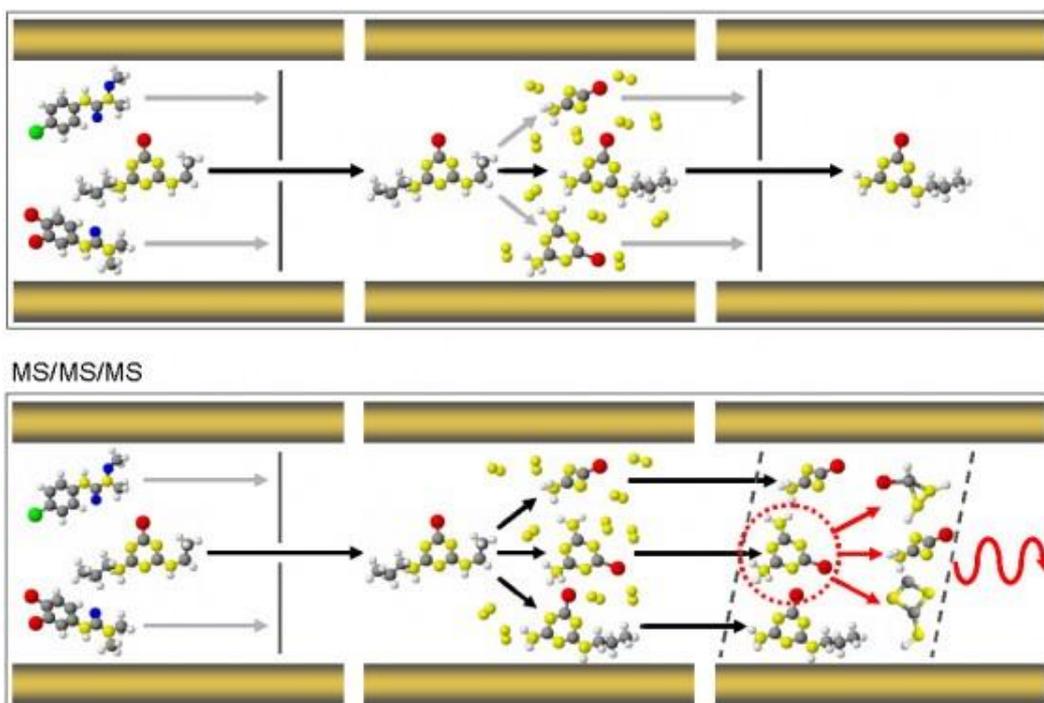
La interfase utilizada en los análisis fue la de ionización por electro spray (ESI) en modo positivo. Las condiciones de operación para el modo de ionización positiva fueron: voltaje de ionización, 5000 V en positivo, el gas cortina a 20 (unidades arbitrarias), y la temperatura de la sonda 500°C, gas 1 50 y gas 2 40. El gas nebulizador y gas de colisión es nitrógeno en ambos casos.

Para el análisis en modo positivo, los compuestos son separados por HPLC usando ACN (fase móvil A) y agua MilliQ con un 0,1% de ácido fórmico (fase móvil B) con una velocidad de flujo de 400  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Se opta por un gradiente lineal que parte inicialmente de un 10% de A hasta un 100% de A en 40 minutos, tras los cuales la composición de la fase móvil se mantiene en 100% de A durante 10 minutos. El tiempo de estabilizado entre muestras es de 5 minutos. El volumen de inyección en ambos modos es de 5  $\mu\text{L}$ .

Como se ha comentado anteriormente, para el analizador de masas se selecciona el modo MRM para obtener la máxima sensibilidad para detectar las moléculas objetivo. En el modo MRM, el primer cuadrupolo ( $Q_1$ ) filtra un ión precursor específico, la celda de

colisión ( $Q_2$ ) genera fragmentos (iones producto), que luego se filtran en el tercer cuadrupolo ( $Q_3$ ).

Aunque este doble filtrado reduce el nivel de ruido en buena medida, siempre existe la posibilidad de que un elevado ruido de fondo o las señales de la matriz interfieran con el analito buscado. Por ello a la hora de la cuantificación los estándares fueron realizados con la matriz de las muestras aunque con éste equipo existe otra posibilidad de mejorar los resultados cuantitativos, que consiste en utilizar un modo de detección más selectivo, como MS/MS/MS ( $MS^3$ ). Cuando se opera un sistema QTRAP® en modo  $MS^3$ , primero el  $Q_1$  filtra el primer ión precursor, luego el  $Q_2$  genera iones producto, y finalmente el  $Q_3$  los atrapa operando como trampa de iones lineal (LIT). A continuación, la LIT aísla el segundo ión precursor y da lugar a la segunda generación de iones producto, que son barridos fuera de la trampa hacia el detector. Comparado con el MRM, el modo  $MS^3$  ofrece una mayor selectividad, gracias a que cuenta con un paso adicional en la fragmentación. En la Figura 2.11 se ilustran ambos modos de operación.



**Figura 2.11.** Principios del MRM y del MS-MS-MS en un sistema QTRAP® 5500 (AB SCIEX).

El moderno sistema QTRAP® 5500 utiliza la nueva trampa Linear Accelerator™, diseñada para reducir el tiempo de fragmentación y aumentar la eficiencia de la excitación, ofreciendo un nuevo nivel de performance en  $MS^3$ .

Esto, junto con la gran sensibilidad del espectrómetro de masas y un velocidad de barrido más rápida (hasta 20.000 Da/s), permite utilizar MS<sup>3</sup> con límites de detección más bajos y en un lapso de tiempo menor que con las versiones anteriores de los sistemas QTRAP®. Como no tuvimos problemas a la hora de detección, se seleccionó un tipo de scan MRM sólo en modo positivo.

Validación del método analítico:

Los parámetros relativos a este método fueron previamente optimizados inyectando cada componente por separado. En las siguientes Tablas 2.7 se muestran los parámetros analíticos del método (transiciones seleccionadas, valores de energía de colisión) del método propuesto para la determinación de los contaminantes seleccionados en aguas residuales.

**Tabla 2.7.** Parámetros optimizados para el análisis mediante QTRAP 5500 MS/MS de los compuestos seleccionados. Ionización positiva.

Compuesto	Transición	Masa Q1 (Da)	Masa Q3 (Da)	DP (voltios)	CE (voltios)
13C_Cafeína	1	198,1	140,1	40	30
	2	198,1	112,2	40	35
13C_Fenacetin	1	181,3	110,3	44	27
	2	181,3	139,3	44	21
4-AA	1	204,2	56,2	45	30
	2	204,2	159,2	45	28
	3	204,2	94,2	45	16
4-AAA	1	246,2	83,1	46	18
	2	246,2	228,1	46	40
	3	246,2	104,2	46	28
4-DAA	1	232,2	113,2	48	17
	2	232,2	111,2	48	25
	3	232,2	98,2	48	21
4-FAA	1	232,2	214,2	45	18
	2	232,2	83,1	45	28
	3	232,2	104,1	45	28
4-MAA	1	218,2	97,2	35	16
	2	218,2	56,1	35	30
	3	218,2	159,2	35	17
Acetominofén	1	152,1	110,1	40	20
	2	152,1	64,8	40	45
	3	152,1	93	40	35
Ácido Fenofibrico	1	319,1	139,1	65	42
	2	319,1	233,1	65	22
	3	319,1	121	65	40

Compuesto	Transición	Masa Q1 (Da)	Masa Q3 (Da)	DP (voltios)	CE (voltios)
Ácido mefenámico	1	242,2	224,2	36	34
	2	242,2	180,2	36	53
	3	242,2	209,2	36	20
Amitriplina	1	278,4	233,1	30	22
	2	278,4	91,2	30	35
	3	278,4	117	30	30
Amoxicilina	1	366,2	114,2	32	27
	2	366,2	349,1	32	10
	3	366,2	208	32	15
Antipirina	1	189,2	77,1	48	51
	2	189,2	104,1	48	32
	3	189,2	106,2	48	40
Atenolol	1	267,3	190,2	30	20
	2	267,3	145,2	30	35
	3	267,3	116,1	30	25
Atracina	1	216,1	174,1	45	24
	2	216,1	104,1	45	40
	3	216,1	132,1	45	31
Acitromicina	1	749,6	158,2	65	51
	2	749,6	591,4	65	42
	3	749,6	83,1	65	84
Bifenilo	1	171,2	152	40	37
	2	171,2	153,1	40	23
	3	171,2	127,2	40	35
Cafeína	1	195,1	138,2	40	25
	2	195,1	110,2	40	30
	3	195,1	123,1	40	40
Carbamacepina	1	237,2	194,3	50	25
	2	237,2	192,1	50	28
Carba-Epóxido	1	253,2	180,2	75	40
	2	253,2	236,2	75	11
	3	253,2	210,2	75	20
Cefotaxima	1	456,1	324,1	40	15
	2	456,1	396,1	40	10
	3	456,1	241,3	40	20
Ciclofosfamida	1	261,1	140,1	55	31
	2	261,1	120,1	55	29
	3	261,1	233,2	55	16
Ciprofloxacino	1	332,3	231,22	50	48
	2	332,2	314,3	50	25
	3	332,2	245,1	50	32
Citalopram	1	325,3	109,1	42	30
	2	325,3	262,1	42	25
	3	325,3	234,1	42	35

Compuesto	Transición	Masa Q1 (Da)	Masa Q3 (Da)	DP (voltios)	CE (voltios)
Claritromicina	1	748,4	158,4	45	35
	2	748,4	590,4	45	18
	3	748,4	558,4	45	25
Clomipramina	1	315,2	86,1	40	27
	2	315,2	58,1	40	60
	3	315,2	242,1	40	27
Clorfenvinfos	1	359,1	127,1	55	21
	2	359,1	205,1	55	24
	3	359,1	155,2	55	15
Clorpirifos	1	350,1	197,9	115	25
	2	350,1	96,9	115	43
Clotrimazol	1	344,9	277,3	30	15
	2	344,9	165	30	43
	3	344,9	241,2	30	40
Cotinina	1	177	80	45	36
	2	177	98	45	26
Diacepan	1	285,2	154,2	50	35
	2	285,2	193,2	50	40
	3	285,2	222,3	50	35
Eritromicina	1	734,6	158,3	58	40
	2	734,6	576,5	58	28
	3	734,6	316,1	58	25
Famotidina	1	338	189,3	25	24
	2	338	70,7	25	40
	3	338	259,4	25	15
Fenofibrate	1	361,2	233,1	60	25
	2	361,2	139,1	60	35
	3	361,2	121,1	60	40
Fluoxetina	1	310,3	44,2	30	25
	2	310,3	148,2	30	10
Indometacina	1	358,2	139,1	50	25
	2	358,2	174,3	50	15
Ifosfamida	1	261,1	154,3	60	29
	2	261,1	91,9	60	33
	3	261,1	182,2	60	21
Keterolac	1	256,2	105,1	70	25
	2	256,2	178,1	70	34
Keteprofeno	1	255,2	105,1	47	33
	2	255,2	209,2	47	16
	3	255,2	177,2	47	22
Lansoprazol	1	370	252,2	45	15
	2	370	119,2	45	27
	3	370	205,4	45	25

<b>Compuesto</b>	<b>Transición</b>	<b>Masa Q1 (Da)</b>	<b>Masa Q3 (Da)</b>	<b>DP (voltios)</b>	<b>CE (voltios)</b>
Lincomicina	1	407,1	126,3	50	45
	2	407,1	359,3	50	23
Loratadina	1	383,1	337,3	50	29
	2	383,1	267,2	50	40
	3	383,1	259,4	50	40
Mepivacaína	1	247,4	98,1	28	23
	2	247,4	70,1	28	53
Metoprolol	1	268,2	116,2	30	25
	2	268,2	159,2	30	28
	3	268,2	133,2	30	30
Metronidazol	1	172,1	128,1	35	20
	2	172,1	82,1	35	30
	3	172,1	111,1	35	30
Mevastatina	1	391,3	229,3	55	20
	2	391,3	159,3	55	30
	3	391,3	185,2	55	25
Nadolol	1	310,2	236,1	45	25
	2	310,2	254,4	45	20
	3	310,2	201,2	45	30
Naproxeno	1	231,2	185,1	86	17
	2	231,2	170,1	86	35
Nicotina	1	163,1	117,2	40	34
	2	163,1	84,1	40	27
	3	163,1	130,1	40	27
Norfloxacin	1	320	233,3	50	30
	2	320	302,3	50	18
	3	320	276,4	50	23
Ofloxacino	1	362,3	318,3	47	25
	2	362,3	261,3	47	33
Omeprazol	1	346,3	198,2	35	15
	2	346,3	151,2	35	25
	3	346,3	136,2	35	35
Paraxantina	1	181,2	124,2	50	25
	2	181,2	96,1	50	32
	3	181,2	69,2	50	43
Paroxetina	1	330,3	192,2	70	25
	2	330,3	151,2	70	30
	3	330,3	123,3	70	30
Primidona	1	219,2	91,1	35	35
	2	219,2	162,3	35	16
	3	219,2	119,2	35	20
Propranolol	1	260	183,2	35	23
	2	260	116,2	35	23
	3	260	155,2	35	30

<b>Compuesto</b>	<b>Transición</b>	<b>Masa Q1 (Da)</b>	<b>Masa Q3 (Da)</b>	<b>DP (voltios)</b>	<b>CE (voltios)</b>
Propifenazona	1	231,3	189,2	55	22
	2	231,3	201,2	55	30
Ranitidina	1	315,3	176,2	38	21
	2	315,3	130,1	38	30
	3	315,3	224,2	38	20
Salbutamol	1	240,3	148,2	44	26
	2	240,3	166,2	44	16
	3	240,3	222,2	44	14
Simacina	1	202,2	104,1	45	34
	2	202,2	132	45	26
	3	202,2	124,2	45	23
Simvastatina	1	419,1	285,3	45	15
	2	419,1	199,1	45	15
	3	419,1	243,1	45	15
Sotalol	1	273,3	255,2	45	14
	2	273,3	213,2	45	22
	3	273,3	133,2	45	37
Sulfadiacina	1	251,2	108,1	40	30
	2	251,2	92,1	40	35
	3	251,2	156,3	40	17
Sulfametacina	1	279	186,2	42	20
	2	279	156,1	42	26
	3	279	124,1	42	30
Sulfametoxazol	1	254,2	108,1	47	30
	2	254,2	156,1	47	21
	3	254,2	147,2	47	22
Sulfapiridina	1	250,1	108,3	47	34
	2	250,1	156,1	47	21
	3	250,1	184,3	47	20
Sulfatiazol	1	256,2	92,2	45	34
	2	256,2	156	45	18
	3	256,2	108,4	45	33
Terbutalina	1	226,3	152,2	47	20
	2	226,3	107,1	47	40
	3	226,3	125,2	47	32
Tetraciclina	1	445,3	410,2	40	28
	2	445,3	154,2	40	37
	3	445,3	337,1	40	40
Trimetoprima	1	291,3	261,2	45	30
	2	291,3	123,2	45	30
	3	291,3	230,2	45	28

Compuesto	Transición	Masa Q1 (Da)	Masa Q3 (Da)	DP (voltios)	CE (voltios)
Venlafaxina	1	278,4	58,1	50	45
	2	278,4	260,4	50	15
	3	278,4	121,3	50	38

DP: Potencial de desagrupación (V)  
CE: Energía de Colisión (V)  
EP: Potencial de entrada = 5 (V)  
CXP: Potencial de salida de la celda de colisión= 2 (V)  
Transición 1: Cuantificación  
Transición 2-3: Confirmación

La confirmación de cada compuesto se lleva a cabo por las medidas de dos transiciones de SRM y monitorizando los ratios entre ambas. La transición más intensa (SRM1) se selecciona para la cuantificación. Se utiliza el software Biosystems/MDS SciexAnalyst para la adquisición y procesado de los datos. Para el tratamiento de los datos se tiene en cuenta que las intensidades de la señal de las dos transiciones cumplan los límites de cuantificación y detección. Para poder cuantificar la señal debe ser 10 veces superior al ruido de fondo y para detectar 3 veces superior. En los casos de duda de falso positivo se estudiaba el espectro de masas para comprobar si se trataba del compuesto en cuestión. La cuantificación de los analitos en las muestras se realizó mediante el empleo de la técnica de curva o gráfica analítica, utilizando patrones preparados en matriz, a fin de minimizar en lo posible los efectos de dicha matriz.

Los límites de detección instrumental del espectrómetro de masas (IDL) se encontraban en el intervalo de 0,04 – 3,6 pg, como cantidad absoluta inyectada, El límite de cuantificación del método (MQL) se encuentra entre 2 – 450 ng/L, mientras que el de detección (MDL) se encuentra entre 1 – 130 ng/L.

## 2.4. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

### Fundamento teórico:

El microscopio electrónico de barrido, conocido por sus siglas inglesas SEM (Scanning Electron Microscope) es utilizado como una de las técnicas más versátiles en el estudio y análisis de las características micro-estructurales de objetos sólidos. Esta técnica permite observar muestras relacionadas con el campo de la ciencia de materiales y de materiales biológicos. Otra característica importante de microscopía electrónica de barrido es que podemos observar muestras en tres dimensiones.

El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío alrededor de  $10^{-7}$  Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas (condensadora, objetivo) desde 25.000-50.000 nm hasta unos 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual. Al mismo tiempo, la intensidad de corriente se disminuye desde unos  $10^{-14}$  Å hasta unos  $10^{-10} - 10^{-12}$  Å. Esta disminución en la intensidad implica una menor cantidad de electrones primarios ya que la intensidad inicial de  $10^{-14}$  Å supone una emisión de 1015 e<sup>-</sup>/seg, mientras que en la definitiva, de  $10^{-12}$  Å, es de 6,106 e<sup>-</sup>/seg.

Una condición idealizada del medio ambiente dentro de un microscopio es que no exista ninguna partícula de gas o de sólidos que provoquen colisiones en el sistema. En la realidad estas condiciones no son posibles de obtener en su totalidad. Generalmente habrá una presencia mínima de moléculas de aire en el sistema así como material residual del espécimen que puede llegar a evaporarse dentro del microscopio.

Para mejorar el medio ambiente donde viajará el haz de electrones es necesario contar con un sistema de vacío. El objetivo es eliminar las moléculas indeseables y así mejorar las condiciones de su trayectoria hacia la muestra. Habrá diferentes niveles de vacío que se traducen en un medio ambiente más limpio dentro de la columna del microscopio. Lo anterior contribuye a la mejor emisión del haz como hasta en la alta calidad de la imagen misma.

Las muestras obtenidas para visualizar en el SEM fueron de componentes de la membrana (autopsia descrita en el Apartado 4.7). Se visualizaron muestras del canal de alimentación, de la superficie de la membrana y del canal de permeado, tanto para las membranas que fueron utilizadas con agua natural como las que se usaron con efluente de EDAR.



**Figura 2.12.** Microscopio electrónico de barrido disponible en el laboratorio de tratamiento de aguas de la PSA (S-3400N Hitachi Science Systems).

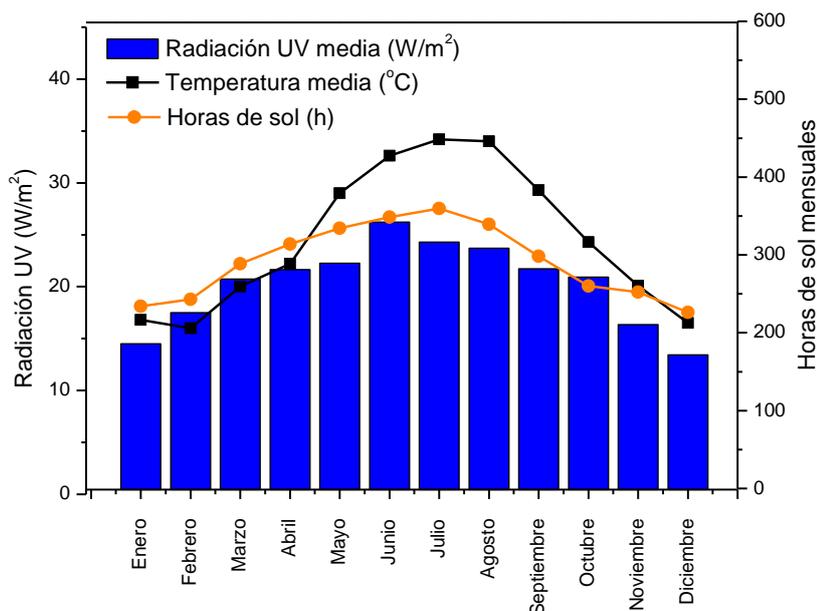
## 2.5. Medida de la radiación ultravioleta

### Fundamento teórico

La radiación solar global recibida en la superficie terrestre se puede dividir en la suma de dos componentes, directa y difusa. La radiación directa es la que no sufre interacciones al atravesar la masa atmosférica. Y la radiación difusa es la que llega al nivel del suelo con una dirección distinta a la de la directa debido a los procesos de absorción y dispersión de luz que tienen lugar a su paso por la atmósfera.

De toda la radiación que incide sobre la superficie terrestre, la densidad superficial de energía radiante está formada aproximadamente, en función de condiciones atmosféricas, latitud y altura sobre el nivel del mar por un 8% de ultravioleta, un 47% de visible y un 45% de infrarroja. Por lo tanto, la energía procedente del espectro solar empleada en los procesos fotocatalíticos solares es muy pequeña comparada con la total.

Dependiendo del emplazamiento y de la época del año, la radiación UV sufre variaciones en su intensidad. La Figura 2.13 muestra la variación de la intensidad de radiación ultravioleta (longitudes de onda menores de 400 nm) medida en la PSA para los años en los que se realizaron los ensayos (2011, 2012 y 2013), representando la media mensual y la media anual, así como la temperatura y las horas de sol al día.



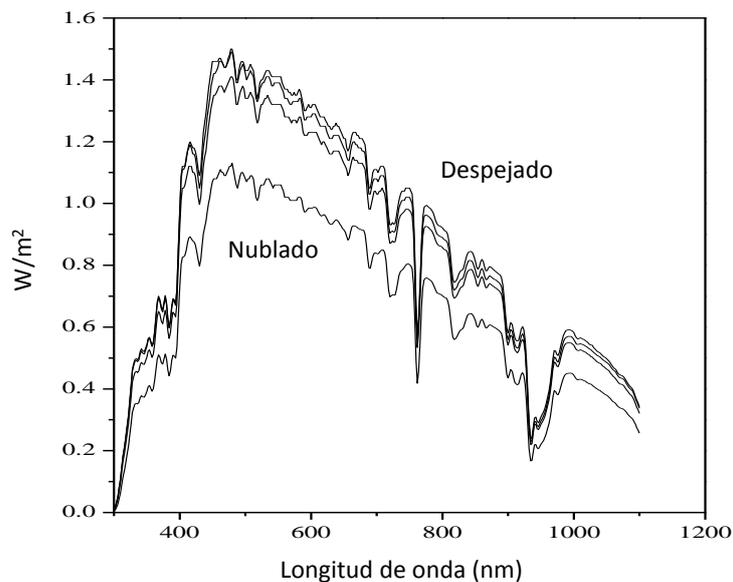
**Figura 2.13.** Variación de la radiación UV global medida en la PSA, temperatura y horas de sol. Medias mensuales.

De la Figura 2.13 se obtienen los valores medios anuales de radiación UV (20,6 W/m<sup>2</sup>), temperatura media (24,6°C) y las horas de sol (3.497,4 horas).

Las cambiantes condiciones meteorológicas y las alteraciones en los agentes atmosféricos, atenúan la radiación solar. Sin embargo, el estudio de todos los parámetros de transmisividad de los distintos fenómenos atenuadores de la radiación apunta que la presencia de nubes es el factor predominante en la región UV [Blanco, 2002]. Las nubes producen, por tanto, una gran disminución de la cantidad de fotones UV que alcanzan la superficie terrestre, aunque su distribución espectral (ver Figura 2.14) no se ve alterada, siempre que no se presenten efectos de contaminación local.

El estudio del rendimiento de los procesos de fotocatalisis solar se puede realizar mediante el análisis de la degradación del compuesto que se desea eliminar del agua en función del tiempo transcurrido y la radiación incidente sobre el reactor. El tiempo experimental no es una buena variable para el cálculo de la eficiencia y velocidades cinéticas de los procesos foto-catalíticos, ya que no tiene en cuenta que las condiciones de radiación incidente varían completamente de un día para otro y que todos los elementos del reactor no se encuentran expuestos a la misma cantidad de radiación. Sin embargo, existe la posibilidad de tener en cuenta la radiación total (directa y difusa) que incide sobre el reactor desde cualquier dirección a lo largo de cada experimento. Se

trata de una aproximación que integra la densidad de energía radiante del espectro solar útil para la fotocatalisis solar [Malato, 2000].



**Figura 2.14.** Distribución espectral de la radiación solar con y sin nubes.

El equipo utilizado en esta tesis doctoral para la medida de la radiación UV global es el radiómetro KIPP&ZONEN, modelo CUV3, con una sensibilidad de  $264 \text{ mV/W}\cdot\text{m}^2$  que se encuentra montado en una plataforma inclinada el mismo ángulo que los captadores parabólicos compuestos (CPC,  $37^\circ$ ). Este radiómetro proporciona datos en términos de radiación incidente,  $W_{UV}/\text{m}^2$  para longitudes de onda inferiores a 400 nm.

Esta medida de energía media incidente por unidad de superficie es una aproximación válida cuando los tiempos empleados en los experimentos son suficientemente largos en comparación con los que se producen en las fluctuaciones de radiación. En la Figura 2.15 se muestra una fotografía del radiómetro empleado en esta tesis doctoral.



**Figura 2.15.** Fotografía del radiómetro de UV global empleado en los ensayos realizados en la PSA.

### Procedimiento

La radiación solar incidente sobre el fotorreactor se incluye en los cálculos cinéticos de los experimentos de degradación mediante una aproximación matemática que permite comparar y combinar experimentos llevados a cabo en diferentes días con diferentes condiciones meteorológicas (presencia de nubes).

Para ello se usa una relación entre el tiempo experimental ( $t$ ), el volumen de la planta ( $V_T$ ), la superficie de los captadores iluminada ( $A_i$ ) y la densidad de la radiación ( $UV_G=W_{UV}/m^2$ ) medida por el radiómetro. Como los datos de radiación son recogidos continuamente, se puede calcular el promedio de la radiación incidente sobre la superficie del colector ( $\overline{UV}_{G,n}$ ) para cada período de tiempo ( $\Delta t$ ), y además calcular la energía acumulada en ese período. Consecuentemente, la cantidad de energía recogida por los captadores (por unidad de volumen) desde el comienzo del experimento hasta que cada muestra es tomada puede ser expresada mediante la siguiente ecuación (Ecuación 2.3):

$$Q_{UV,n+1} = Q_{UV} + \Delta t_n \cdot \overline{UV}_{G,n+1} \cdot \frac{A_i}{V_T}; \quad \Delta t_n = t_{n+1} - t_n \quad \text{Ec. 2.3}$$

Donde  $t_n$  es el tiempo experimental de cada muestra y  $Q_{UV,n+1}$  es la energía acumulada (por unidad de volumen, kJ/L) en el reactor para cada muestra tomada durante el experimento.

En ocasiones, resulta más útil representar los resultados de degradación obtenidos durante los procesos fotocatalíticos solares frente al tiempo de iluminación ( $t_{30W}$ ), en lugar de en términos de  $Q_{UV,n}$  (energía acumulada). Para este propósito puede asumirse que la radiación UV solar media en un día perfectamente soleado de primavera u otoño durante 2 horas alrededor del mediodía es aproximadamente de  $30 W_{UV} m^{-2}$ . La expresión que permite calcular el tiempo de iluminación normalizado a esta radiación viene dada por la siguiente ecuación (Ec. 2.4).

$$t_{30W,n+1} = t_{30W} + \Delta t_n \cdot \frac{\overline{UV}_{G,n+1}}{30} \cdot \frac{V_i}{V_T} \quad \text{Ec. 2.4}$$

Donde  $t_n$  es el tiempo experimental para cada muestra, UV es la radiación solar ultravioleta media medida durante  $\Delta t_n$ ,  $t_{30W}$  es el tiempo de iluminación normalizado,  $V_i$  es el volumen iluminado del reactor y  $V_T$  el volumen total del fotorreactor.

## 2.6. Medidas espectrofotométricas

### 2.6.1. Medida del hierro en disolución

#### Fundamento teórico

El ión ferroso interviene como catalizador en la oxidación en fase homogénea con  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  a través del proceso foto-Fenton. Un pH superior a 3 y la presencia de iones fosfato, cianuros o nitritos, provocan la precipitación del mismo una vez oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$  en forma de hidróxido férrico y fosfato férrico (cianato o nitrito), respectivamente. Según estas consideraciones, la determinación de la cantidad de hierro en forma de  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  según el estado en que se encuentre la reacción foto-catalítica, resulta imprescindible para asegurar el correcto funcionamiento del tratamiento mediante foto-Fenton.

La determinación del hierro en disolución se realiza mediante el método espectrofotométrico reflejado en la norma ISO 6332. El ión ferroso disuelto forma un complejo de color rojo con tres moléculas de 1,10-fenantrolina. La formación de este complejo se da en un intervalo de pH comprendido entre 2 y 9, aunque éste es suficientemente amplio para asegurar la formación cuantitativa del complejo es necesario mantener un pH entre 3 y 3,5, con lo que la medida se lleva a cabo en una solución tampón (ácido acético/acetato). La absorbancia del complejo  $\text{Fe}^{2+}$  con 1,10-fenantrolina medida a 510 nm es proporcional a la concentración de ión ferroso.

La presencia de otros agentes oxidantes (como el peróxido de hidrógeno) en solución interfieren en este método analítico, puesto que oxidan al ión ferroso a férrico, el cual no forma complejo con la fenantrolina. Por otro lado, existen diversos metales pesados que forman complejos también con la fenantrolina, como son  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , y otros que precipitan con ella:  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Además el color que pueden presentar las muestras procedentes del proceso de foto-Fenton supone también una interferencia importante a tener en cuenta, ya que se trata de un método espectrofotométrico.

Debido a la presencia de peróxido de hidrógeno en el tratamiento con foto-Fenton el ión ferroso se oxida rápidamente a férrico. Pero en las muestras se mide hierro total al reducir todo el  $\text{Fe}^{3+}$  en solución a  $\text{Fe}^{2+}$  mediante la adición de ácido ascórbico. De esta forma es posible comprobar si la cantidad de catalizador en disolución añadida al inicio del proceso se mantiene constante durante el mismo, o si por el contrario está disminuyendo debido a su precipitación.

### Procedimiento

Para la medida del ion  $\text{Fe}^{2+}$ , se toman 4 mL de muestra previamente filtrada a través de un filtro de PTFE con un tamaño de poro de 0,45  $\mu\text{m}$  (Millipore Millex<sup>®</sup> FH, referencia 604028SLFH025NK), y se añade 1 mL de solución 1,10-fenantrolina (1 g /L) y 1 mL de solución tampón (250 g /L de acetato amónico y 700 mL /L de ácido acético en agua desmineralizada). Después de un minuto se mide la absorbancia a una longitud de onda de 510 nm y cubeta de un 1 cm de paso de luz en un espectrofotómetro (Unicam-II). Cuando la muestra está coloreada, el cero se hace colocando agua desmineralizada en la posición de la muestra y de la referencia, y para la medida de la muestra se introduce en la referencia una segunda cubeta que contenga una solución formada por los 4 mL de muestra filtrada, 1 mL de solución tampón y 1 mL de agua desmineralizada (en lugar de fenantrolina).

En cuanto a la medida de hierro total en disolución, se añade a la mezcla (muestra filtrada, fenantrolina y solución tampón) una espátula de ácido ascórbico de forma que el ion férrico se reduzca a ión ferroso y se pueda medir la absorbancia del complejo  $\text{Fe}^{2+}$ -fenantrolina a 510 nm. Este mismo procedimiento se aplica al blanco que se coloca en la posición de referencia cuando las muestras son coloreadas. Consecuentemente, la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  presente en la muestra se puede obtener por diferencia entre el hierro total y el  $\text{Fe}^{2+}$ .

A partir de los datos de absorbancia obtenidos en el espectrofotómetro se calcula la concentración de hierro utilizando una recta de calibración (Figura 2.16) externa realizada para un rango de concentraciones de 0 a 10 mg/L de ion ferroso (Ecuación 2.5). Si la concentración esperada de hierro total o  $\text{Fe}^{2+}$  es superior a 10 mg/L se efectúa la correspondiente dilución de la muestra.

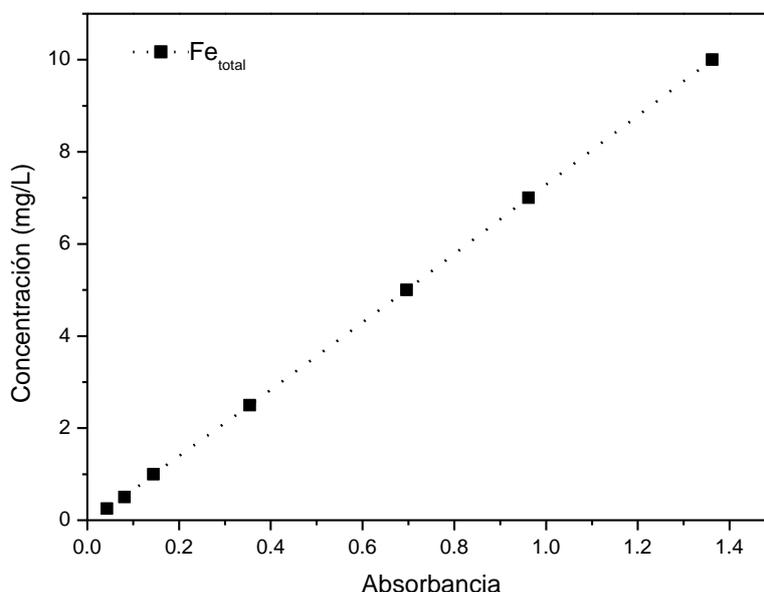
$$\text{Fe (mg /L)} = 7.384 \cdot \text{Absorbancia} - 0.0918;$$

$$R^2 = 0.9999$$

Ec. 2.5

Por otro lado, es muy importante tener en cuenta que la medida de ión ferroso debe de realizarse inmediatamente después de tomar la muestra, ya que al proceder de un experimento de foto-Fenton, el peróxido de hidrógeno presente en la muestra oxidará todo el  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . Sin embargo, si la intención del analista es medir el hierro total para comprobar que se han producido pérdidas de catalizador a lo largo del tratamiento, no será necesario realizar la medida inmediatamente. Durante los experimentos sólo fue

medido hierro total, ya que conocer si el hierro estaba en su forma de  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  es irrelevante para los objetivos de este trabajo.

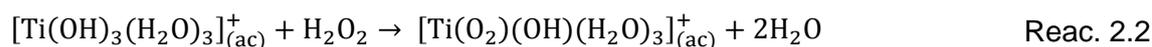
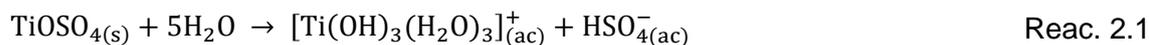


**Figura 2.16.** Recta de calibración externa realizada para un rango de concentraciones de 0 a 10 mg/L de ion ferroso.

## 2.6.2. Medida del peróxido de hidrógeno

### Fundamento teórico

La determinación de la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante la experimentación realizada en esta tesis doctoral, se llevó a cabo mediante un método espectrofotométrico basado en la utilización de oxisulfato de titanio (IV) de acuerdo con la norma DIN38402H15. Es un método rápido, sencillo y robusto, que se basa en la formación de un complejo estable de color amarillo que se forma entre el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y el  $\text{TiOSO}_4$  como puede verse en las Reacciones 2.1 y 2.2. Este complejo tiene su absorción máxima a 410 nm [Muñoz, 1990]. El límite de detección es de 0,1 mg/L y un rango lineal que va de 0,1 mg/L a 100 mg/L.



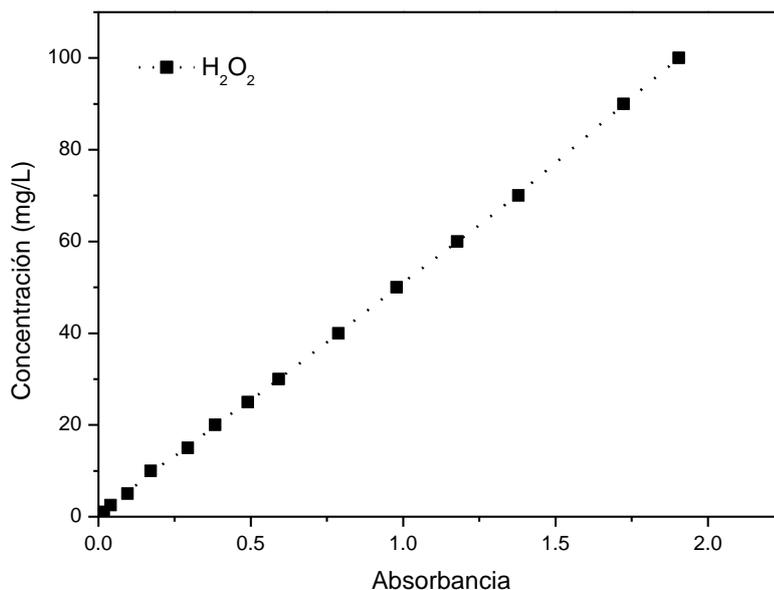
### Procedimiento

El procedimiento para medir el  $\text{H}_2\text{O}_2$  consiste en tomar 5 mL de muestra filtrada (filtros de jeringa Nylon MilliporeMillex® de 0,22  $\mu\text{m}$ ) y mezclarlos con 0,5 mL de solución de oxisulfato de titanio (IV). Esta solución se utiliza tal cual se recibe de Riedel de Haën, Alemania. La reacción es inmediata y el color no cambia durante las siguientes 10

horas. La absorbancia se mide a 410 nm en un espectrofotómetro (Unicam-II) utilizando como blanco la muestra filtrada sin oxisulfato de titanio (IV). De los datos de absorbancia obtenidos, es posible calcular la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la muestra a través de la recta patrón que sigue la Ecuación 2.6.

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (mg/L)} = 53,16 \cdot \text{Absorbancia} - 0,021;$$
$$R^2 = 0,9999$$

Ec. 2.6



**Figura 2.17.** Recta de calibración externa realizada para un rango de concentraciones de 0 a 100 mg/L de peróxido de hidrógeno.

#### Método de adición de Catalasa para la eliminación del peróxido de hidrógeno

La eliminación del peróxido de hidrógeno presente en las muestras tratadas mediante fotocátalisis resulta necesaria para llevar a cabo los análisis de toxicidad, biodegradabilidad y DQO con una alta fiabilidad. El método de adición de Catalasa emplea catalasa de hígado de bovino (Sigma-Aldrich 2300 unidades/mg), que es una enzima capaz de neutralizar formas tóxicas derivadas del oxígeno (como el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), que se forman en los ambientes acuosos que contienen oxígeno disuelto, como el citoplasma de las células. La catalasa convierte el peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno molecular. Una unidad de catalasa descompone 1.0 μmol de peróxido de hidrógeno por minuto a pH 7 y a 25°C aproximadamente.

Se prepara una disolución de catalasa a una concentración de 0,1 g/L con agua ultra pura (Milli-Q). La preparación de esta disolución debe realizarse cada dos días de forma que se mantenga la actividad de la catalasa. Además, esta enzima se inactiva a pH por

encima de 8 y por debajo de 5, con lo que las muestras a las que se pretende añadir catalasa deben de ser previamente ajustadas a un pH entre 6 y 7.

El protocolo desarrollado en el laboratorio de PSA para adaptarse a los experimentos de foto-Fenton indica que para eliminar una concentración de 20 mM de peróxido de hidrógeno se adicionan 0,5 mL de la disolución de catalasa a unos 25 mL de muestra y se deja en reposo unos 10 minutos. Una vez transcurrido este tiempo, la muestra se puede filtrar y analizar. En los experimentos desarrollados en esta tesis las concentraciones utilizadas de peróxido de hidrógeno son muy pequeñas (no superiores a 1,5 mM) por lo que se modificó la forma de adición. En nuestro caso se adicionaron a 25 mL de muestra únicamente 50  $\mu$ L de la disolución de 0,1 g/L de catalasa.

### 2.6.3. Medida de la turbidez

La turbidez es una medida del grado en el cual el agua pierde su transparencia debido a la presencia de partículas en suspensión; mide la claridad del agua. Es una medida rápida que ha sido realizada para la caracterización tanto del efluente recogido de la EDAR como de los concentrados del efluente de EDAR preparados para la experimentación. Medida de cuántos sólidos (arena, arcilla y otros materiales) hay en suspensión en el agua.



**Figura 2.18.** Turbidímetro marca Hach modelo 2100N disponible en el laboratorio de la PSA.

La mayoría de los turbidímetros aplican la detección nefelométrica de 90°, una técnica considerada extremadamente sensible a partículas dispersas, de una amplia diversidad de tamaños de partícula. Esto significa que los turbidímetros nefelométricos miden la luz dispersa en un ángulo de 90° del haz de luz. Existen algunas interferencias importantes a considerar en las mediciones de turbidez, como son: la presencia de residuos flotantes o sedimentos, la coloración y las burbujas de aire presentes en las muestras para analizar.

El modelo que disponemos (Figura 2.18) cumple con el método 180.1 de la EPA, se usa una LED como fuente emisora de luz a 525 nm, dos sensores dispuestos con ángulos a 90° para la luz dispersa y a 180° para luz transmitida, miden la turbidez y lo calcula teniendo en cuenta las dos señales que llegan a los detectores, mediante un cálculo algorítmico.

La calibración se realiza con estándares de formazina (0,1 20, 200, 1.000 y 4.000 NTU) recién preparados. Y se calibra al menos cada 3 meses o en función del uso. El instrumento está listo para la calibración 60 minutos después de encenderse. Y el instrumento se mantiene encendido durante el día si se utiliza con regularidad, como se especifica en el manual.

### **2.6.4. Medida de la demanda química de oxígeno (DQO)**

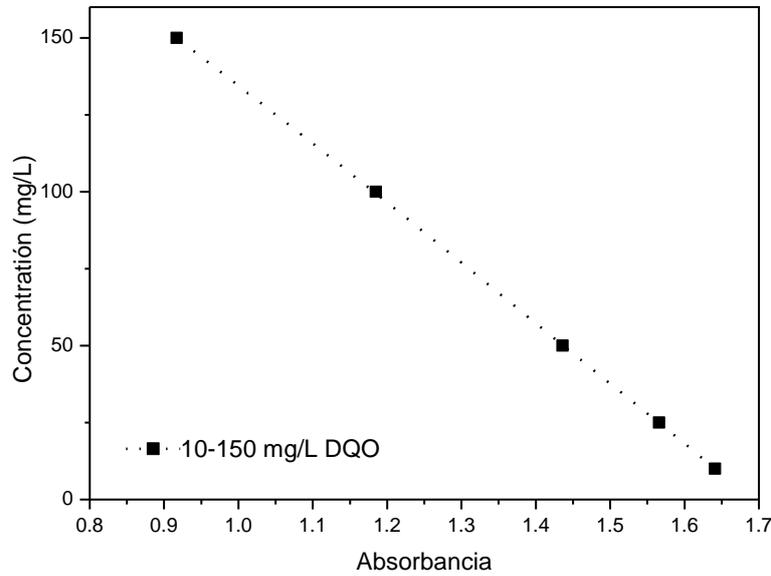
#### Fundamento teórico

La caracterización de las aguas residuales bajo estudio así como la evaluación del tratamiento biológico requieren la medida de la Demanda Química de Oxígeno (DQO). La DQO determina la cantidad de oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua residual, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo. Las sustancias oxidables presentes en la muestra se oxidan en solución fuertemente ácida con un exceso conocido de dicromato de potasio en presencia de sulfato de plata que actúa como agente catalizador. Después de dos horas de digestión a 148° C, la concentración de iones  $\text{Cr}^{3+}$  de color verde generados a partir del dicromato son determinados por espectrofotometría. La norma que regula el protocolo seguido en este método es la ISO 15705.

#### Procedimiento

La determinación de la DQO se realiza con los kit Spectroquant® de Merck, el rango de medida empleado es el de 10-150  $\text{mgO}_2/\text{L}$  (ref: 1.14541.0001). En primer lugar se homogeniza la muestra, en los casos que corresponda se filtra (filtros de jeringa Nylon MilliporeMillex® de 0,22  $\mu\text{m}$ ) y se diluye, si es preciso, para que el valor esperado se encuentre comprendido entre los límites de detección. Se toma el tubo de reacción que contiene dicromato de potasio y sulfato de plata, y se agita por balanceo hasta que los sólidos depositados en el fondo (sulfato de plata) se disuelvan completamente. A continuación se añaden 3 mL de muestra, se agita vigorosamente y el tubo se introduce en un termoblock durante dos horas a 148°C. Después, se deja enfriar a temperatura ambiente durante unos 30 minutos y se mide la absorbancia en un espectrofotómetro Spectroquant® NOVA 30 de Merck a una longitud de onda de 445 nm. El buen

funcionamiento y la calidad de las medidas de DQO se evalúa mediante el uso de una recta externa de calibrado.



**Figura 2.19.** Recta de calibración de la DQO.

La recta de calibrado para el rango de medida de 10-150 mgO<sub>2</sub>/L se ha obtenido mediante la medida de la absorbancia a 445 nm, de disoluciones de concentración conocida de hidrógeno ftalato potásico, que se corresponde con una DQO teórica también conocida (todas las medidas se hicieron por triplicado). La recta de calibrado calculada a partir de dichos datos es la siguiente (Ecuación 2.7):

$$\text{DQO (mg/L)} = -193,82 \cdot \text{Absorbancia} + 328,47;$$

$$(R^2 = 0,9998)$$

Ec. 2.7



**Figura 2.20.** Termorreactor TR 300 de Merck y espectrofotómetro marca NOVA 30 de Merck para medida de la DQO.

## 2.7. Bioensayos de toxicidad

Básicamente, los ensayos de toxicidad consisten en la exposición de un grupo de organismos, a determinadas concentraciones de agentes tóxicos por un tiempo determinado. Los organismos se deben encontrar previamente aclimatados a las condiciones del ensayo, y mantenidos en condiciones ambientales constantes. Normalmente, los efectos tóxicos a evaluar pueden ser: mortalidad, inmovilización, inhibición del crecimiento de la población, alteración del comportamiento, etc. Con los bioensayos es posible predecir qué efectos puede haber al verter un agua residual municipal o industrial al cuerpo de agua receptor. Los efectos pueden ser inmediatos (agudos), o a largo plazo (crónicos). Las pruebas se diseñan para establecer la relación entre la concentración de la sustancia o efluente (denominada dosis) y la respuesta del organismo al tóxico, de manera que pueda construirse una gráfica denominada curva dosis-respuesta. Mediante técnicas estadísticas se establece la concentración de tóxico o dilución del efluente tóxico que causa un grado de efecto particular.

### 2.7.1. Toxicidad aguda

#### 2.7.1.1. Bioensayo con *Vibrio fischeri* 30 minutos

##### Fundamento teórico

En este análisis se mide la reducción de la bioluminiscencia natural de la bacteria marina *Vibrio fischeri* (*Photobacterium phosphoreum*, NRRL B-11177) en presencia de agentes contaminantes, con objeto de evaluar la toxicidad aguda de muestras medioambientales.

*Vibrio fischeri* es una bacteria gram negativa, anaerobia facultativa, de la familia *Vibrionaceae* cuya característica más representativa es la bioluminiscencia (producción de luz por parte de ciertos organismos vivos). Es importante destacar la estabilidad en la emisión de luz así como la gran sensibilidad que presenta a una amplia variedad de sustancias tóxicas. Las especies pertenecientes a esta familia se encuentran en ambientes marinos y de agua dulce, en asociación simbiótica con otros organismos, como por ejemplo peces teleósteos que viven en las zonas más profundas del mar [Baumann, 1980]. La reacción de bioluminiscencia bacteriana está ligada al sistema de transporte de electrones en la respiración celular y es indicativa del estado metabólico de la célula, de modo que una disminución de la bioluminiscencia indica la disminución de la respiración celular. Los contaminantes físicos, químicos y biológicos afectan a la respiración celular alterando el porcentaje de síntesis de proteínas y lípidos y modificando por tanto el nivel de emisión de luminiscencia.

Las posibles interferencias que se pueden encontrar en la medida de la toxicidad aguda mediante este método se resumen a continuación:

- Las sustancias insolubles, débilmente solubles o volátiles, así como las sustancias que reaccionen con la suspensión de ensayo, o alteren su estado durante el período de ensayo pueden afectar a los resultados o empeorar la reproducibilidad de los mismos.
- Pueden producirse pérdidas de luminiscencia provocadas por la adsorción o la dispersión de la luz en caso de aguas fuertemente coloreadas o turbias. Para evitar esto se diluyen y filtran las muestras previamente a su análisis.
- Las concentraciones de sal en la muestra inicial superiores a 35 g/L de NaCl, o los contenidos de otros compuestos que produzcan una osmolaridad equivalente, pueden conducir a efectos hiperosmóticos. La concentración resultante en las muestras de ensayo no debe exceder la osmolaridad de una solución de NaCl de 35 g/L.

### Procedimiento

En este trabajo de investigación se han empleado “kits” comercialmente conocidos como BioFix<sup>®</sup>Lumi “Multi-shot” de bacterias luminiscentes para 200 determinaciones de Macherey-Nagel (referencia: 945 007), que incluye la solución reconstituyente. Cada “kit” de bacterias incluye un certificado de calidad en conformidad con la UNE\_EN\_ISO 11348-3. Las suspensiones de bacterias utilizadas para las medidas de toxicidad se preparan a partir de reactivos liofilizados comerciales que pueden conservarse en un congelador entre -18°C y -20°C. Las bacterias comienzan a emitir luz inmediatamente después de su reconstitución y están dispuestas para su utilización en el ensayo.

El luminómetro empleado para la medida de la bioluminiscencia emitida por las bacterias es conocido comercialmente como Biofix<sup>®</sup>Lumi-10 (Macherey-Nagel), que dispone de un detector “Ultra Fast Single PhotonCounter” (contador ultra rápido de fotones), con un rango espectral de 380 a 630 nm. La señal detectada es registrada bien como unidades relativas de luz (RLU) o bien como porcentaje de inhibición (%I), dependiendo del método de medida escogido en el equipo. En la Figura 2.21 se muestra una fotografía de este equipo junto con las disoluciones reconstituyente y salina, así como un termoblock (Selecta), que mantiene la temperatura de las suspensiones bacterianas a 15°C durante el ensayo.



**Figura 2.21.** Termoblock, Luminómetro Biofix®Lumi-10, kit BioFix®Lumi “Multi-shot” (solución reconstituyente, viales de bacteria liofilizada y solución salina 2%).

Es imprescindible ajustar la salinidad de las muestras al 2% (p/v) mediante la adición de solución salina de Macherey-Nagel (referencia 945601,1 parte por cada 10 partes de muestra). A continuación se procede a la reconstitución de las bacterias liofilizadas adicionando 11 mL de solución reconstituyente (referencia: 945 007) previamente atemperada a 4°C, manteniéndola en el frigorífico durante 30 minutos. Al cabo de este tiempo se reparten los 11 mL de suspensión bacteriana en varios viales y se colocan en el interior del termoblock que los mantiene a 15°C durante otros 20-30 minutos. Las bacterias una vez regeneradas permanecen activas durante un margen de tres a cuatro horas y no pueden volver a congelarse.

El control de la temperatura en la ejecución de este bioensayo es esencial, debido a su influencia sobre la emisión natural de luz por la bacteria. Estudios realizados en este sentido, han demostrado que se produce una variación de un 10% en la intensidad de luz emitida, por cada °C de variación en la temperatura de incubación [Ribo, 1990].

La medida de la toxicidad aguda para las muestras procedentes de los diferentes tratamientos estudiados se refleja en forma de porcentaje de inhibición de la actividad bioluminiscente de la bacteria después de 15 y 30 minutos de exposición. Para ello se

emplea el método “BioTox-B” del equipo Biofix®Lumi-10, que realiza una medición inicial y final (después del tiempo de incubación) de la intensidad de luz emitida. Con este método, se añaden 500 µL de suspensión bacteriana en cada vial y después de 10 minutos de estabilización (siempre a 15°C), se realiza la medida de luminiscencia inicial, una vez finalizada ésta se añaden 500 µL de la muestra y se espera el tiempo de incubación requerido (15 ó 30 minutos). Inmediatamente después de realizar la medida final de intensidad de luz (pasado el tiempo de incubación), el equipo da el valor del porcentaje de inhibición correspondiente a esa muestra. Durante el ensayo, se lleva a cabo una evaluación de la viabilidad de las bacterias una vez regeneradas. Para ello se prepara un control con igual cantidad de suspensión bacteriana pero al que se le añaden 500 µL de solución salina al 2% en lugar de una muestra (se le conoce también como blanco).

### Análisis de resultados

Del test de toxicidad aguda de *Vibrio fischeri* se obtiene directamente el porcentaje de inhibición para los resultados mostrados en la parte donde se trabaja con agua natural. Por otra parte, en los test de *Vibrio fischeri* que se realizaron en efluente de EDAR se calcularon los valores de la concentración efectiva ( $EC_{50}$ ), los cuales son calculados de forma gráfica, representando los valores obtenidos de porcentaje de inhibición en *Vibrio fischeri* frente al logaritmo del % de las diluciones (Figura 2.22). Una forma clara y práctica de describir, entender y representar la respuesta de un organismo, población o comunidad biológica a un rango de concentración de un agente tóxico, es una gráfica conocida como curva dosis–respuesta. El efecto a analizar puede estar a cualquier nivel (molecular, órgano, organismo, poblacional), lo importante es que sea medible y tenga un valor de cero cuando la dosis sea cero. La curva se puede construir midiendo, a diferentes dosis o concentraciones de agente tóxico, un efecto asociado. Es decir que los efectos observados se modelan como una curva continua ubicando en el eje X del logaritmo de la dosis, y en el eje Y el porcentaje acumulado de la respuesta, obteniendo generalmente una curva sigmoidea o en forma de “S” (Figura 2.22).

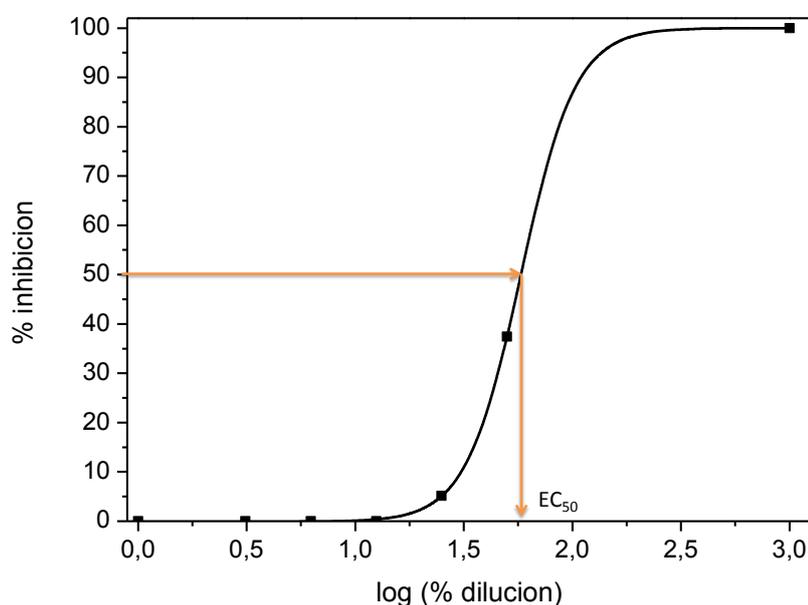
Como se observa en la Figura 2.22 la curva inicia en el origen o punto cero, continúa con una región en la que no se observa respuesta a pesar del suministro de tóxico, hasta que se llega a la dosis en la que empieza a observarse efecto, que es equivalente a la dosis máxima a la que no se tiene efecto y se denomina PNEC (Dosis de efectos adversos no observados, siglas en inglés de “Predicted No-Effect Concentration”). Posteriormente, al ir aumentando la dosis se comienza a manifestar levemente el efecto (aumento gradual en la pendiente de la curva), punto conocido como LOAEL (siglas

inglesas “Lowest Observed Adverse Effects Level”), llegando a un valor máximo en la pendiente en el que la respuesta es directamente proporcional a la dosis (región de la curva en línea recta). Finalmente, a dosis mayores la pendiente comienza a decrecer hasta llegar a cero, punto en el cual el efecto es máximo ( $E_{max}$ ).

En la curva se pueden identificar la dosis o concentración en la que el efecto es del 50%, conocido como  $EC_{50}$ , junto con la pendiente que tiene la curva en dicho punto.

La aceptabilidad de los resultados debe cumplir:

- La mortalidad en el control no debe exceder del 10 %.



**Figura 2.22.** Representación dosis-respuesta del % de inhibición de *Vibrio fischeri* frente al logaritmo (%diluciones).

Otro parámetro indicativo del índice toxicológico que expresa en qué factor puede afectar la carga tóxica del efluente son las unidades de toxicidad (UT) que se calculan con la siguiente ecuación (Ec. 2.8):

$$UT = \text{Unidades de toxicidad} = \frac{100}{EC_{50}} \quad \text{Ec. 2.8}$$

En función del valor de toxicidad se clasifica el riesgo toxicológico según la Tabla 2.8.

**Tabla 2. 8.** Rangos de unidades de toxicidad.

<b>Carga tóxica despreciable</b>	<1,99
<b>Carga tóxica reducida</b>	2-2,99
<b>Carga tóxica moderada</b>	3-3,99
<b>Carga tóxica considerable</b>	4-4,999
<b>Carga tóxica elevada</b>	>5

### 2.7.1.2. Bioensayo con *Daphnia magna* 48 horas

#### Fundamento teórico

La especie de *Daphnia magna* se encuentra dentro del grupo de los cladóceros y representan uno de los organismos más utilizados en análisis de toxicidad. Diferentes características como, su amplia distribución geográfica, la facilidad de cultivo en laboratorio, reproducción partenogénica (lo cual asegura una uniformidad de respuesta) y el corto ciclo de vida con la producción de un alto número de crías, hace que este grupo sea uno de los más utilizados a nivel mundial. El análisis de toxicidad con *Daphnia magna* (Figura 2.23), permite determinar la letalidad potencial de sustancias tóxicas puras, aguas residuales domésticas e industriales, lixiviados, aguas superficiales o subterráneas y agua potable entre otros.



**Figura 2.23.** Vista general de *Daphnia magna*.

#### Procedimiento:

En este trabajo de investigación se han empleado “kits” comercialmente conocidos como Daphtoxkit F™ Magna. El kit contiene todos los materiales necesarios para llevar a cabo un bioensayo eficaz y simple de acuerdo con los métodos homologados por la OCDE (Test Guideline 202), ISO/6341 y CEE 84/449. Con él se puede valorar la ecotoxicidad de vertidos, residuos, lixiviados o sustancias químicas utilizando individuos juveniles de *Daphnia magna* desarrollados, en 3-4 días, a partir de huevos de

resistencia (efipias) uniformes, obtenidos después de tres generaciones partenogenéticas.

El “kit” contiene:

- Viales con los huevos en estado latente: seis tubos de 1 mL cubiertos con papel de aluminio que contienen los huevos del cladócero en estado latente. Se deben almacenar refrigerados a 5°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) hasta su uso.
- Soluciones salinas concentradas: para la preparación de la solución estándar, dos lotes de cuatro viales.
  - vial 1 :  $\text{NaHCO}_3$  (129,5 mg - disolver en 2 L = 67,75 mg/L)
  - vial 2 :  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (588 mg - disolver en 2 L = 294 mg/L)
  - vial 3 :  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (246,5 mg - disolver en 2 L = 123,25 mg/L)
  - vial 4 : KCl (11,5 mg - disolver en 2 L = 5,75 mg/L)
- Seis placas petri de 5cm de diámetro, para el crecimiento de los neonatos.
- Seis viales con Spirulina, para preparar la disolución de alimentación.
- Seis micro-pipetas de polietileno para transferir a los organismos.



**Figura 2.24.** Kit Daohtoxkit F<sup>TM</sup> Magna para la realización de bioensayos con *Daphnia magna*.

La preparación de la solución de agua estándar (también conocida como agua reconstituida) se realiza disolviendo, en un volumen de 2L de agua desmineralizada, los cuatro viales que contienen las sales concentradas, esta solución se debe mantener refrigerada ( $4 \pm 2^\circ\text{C}$ ) y pueden almacenarse durante un periodo no superior a dos semanas.

La obtención de los organismos tipo *Daphnia magna* se llevó a cabo a partir de la incubación (Figura 2.25) de los huevos en estado latente, los cuales fueron lavados con agua desmineralizada, para la eliminación de cualquier traza de la solución conservante, disponiendo cada uno de los viales en una placa Petri con aproximadamente 20 mL de solución estándar, previamente aireada durante 20 minutos. La incubación se llevó a cabo bajo iluminación continua (lámparas de 6000 lux) durante 72 horas manteniendo una temperatura de 21°C.



**Figura 2.25.** Incubación de los huevos latentes de *Daphnia magna* bajo iluminación continua y temperatura de 21°C.

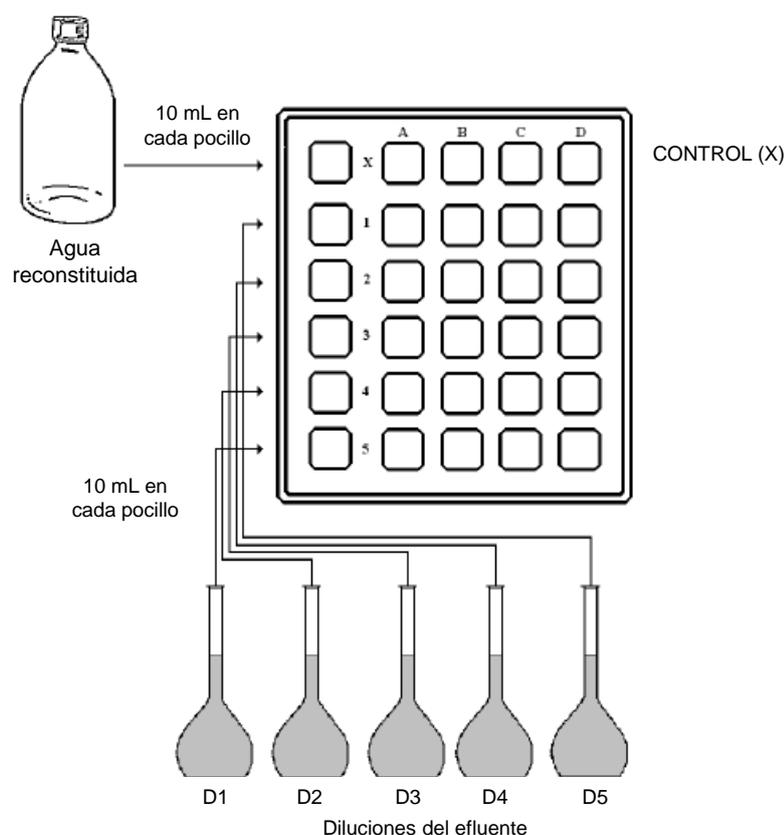
El tratamiento de las muestras, tales como, aguas superficiales, aguas subterráneas, efluentes municipales o industriales, así como lixiviados, se realiza aplicando una serie de diluciones. Las diluciones fueron preparadas en serie, siendo el 100% de la muestra, 50%, 25%, 12,5% y 6,25%. En 5 matraces aforados de 100mL y etiquetados de D1 hasta D5, donde D1 es el efluente no diluido y D5 la dilución mayor (véase Tabla 2.9). La secuencia es la siguiente:

- Se llena el matraz D1 hasta la marca con 100 mL con el efluente.
- Se ponen 50 mL del agua reconstituida en D2, D3, D4 y D5.
- Se transfieren 50 mL del matraz D1 al D2, se tapa y se agita.
- Se repite el paso 3 para las demás diluciones, es decir, del matraz D2 se transfieren 50 mL al D3, 50mL de D3 a D4 y 50mL de D4 a D5. Por último del matraz D5 se retiran 50mL.

**Tabla 2.9.** Serie de diluciones del efluente.

Matraz aforado	Concentración del efluente (%)
D1	100 (1/1)
D2	50 (1/2)
D3	25 (1/4)
D4	12,5 (1/8)
D5	6,25 (1/16)

Una vez que se tiene todo preparado se procede a llenar los pocillos como puede verse en a Figura 2.26.



**Figura 2.26.** Llenado de los pocillos del test con las diluciones.

Dos horas antes de transferir los neonatos incubados, se realiza una pre-alimentación con una suspensión de Spirulina. Esta absorción de alimento les proporciona una "reserva energética" para evitar la mortalidad por inanición (que podría sesgar los resultados de la prueba) durante las subsiguientes 48 h de exposición, en que los organismos no son alimentados. Transcurridas esas 2 horas se transfieren entre 10-14 neonatos por pocillo y se mantiene durante 48 horas en oscuridad y a una temperatura de 21°C. A las 24 y 48 horas se cuentan los organismos inmóviles, aquellos que no son

capaces de nadar después de una ligera agitación del líquido durante 15 segundos, se considerará inmóviles, aunque aún puedan mover sus antenas. Para todas las muestras ensayadas se realizaron dos réplicas.

### Análisis de resultados

Al igual que con los resultados de *Vibrio fischeri* (Apartado 2.7.1.1), se obtuvieron a partir del porcentaje de inmovilización los valores de EC<sub>50</sub> de forma gráfica mediante el método Probit, evaluando también las unidades de toxicidad de cada una de las muestras ensayadas.

## **2.7.2. Toxicidad crónica**

### **2.7.2.1. Bioensayo con *Daphnia magna* 21 días**

Lo normal para la evaluación de la toxicidad crónica con *Daphnia magna*, es disponer de cultivos de los organismos donde la población no exceda de 12 individuos por L, para mantener unas condiciones óptimas de crecimiento. Los organismos deben ser mantenidos en agua reconstituida, a una temperatura de  $21 \pm 2$  °C, un fotoperiodo aproximado de 16/8 horas luz/oscuridad y una intensidad lumínica de alrededor de 800 luxes. Se deben seguir una serie de recomendaciones para el buen mantenimiento recogidas en la Tabla 2.10.

Para la realización de esta prueba no se disponía de cultivos de *Daphnias* ni el material necesario para el mantenimiento de las peceras, por lo que el procedimiento a seguir fue el mismo que en el protocolo de la prueba de toxicidad aguda. Todo fue preparado por duplicado, y mantenidos los pocillos durante 21 días. En este caso, cada dos días se realizaban de nuevo las diluciones de las muestras y el agua reconstituida, comprobando dureza y oxígeno disuelto, y los organismos eran cambiados y alimentados con una dosis recomendada de  $3 \cdot 10^6$  células de *Spirulina* por *Daphnia*. El seguimiento realizado fue la contabilización de los organismos inmóviles y la puesta de crías.

### Análisis de resultados

En este caso a partir del porcentaje de inmovilización se evaluaron los valores de EC<sub>50</sub> obtenidos a los 21 días, de forma gráfica mediante el método Probit, además de la cuantificación del número de crías. Al final del ensayo se realizaron fotografías de las *Daphnias* para ver su desarrollo.

**Tabla 2.10.** Condiciones recomendadas para el mantenimiento de cultivos de *Daphnia magna* para realizar test de 21 días.

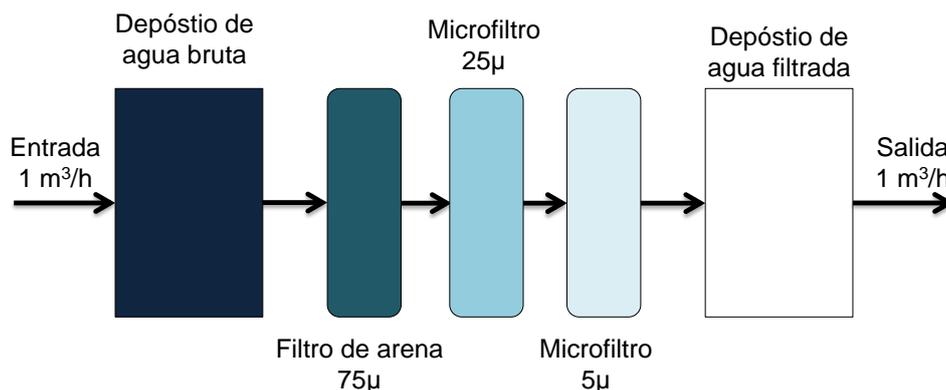
<b>Temperatura</b>	21±2°C
<b>Calidad de la luz</b>	Fluorescente, blanco-frío
<b>Intensidad lumínica</b>	800 lux en la superficie del líquido
<b>Fotoperiodo</b>	16 horas luz: 8 horas oscuridad
<b>Recipiente de mantenimiento</b>	Los cultivos se mantienen en recipientes de 2 L de vidrio transparente, y deben permanecer tapados
<b>Alimentación</b>	Cultivos puros de <i>Selenastrum capricornutum</i> u otras algas verdes unicelulares (en este caso se utilizó <i>Spirulina</i> )
<b>Suplemento alimenticio</b>	Los cultivos pueden suplementarse con soluciones de vitaminas y selenio
<b>Densidad de población</b>	No mayor de 12 individuos por litro
<b>Limpieza</b>	Diariamente se deben retirar las exubias (mudas) y los restos que se encuentren en el fondo. Cada viernes se debe cambiar el agua de los acuarios que deben lavarse con una esponja varias veces con agua desmineralizada. No se debe emplear jabón u otros detergentes
<b>Recolección de neonatos</b>	Diariamente se retiran los neonatos con una pipeta Pasteur de plástico con un abertura lo suficientemente ancha para no ocasionar daños a los neonatos

### 3. Descripción de las plantas piloto

#### 3.1. Planta de pre-tratamiento de efluente de EDAR

Para el tratamiento del efluente de EDAR (Figura 2.28), antes de pasar al sistema de membranas de nanofiltración es necesario realizar un pre-tratamiento de filtración/floculación. Esta planta está diseñada para el tratamiento de 1 m<sup>3</sup>/h de agua bruta. Consta de dos bombas que pueden operar en modo manual o automático. Las bombas proporcionan un caudal de 1 m<sup>3</sup>/h, potencia de 0,66 kW, 2.900 r.p.m y una frecuencia de 50 Hz (ESPA código 97522). El efluente de EDAR se almacena en un depósito de 1 m<sup>3</sup> de capacidad, equipado con un control automático que parará la bomba cuando haya un nivel bajo de agua activando una alarma cuando haya un sobre nivel de líquido, siempre que estemos operando en modo automático.

El agua pasa por un filtro sílex modelo SETA 16x44, marca PEVASA (75 µm), por dos microfiltros de cartucho AMETEK (25 y 5 µm) y finalmente se almacena en un segundo depósito de 1 m<sup>3</sup> (Figura 2.27). El filtro sílex tiene un dispositivo de operación y lavado automáticos, así como un regulador de caudal y manómetros para la lectura de la presión.



**Figura 27.** Esquema simplificado del sistema de pre-tratamiento mediante filtros.

Además consta de cuatro manómetros marca WIKA (modelo 232.50) con un rango de 0-6 bares, dispuestos uno a la entrada del filtro sílex, y otro a la salida que marcan cuando hay que realizar la limpieza del mismo. Cuando la diferencia de presión se encuentre entre 0,6-0,7 bares indica que el filtro está atascándose. Se dispone de otro manómetro a la salida del filtro de 25 micras y otro a la salida del de 5 micras. De igual forma cuando la diferencia entre estas presiones supere 0,7 bares hay que cambiar los filtros.



**Figura 28.** Planta piloto de filtración/floculación para el tratamiento de efluentes de EDAR o industriales previo al sistema de membranas.

### 3.2. Planta piloto de membranas

El sistema de membranas disponible en la PSA, es una planta compacta que consta de dos membranas en espiral de nanofiltración de FILMTEC modelo NF90, 2540. Estas membranas proporcionan una alta productividad, con una alta retención de sales, nitratos, hierro y compuestos orgánicos tales como pesticidas, herbicidas y precursores de trihalometanos (THM), así como micro-contaminantes en general dependiendo de las

propiedades físico-químicas tanto de los compuestos como del solvente, como se verá más adelante. Una baja diferencia de presión (fuerza impulsora) permite la eliminación de estos compuestos orgánicos con presiones de operación relativamente bajas.

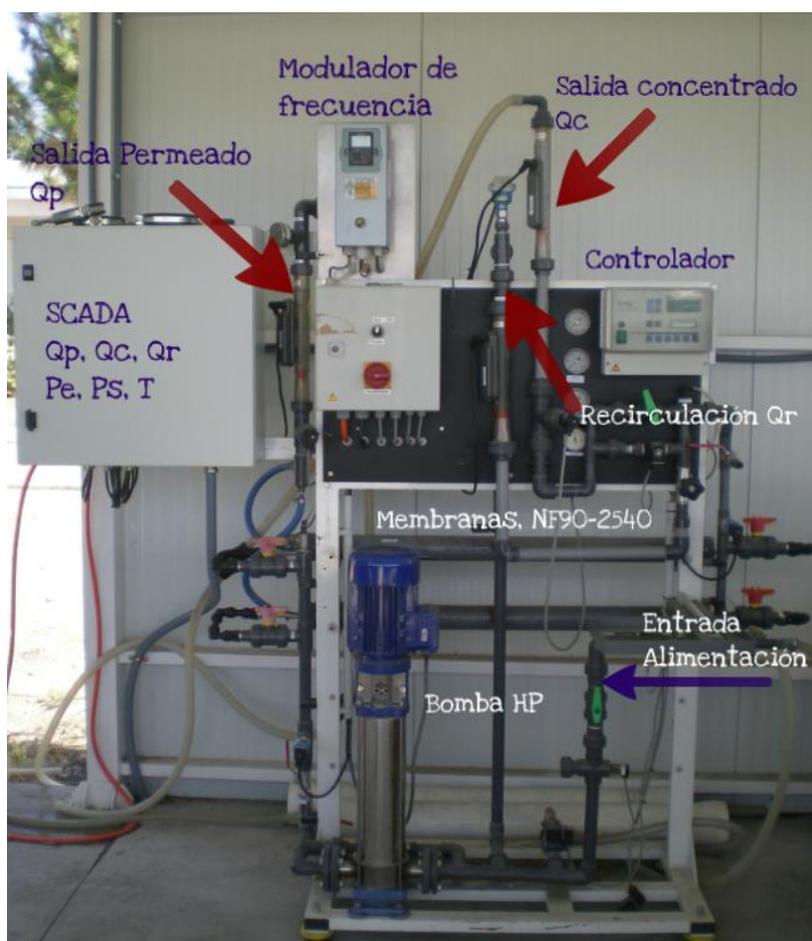
Las membranas están colocadas y operan de forma paralela (véase Figura 2.29). A la entrada se conecta un tanque de alimentación de 250 ó 1.000 L de capacidad, en función del factor de concentración que se use (véase Apartado 4.1). El sistema opera a una presión máxima de 5 bares a la entrada. La presión es generada por una bomba centrífuga (Typ CR 3-25, 2,2 kW, 2m<sup>3</sup>/h - 17 bar) equipada con un modulador de frecuencia (marca VACON). Para compensar la presión que ejerce la bomba, a la entrada de las membranas se dispone de una línea de recirculación interna de máximo 2 m<sup>3</sup>/h, con la cual se puede regular la presión tras-membrana con la que se quiere trabajar. Para la medida de los caudales de concentrado, permeado y de recirculación la planta dispone de 3 rotámetros (Stübbe®, DFM 350). También dispone de dos sensores de conductividad a la salida del concentrado y del permeado, además de un sensor de temperatura conectado a la recirculación. A la entrada y salida de las membranas, así como en la salida del permeado están instalados en el panel central, manómetros modelo MEGA (0-10 bares).

Todos los sensores (presión, conductividad y temperatura), la instrumentación de medida de caudales y la bomba centrífuga está conectados a un controlador modelo OS3050/OS3051. A partir de este controlador se pone en marcha la planta en modo “producción” ya sea en manual o en automático. Dispone de diferentes funciones del funcionamiento típico de un sistema de membranas cuando se opera en modo automático, como son, modo lavado, modo mantenimiento, modo espera, etc, los cuales no se describen porque no se han utilizado al no operar de forma convencional. Los diferentes modos se utilizan cuando la planta es operada en continuo y no de forma discontinua, como se ha utilizado en la experimentación de esta Tesis. Las condiciones de operación máximas se muestran en la Tabla 2.11

Además, para el seguimiento del proceso y obtención de los datos de los parámetros principales de operación se instaló un sistema de adquisición de datos (SCADA), desarrollado por el departamento de instrumentación de la PSA.

**Tabla 2.11.** Condiciones máximas de trabajo de la planta piloto de membranas.

<b>Tipo de membrana</b>	Poliamida de capa fina
<b>Temperatura máxima (°C)</b>	45
<b>Presión máxima (bar)</b>	35
<b>Caudal máximo de alimentación (m<sup>3</sup>/h)</b>	1,4
<b>Rango de pH, condiciones de operación</b>	2-11
<b>Rango de pH, limpiezas cortas (30min)</b>	1-12
<b>Índice máximo de SDI</b>	5
<b>Tolerancia al cloro libre</b>	< 0,1 mg /L



**Figura 2.29.** Sistema de membranas de nanofiltración.

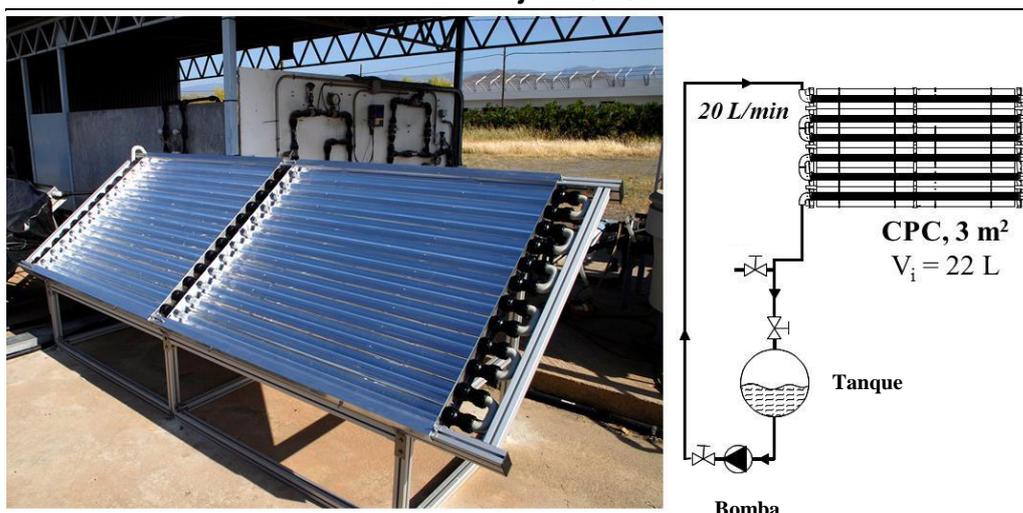
### 3.3. Planta piloto solar: Captador Parabólico Compuesto (CPC)

Los experimentos de degradación de micro-contaminantes mediante fotocatalisis homogénea a escala planta piloto, se realizaron con radiación solar natural en un fotorreactor CPC (captador parabólico compuesto) ubicado en la Plataforma Solar de Almería (PSA, latitud 37°N, longitud 2.4 W). Este fotorreactor está formado por dos módulos de CPC cuyo reflector está fabricado con aluminio altamente anodizado. Cada

uno de los módulos está montado sobre un marco de aluminio y consta de 12 tubos. La estructura global se encuentra inclinada con un ángulo igual a la latitud local del emplazamiento (37°). Los dos módulos están conectados en serie y el fluido de trabajo circula directamente de uno a otro hasta un tanque de recirculación esférico de vidrio borosilicatado de 10 L de capacidad (véase Figura 2.30), además el tanque dispone de una tapa de cristal que permite introducir algunos elementos durante un ensayo tales como reactivos, gas (aire, oxígeno, gas inerte, etc.), electrodos de pH o de oxígeno disuelto. Una bomba centrífuga (PAN WORLD, Modelo: NH-100 PX, 100 W) devuelve el fluido a los captadores a un caudal constante de 20 L/min, siguiendo un modo de operación discontinuo. De este modo, el flujo, en régimen turbulento, se establece en un circuito formado por tubos de vidrio irradiados y tubos opacos de polietileno de alta densidad (HDPE). Por otro lado, en la tubería de entrada al tanque de recirculación se encuentra insertado un termopar en línea (PT-100, Philips, Digital-280), que indica la temperatura en cada instante en el interior del fotorreactor (Figura 2.30). Las características y dimensiones del mismo se resumen en la Tabla 2.12

**Tabla 2.12.** Características del fotorreactor para aplicaciones de fotocatalisis solar homogénea.

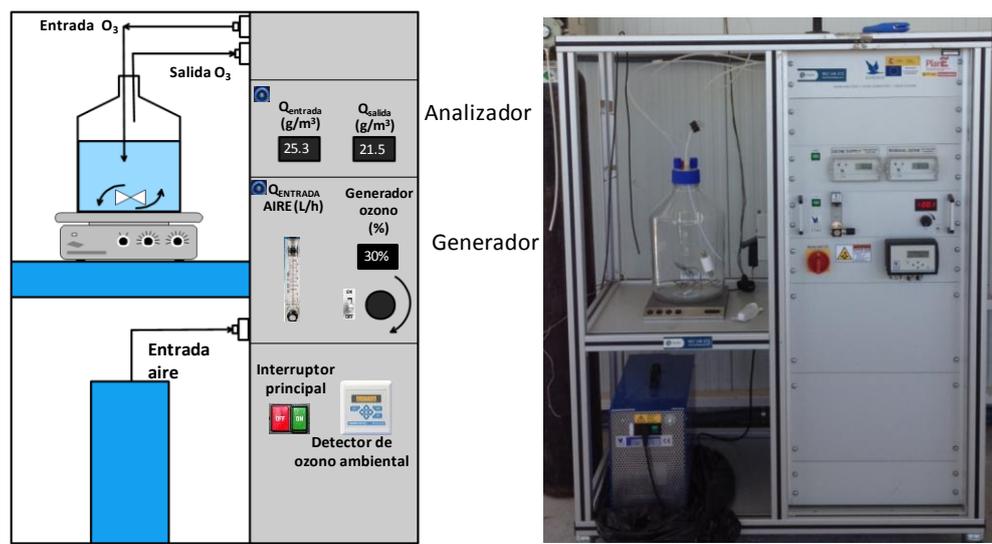
<b>Número total de tubos</b>	24
<b>Longitud total de cada tubo</b>	1502 mm
<b>Diámetro exterior de cada tubo</b>	32 mm
<b>Espesor de pared de cada tubo</b>	1,4 mm
<b>Transmisividad de cada tubo</b>	$0,900 \leq T \leq 0,915$ ( $\lambda \geq 350$ nm)
<b>Reflectividad media (300-390 nm)</b>	0,895
<b>Área total irradiada en el reactor</b>	3,02 m <sup>2</sup>
<b>Volumen total</b>	35 L
<b>Volumen total irradiado en cada reactor</b>	22 L
<b>Caudal fijo</b>	20 L /min



**Figura 2.30.** Fotografía del fotorreactor CPC instalado en la PSA.

### 3.4. Ozonizador

La planta piloto de ozonización (véase Figura 2.31), empleada para los ensayos consta de un generador de oxígeno SEP 100 de ANSEROS, a partir del aire ambiental. El oxígeno es separado de los otros componentes del aire por tamices moleculares. El oxígeno entra al generador de ozono (COM-AD de ANSEROS) que tiene lugar en los tubos de descarga de alto voltaje (genera un voltaje de 20 kV mediante una frecuencia de 600 Hz). Cortos pulsos de alto voltaje producen descargas de gas ( $O_2$  en  $O_3$ ). El enfriamiento se lleva a cabo por ventiladores mediante un caudal de aire controlado.



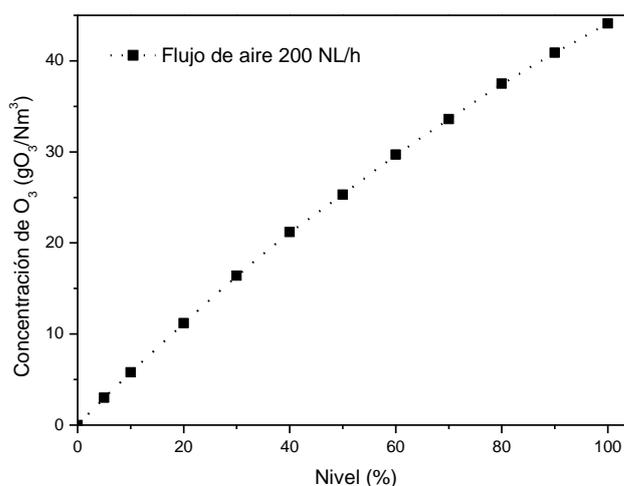
**Figura 2.31.** Esquema y fotografía de la planta-piloto de ozonización instalada en la PSA.

La entrada de aire al generador de ozono es regulada mediante un caudalímetro y el generador de ozono se conecta o desconecta a partir de un interruptor mientras que la entrada es regulada con un controlador (en %). La generación de ozono es cuantificada mediante un detector de ozono a la entrada y otro a la salida (ozone monitor GM-OEM, de ANSEROS, rango de medida 0,0001 – 199,9  $gO_3/Nm^3$ ). Para un flujo máximo de aire a la entrada de 200 NL /h la concentración máxima que se puede generar de ozono es de 44,1  $g/Nm^3$ , lo que equivale a una capacidad de producción de 8,8 g /h. La entrada de ozono al sistema se conecta a una botella de vidrio pyrex de 10 L de capacidad máxima y la salida del ozono residual del detector de salida se dirige a un destructor térmico de ozono (300°C) de TRAILIGAZ. Las conexiones y válvulas están fabricadas en polipropileno, para flujo de agua y en PTFE, para la circulación de ozono. El ozono gas, entra en contacto con el líquido a través de un difusor poroso que se encuentra en la base del reactor. En la Figura 2.31 se muestra una imagen de esta planta piloto.

Además el equipo dispone de un detector de ozono ambiental, ANSEROS modelo SEN6060-S, para la vigilancia continua de concentraciones peligrosas de gas para el operador, conectado a una alarma. Los valores de concentración y capacidad en función del tanto por ciento asignados en el generador de ozono se muestran a continuación (Tabla 2.13 y Figura 2.32).

**Tabla 2.13.** Condiciones y cuantificación de la concentración de ozono dependiendo del nivel del generador de ozono.

<b>Detector Ozono gas</b>		
<b>Tipo COM-AD-02</b>		
<b>Temperatura (°C) 20</b>		
<b>Flujo de aire (NL/h) 200</b>		
<b>Generador de ozono</b>		
<b>Nivel</b>	<b>Concentración</b>	<b>Capacidad</b>
<b>%</b>	<b>gO<sub>3</sub>/Nm<sup>3</sup></b>	<b>gO<sub>3</sub>/h</b>
0	0,0	0,00
5	3,0	0,60
10	5,8	1,16
20	11,2	2,24
30	16,4	3,28
40	21,2	4,24
50	25,3	5,06
60	29,7	5,94
70	33,6	6,72
80	37,5	7,5
90	40,9	8,18
100	44,1	8,82



**Figura 2.32.** Concentración de ozono en función del nivel en % seleccionado en el generador de ozono para un caudal máximo de aire de entrada de 200 NL/h.

#### **4. Protocolos experimentales**

Toda la experimentación se ha realizado en agua natural y en efluente real de EDAR, a diferentes concentraciones iniciales de la mezcla de cinco micro-contaminantes seleccionada y evaluada mediante UPLC/UV hasta llegar a monitorear y cuantificar concentraciones reales mediante espectrometría de masas (LC/MS/MS). Cuando la experimentación se focalizaba en el tratamiento de los concentrados de NF (para diferentes factores de concentración), siempre se realizaron experimentos equivalentes al tratamiento del efluente sin concentrar para la comparación final de ambas situaciones.

##### **4.1. Puesta en marcha, preparación de los concentrados y limpiezas del sistema de membranas**

###### Puesta en marcha y mantenimiento

Para la adecuada puesta en marcha del sistema de membranas para el tratamiento del agua es esencial preparar y acondicionar de forma correcta las membranas para poder trabajar con ellas en sus condiciones óptimas y así evitar daños en las membranas debido a la sobrealimentación o choque hidráulico. Siguiendo la secuencia adecuada de puesta en marcha también se asegura que los parámetros de funcionamiento del sistema se ajustan a las especificaciones de diseño, a fin de que la calidad del agua producida alcance la calidad esperada.

Por ello, lo primero fue desarrollar, por parte del departamento de instrumentación de la PSA un sistema SCADA, donde se recogieron los principales parámetros de operación del sistema, como son: las presiones de entrada y salida de las membranas, temperatura del sistema, caudal del concentrado, caudal del permeado y caudal de recirculación. Se realizaron unos cambios en el controlador para poder operar de forma discontinua (se desconectaron diferentes controladores, como controles de nivel, etc) y para poder trabajar de forma manual. Se programó un retraso en el encendido de la bomba de 10 segundos, seleccionando un incremento de la presión de forma gradual al ponerse en marcha (para evitar sobrepresiones en el sistema). La presión de alimentación se debe aumentar gradualmente en un marco de 30-60 segundos de tiempo y la velocidad de flujo transversal se debe aumentar gradualmente en 15-20 segundos. Se calibraron todas las sondas e instrumentación según especificaciones del fabricante (parámetros no mostrados).

Se calculó el volumen total de la planta cargada (membranas, conexiones y bomba) sin tener en cuenta el tanque de alimentación. El volumen total se determinó en 19L, este

dato es importante a la hora de realizar los concentrados con adición de micro-contaminantes, para así saber qué cantidad total de micro-contaminantes es necesaria añadir al volumen total del sistema para alcanzar la concentración deseada (15 ó 100 µg/L de cada uno).

Se pusieron las membranas en las carcasas y se procedió al acondicionamiento de las mismas. La primera vez que se opera es necesario pasarle agua desmineralizada a un bajo caudal durante 24 horas. Una vez realizada la humectación inicial, para el buen estado de la conservación de las membranas es necesario que sean mantenidas húmedas, y en paradas prolongadas, para evitar el crecimiento biológico deben mantenerse sumergidas en una solución conservante. Para el tipo de membranas con las que se ha trabajado se ha utilizado el biocida OSMOCIDE NX-18, de la empresa SERVYECO, realizado a base de isotiazolonas, el cual fue usado en concentraciones dependientes del tiempo de parada (véase Tabla 2.14).

**Tabla 2.14.** Concentración de biocida para el mantenimiento de las membranas dependiendo del tiempo de parada.

<b>Período</b>	<b>Concentración del biocida</b>
<2 días	0,018 % (180mg/L)
2-7 días	0,036 % (360mg/L)
1-4 semanas	0,054 % (540mg/L)
1-6 meses	0,090 % (900mg/L)
> 6 meses	Drenar y rellenar

De igual forma, se realizaron limpiezas tanto químicas como básicas de las membranas en función de la matriz utilizada, de la pérdida de productividad de permeado y aumento de presión. Cuando se utilizó agua natural las limpiezas fueron necesarias cada mes y cuando se trabajó con efluente real de EDAR se realizaron cada semana.

Para realizar las limpiezas se siguió el siguiente protocolo. Se disponen las salidas de permeado y concentrado en recirculación con el tanque de alimentación (modo recirculación total). El primer paso es la limpieza ácida con ácido clorhídrico 0,08M con agua desmineralizada, pH 1,5. El segundo paso es la limpieza básica para la que se preparaba una mezcla de hidróxido de sodio (NaOH) a una concentración de 0,015M con Lauril dodecil sulfato sódico (Na-DSS) a 250 mg/L, pH 12. Se dejaban recirculando durante 30 minutos a un caudal de 20 L/h. El objetivo de cada una de las etapas de

lavado fue la eliminación de la precipitación de las sales inorgánicas en la superficie de las membranas (scaling) y el crecimiento microbiano (biofouling), respectivamente.

### Preparación de los concentrados

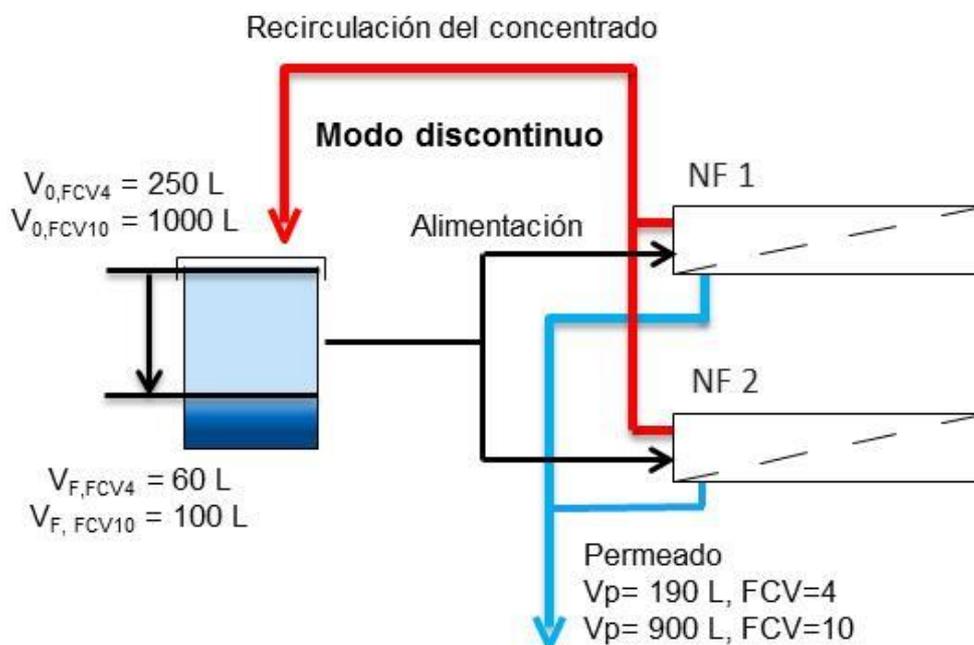
La preparación del concentrado se realizó en modo discontinuo, es decir, el rechazo de la membrana era retornado al tanque de alimentación y el permeado era desechado (Figura 2.33). Este modo de operación implica que la concentración de alimentación y el volumen de tratamiento varíen continuamente durante la preparación de concentrados. En la Figura 2.33 se puede ver un esquema simplificado del modo de operación.

Se define el factor de concentración volumétrico, FCV, como la relación entre el volumen inicial ( $V_0$ ) de matriz acuosa que se quiere concentrar y el volumen final ( $V_F$ ) (Ec. 2.9) y el factor de concentración másica, FCM, que será igual a la concentración en el concentrado dividido entre la concentración inicial en el efluente sin concentrar (Ec. 2.10). FCM se refiere a las diferentes relaciones entre  $V_0$  y  $V_F$ , siendo FCM1 el correspondiente al efluente inicial sin concentrar.

$$FCV = \frac{V_0}{V_F} \quad \text{Ec. 2.09}$$

$$FCM = \frac{C_{0,FCVX}}{C_{0,FCV1}} \quad \text{Ec. 2.10}$$

Conviene limpiar las membranas con agua desmineralizada durante 15 minutos y desecharla. A continuación, se llena el tanque de alimentación con la matriz acuosa de trabajo (agua natural o efluente de EDAR) y se opera la planta durante 20-30 minutos, desechando el permeado inicial hasta que el sistema alcance unas condiciones estables. Con la planta de NF cargada y el tanque lleno se adiciona la mezcla seleccionada de micro-contaminantes (CBM, FMQ, IBP, OFX y SFM) y se deja en modo recirculación total durante 30 minutos para que se homogeneice el sistema. Una vez transcurrido el tiempo de homogeneización se empieza a concentrar, recirculando la corriente de concentrado al tanque de alimentación y desechando el permeado.



**Figura 2.33.** Esquema simplificado del modo de operación del sistema de membranas.

Durante las distintas series experimentales se trabajó con dos factores de concentración volumétrica (FCV), es decir, se seleccionaba un volumen inicial de 250L hasta alcanzar un volumen final de 60 L (FCV 4), o, de la misma forma, se seleccionaba un volumen inicial de 1.000 L hasta alcanzar un volumen final de 100 L (FCV de 10).

Las condiciones de operación siempre fueron las mismas, es decir, se fija un caudal de entrada a las membranas de 100 L/h con una presión a la entrada de 3 bares. Los caudales de permeado y concentrado se mantuvieron a 50 L/h y la presión transmembrana siempre por debajo de 5 bar, la cual se regula aumentando o disminuyendo el caudal de la recirculación interna (la planta dispone de una línea de recirculación interna para compensar la presión de entrada a las membranas). Hay que destacar que al retornar el rechazo al tanque de alimentación, la entrada a las membranas va aumentando su concentración en sales y otros compuestos, por lo tanto la disminución del caudal de permeado era bastante apreciable debido al ensuciamiento. Por ello, durante el proceso se iba aumentando la frecuencia de la bomba hasta alcanzar los caudales seleccionados de trabajo sin superar una presión de entrada de 5 bares.

Durante todo el proceso se tomaban muestras cada hora de las tres corrientes de la planta de NF: permeado, alimentación (salida del tanque a la entrada de las membranas) y concentrado (retorno al tanque). La preparación del concentrado FCV4

duraba aproximadamente 4 horas y la del concentrado FCV 10 duraba alrededor de 18 horas.

#### **4.2. Experimentos de foto-Fenton solar**

En todos los ensayos cuyo objetivo era evaluar la velocidad de reacción se siguió el procedimiento experimental descrito a continuación.

1. El agua sin concentrar o el concentrado preparado mediante NF se transfiere al reactor CPC.
2. Se eliminan los carbonatos presentes mediante la adición de ácido sulfúrico y agitación sin modificar de forma significativa el pH del agua.
3. Con el reactor CPC cubierto, y para FCV1 se adiciona la mezcla de micro-contaminantes seleccionados. Se mantiene en recirculación durante 10 minutos para asegurar la homogeneización del sistema. Siempre se toma muestra inicial para comprobar que la concentración inicial adicionada es correcta. Para el tratamiento de los concentrados (FCV4 o FCV10) también se homogeniza durante 10 minutos pero sin adición de contaminantes, que ya procedían de la NF.
4. Se adiciona el hierro en la concentración inicial seleccionada. Se deja homogeneizar 10 minutos y se toma una muestra. Destacar que el hierro utilizado en los experimentos fue siempre Fe(II), salvo en los experimentos dónde se utilizaron sustancias complejantes del Fe.
5. Se adiciona la concentración de peróxido de hidrógeno inicial. Se homogeniza el sistema durante otros 10 minutos y se toma muestra. Esta muestra es guardada hasta el final del experimento en oscuridad y medida de nuevo al final, para seguir la evolución de la reacción de Fenton.
6. Se destapa el reactor y empieza el proceso de foto-Fenton.

En todos los experimentos se tomaron muestras cada 5 minutos durante la primera media hora, cada 15 minutos hasta la primera hora y cada 30 minutos hasta dar por finalizado el tratamiento. El volumen de muestreo fue de 60 mL. Para los experimentos en los que era necesario concentrar la muestra mediante SPE para cuantificarla (UPLC/UV o LC/MS/MS) se tomaban 250 mL.

#### 4.3. Experimentos por dosis de peróxido de hidrógeno

Durante la primera fase se realizaron pruebas para cuantificar la concentración mínima necesaria de peróxido de hidrógeno, por lo que el protocolo en este caso se modificó ligeramente. En oscuridad se adicionaban los contaminantes y el hierro, posteriormente se destapa el reactor y se adicionaba la primera dosis de peróxido de hidrógeno (dosis de 3 mg/L). Se esperaba a que el peróxido de hidrógeno se agotara, se tomaba muestra y se adicionaba otra dosis. Así sucesivamente hasta conseguir el efecto deseado y sin tener en cuenta en este caso el tiempo transcurrido. Este tipo de experimentos no permite calcular velocidades de reacción, sino las dosis necesarias de peróxido de hidrógeno para conseguir un nivel de degradación de los micro-contaminantes determinando.

#### 4.4. Experimentos por dosis de hierro

En este caso la adición se empezaba con una dosis de hierro inicial y durante la primera hora de tratamiento se iban adicionando dosis pequeñas (habitualmente de 0,02 mM). El resto de protocolo es el mismo que el descrito en el Apartado 4.2.

#### 4.5. Experimentos con agentes complejantes del hierro

Para aquellos experimentos en los cuales se ha utilizado un agente complejante del hierro, el hierro era adicionado en su forma Fe(III). Los agentes complejantes seleccionados para este estudio han sido citrato y EDDS, los cuales forman un complejo estable del hierro en un rango de pH entre 3 y 9. El complejo se formaba previamente en el laboratorio siguiendo el siguiente protocolo:

##### Preparación del complejo Fe(III):EDDS en proporción 1:2, ejemplo:

- Aproximadamente 40 mL de agua desmineralizada a pH = 3.
- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  75%;  $\text{PM}=399,699 \text{ g/mol}$  ;  $\text{PM}_{\text{Fe}}=55,845 \text{ g/mol}$
- EDDS 35% en agua p/v;  $\text{PM}_{\text{EDDS}}=358,19 \text{ g/mol}$

Se prepara el complejo con una concentración de 0,1 mM de Fe(III) y 0,2mM de EDDS para realizar los experimentos en un volumen total de 35 L. Las cantidades de hierro y EDDS necesarias para el reactor de 35L se muestran en la Tabla 2.15, así como el COD aportado por el agente complejante.

**Tabla 2.15.** Cantidades necesarias de Fe(III) y EDDS para la formación del complejo en proporción 1:2, así como el COD aportado por el EDDS.

Masa de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 75% necesaria para una concentración de 0,1 mM Fe(III)	932,6 mg
Volumen de EDDS necesario para una concentración de 0,2 mM	7,2 mL
COD aportado por el EDDS	24 mg/L

1. El complejo se prepara justo en el momento en el que se vaya a utilizar.
2. Se disuelve el hierro en agua desmineralizada a pH ácido.
3. Se adiciona el EDDS en oscuridad al agua a pH 3 y se deja homogeneizar durante 5-10 minutos. La solución se tornaba de color amarillo intenso, indicativo de la correcta formación del complejo. En el caso de que el hierro no estuviera bien disuelto y no se terminara de formar el complejo, la solución se tornaba de color marrón anaranjado

El protocolo es el mismo que en el Apartado 4.2, sólo que la secuencia en oscuridad cambia, debido a que en primer lugar es adicionado el peróxido de hidrógeno y después el complejo antes de destapar el reactor. Con esto se pretendía que el complejo estuviera en la planta el tiempo mínimo imprescindible en oscuridad, iluminándose cuanto antes.

#### 4.6. Ozonización

Antes de poner en marcha los ensayos en la planta de ozonización es preciso asegurarse de que el sistema está completamente seco, para ello se hace pasar una corriente de aire a 100 NL/h durante 1 hora. Transcurrido este tiempo, se puede proceder al encendido del destructor de ozono, el cual debe alcanzar unos 300°C. A continuación se deben poner en marcha los analizadores de ozono, y, por último, el generador de ozono. Para las distintas series experimentales desarrolladas en esta tesis doctoral, el flujo de aire de entrada se fijó en 100 NL/h mientras que el generador de ozono siempre se mantuvo al 30%, asegurando un suministro constante de  $\text{O}_3$  de 2,4 g/h de entrada en el reactor.

Los tratamientos con ozono se llevaron a cabo en presencia y ausencia de carbonatos en la matriz de agua. Para los experimentos realizados sin eliminar los carbonatos, el pH inicial no fue modificado, es decir, se utilizó el correspondiente al final del proceso de concentración mediante NF (pH entre 8-8,5) y, para los experimentos realizados sin

carbonatos, el pH se ajustó con NaOH 2N, tras la eliminación de los mismos también a 8-8,5.

En relación al tratamiento en sí, el ozonizador se llena con 10 L y se mantuvo en agitación (1.000 r.p.m) durante 10 minutos para lograr una perfecta homogenización. Se adicionan los contaminantes en el caso de ser necesario, se espera 10 minutos y se toma una muestra antes de activar la generación de ozono. El analizador de ozono, conectado tanto a la corriente de entrada como a la de salida del reactor, permitió calcular el ozono consumido haciendo un balance entre el ozono a la entrada y a la salida (Ecuación 2.11). Además, una vez que la concentración de ozono gas a la salida comienza a aumentar hasta llegar a valores iguales o muy cercanos al de entrada, el experimento se da por finalizado ya que es indicativo de que no hay consumo de ozono.

$$O_{3\text{cons},n} \left( \frac{\text{g}}{\text{L}} \right) = O_{3\text{cons},n-1} + \frac{Q_a \cdot (C_{O_3,e,n} - C_{O_3,s,n}) \cdot (t_n - t_{n-1})}{V_r} \quad \text{Ec. 2.11}$$

Donde  $O_{3\text{cons},n}$  es la concentración de ozono consumido en el instante n,  $O_{3\text{cons},n-1}$  concentración de ozono consumido en el instante n-1,  $Q_a$  el caudal de aire a la entrada del sistema,  $C_{O_3,e,n}$  concentración de ozono gas a la entrada,  $C_{O_3,s,n}$  concentración de ozono gas a la salida,  $V_r$  es el volumen de reacción y  $t_n$  es el tiempo de muestreo.

Durante los ensayos, se toman muestras cada 2 minutos durante los primeros 10 minutos, posteriormente cada 5 minutos hasta completar la primera media hora y finalmente cada 15 minutos hasta completar el ensayo. Inmediatamente después de tomar la muestra, se burbujeaba un pequeño flujo de gas inerte ( $N_2$ ) dentro de la misma para arrastrar el ozono residual y así parar la reacción de forma definitiva y poder medir los parámetros de degradación con total fiabilidad.

#### 4.7. Autopsia de la membrana

Durante la tesis se utilizaron seis membranas, dos para la experimentación en agua natural, dos para la parte desarrollada con efluente de EDAR enriquecido con los cinco micro-contaminantes y otras dos para la parte donde se trabajó con el efluente de EDAR sin enriquecer.

Los principales objetivos de la autopsia fueron:

- Evaluar el ensuciamiento superficial

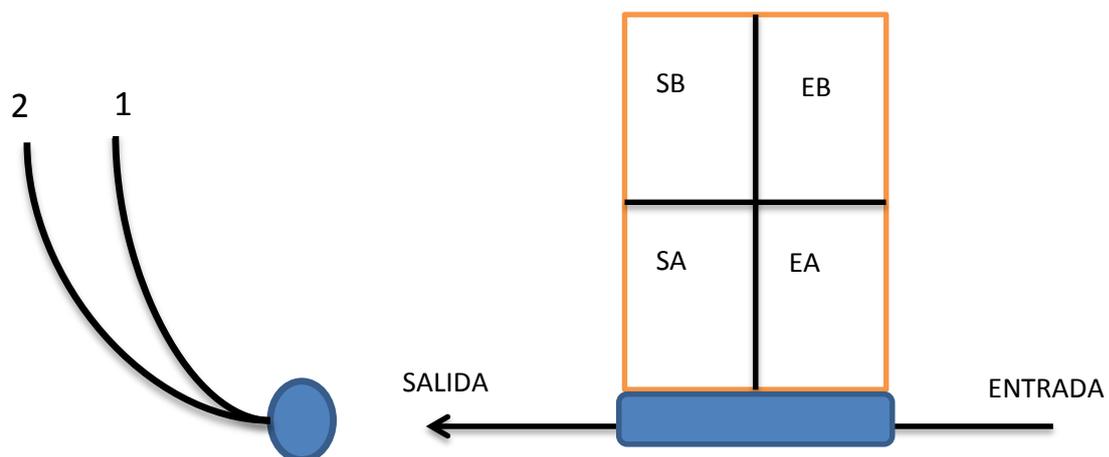
- Evaluar el ensuciamiento debido a la adsorción, principalmente de sales inorgánicas (conocido como “scaling”).
- Evaluar el ensuciamiento debido a micro-organismos (conocido como “biofouling”).
- Determinación de la eficiencia de las limpiezas del sistema.

### Procedimiento

En primer lugar, después de dejar secar completamente la membrana durante un periodo de 24h en oscuridad, se cortan los dos extremos de la membrana para poder desenrollarla. Se desenrolla y se divide por secciones, teniendo en cuenta la entrada y la salida del flujo. Normalmente, este tipo de membranas constan de dos capas enrolladas, como puede verse en la Figura 2.34 denotadas como capa 1 y capa 2 y cada una consta de un canal de alimentación, la membrana y el canal de permeado.

Para la evaluación de la membrana, esta se divide en dos secciones que corresponden respectivamente a la entrada (E) y la salida (S) y cada sección se dividió en otras dos partes, los lados internos (A) y externos (B) de acuerdo con la dirección de envoltura de la membrana. En la Figura 2.34 se muestra un esquema con la nomenclatura utilizada y las secciones que se tuvieron en cuenta para el estudio.

Tras seleccionar diferentes porciones de cada una de las partes de la membrana descritas anteriormente (5x5 cm), se procedió a su lavado siguiendo el mismo protocolo utilizado para la limpieza de la planta al finalizar los distintos ensayos, primero con agua desmineralizada y, posteriormente, con una solución ácida de HCl (0,08M). Así, se dejaban las distintas secciones durante 30 minutos (el mismo tiempo de contacto que en la planta piloto) en agitación suave (orbital a 50 r.p.m). Finalmente, ambas soluciones de lavado eran filtradas e inyectadas en un cromatógrafo iónico mientras que las membranas se dejaban secar a temperatura ambiente en una placa de Petri durante 24h para ser analizadas en un microscopio electrónico de barrido (SEM).



**Figura 2.34.** Nomenclatura de las partes seleccionadas para realizar la autopsia a la membrana.

## **Capítulo III: Resultados y Discusión**

---



## Capítulo III: Resultados y Discusión

---

Normalmente la concentración de micro-contaminantes y contaminantes emergentes presentes en efluentes de EDAR es muy baja [Daughton, 2009, Martínez Bueno, 2012, Agüera, 2013] y cambiante de un efluente a otro. La suma de todos los micro-contaminantes que se pueden llegar a detectar en un efluente municipal varía entre los 20 y 300  $\mu\text{g/L}$  [Collado, 2014; Klavarioti, 2009; Kosma, 2014; Athanasios, 2013; Martínez-Bueno, 2012]. Para el desarrollo de esta tesis doctoral, se seleccionaron cinco fármacos como micro-contaminantes modelo (véase Apartado 2.2, Capítulo II) y se decidió trabajar inicialmente con una concentración de 100  $\mu\text{g/L}$  de cada uno, siendo la suma total 500  $\mu\text{g/L}$ . Esta concentración se aleja ligeramente de las concentraciones a las que nos podemos encontrar cada uno de estos micro-contaminantes en un efluente real, pero puede ser considerada suficiente para simular la suma de concentraciones de todos los micro-contaminantes y al mismo tiempo es lo suficientemente alta para poder seguir la degradación de los contaminantes mediante UPLC-UV y, por tanto, evaluar muchos de los protocolos desarrollados en esta tesis de manera sencilla. Posteriormente, y una vez evaluados estos protocolos y fijadas las condiciones de operación se decidió trabajar con una concentración de la suma de los cinco contaminantes más cercana a la realidad, seleccionando para ello una concentración inicial de cada uno de 15  $\mu\text{g/L}$ , complicando a su vez los procedimientos analíticos. En el mismo sentido, y también con el objetivo de hacer más sencillos los primeros estudios, como los efluentes reales de EDAR son cambiantes tanto en relación a los contaminantes presentes como en la composición de la matriz acuosa, se decidió empezar los trabajos con agua natural de pozo de la PSA.

El capítulo de Resultados y Discusión se ha dividido en seis secciones, donde se describen los distintos procesos utilizados (separando la parte de foto-Fenton por matrices acuosas), un apartado donde se evalúan los resultados de toxicidad tanto aguda como crónica, realizados a las muestras más representativas y un último apartado donde se muestra un análisis de costes global para determinar si es viable la combinación de tecnologías como aplicación en la eliminación de micro-contaminantes presentes en efluentes de EDAR. Toda la Tesis ha sido enfocada al tratamiento de los concentrados obtenidos mediante nanofiltración (NF), aunque se realizaron ensayos con el agua sin concentrar para comparar los resultados en términos de consumos de reactivo, tiempos de reacción e irradiancia solar necesarios para degradar, al menos, el 90% de la concentración total de contaminantes. Dicho porcentaje de degradación ha

sido el objetivo para el cual se ha planteado la evaluación económica de los distintos tratamientos de oxidación en combinación con NF. Toda la experimentación se ha realizado a escala planta piloto.

Primera parte: Procesos de membrana

Segunda parte: Foto-Fenton solar modificado para el tratamiento de concentrados de nanofiltración de agua natural

Tercera parte: Foto-Fenton solar modificado para el tratamiento de concentrados de nanofiltración de efluente de EDAR

Cuarta parte: Ozonización para el tratamiento de concentrados de nanofiltración de diferentes matrices acuosas

Quinta parte: Evaluación de toxicidad aguda y crónica en diferentes matrices acuosas

Sexta parte: Evaluación económica del tratamiento directo de efluentes de EDAR mediante AOP y combinación con sistemas de membranas

## 1. Procesos de membrana

---

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en relación a la operación de la planta de membranas y su utilización para la preparación de los concentrados, que posteriormente serán tratados mediante AOP. En primer lugar se muestran los parámetros de operación de la planta de membranas y características de la membrana utilizada en este estudio. En segundo lugar se evalúa el porcentaje de retención tanto para los componentes inorgánicos del agua natural y efluente de EDAR, así como para la mezcla de cinco micro-contaminantes seleccionados, a las diferentes concentraciones iniciales utilizadas, determinando también el efecto causado por la adsorción, y finalmente un estudio realizado a las membranas, muestra los resultados obtenidos de la autopsia en relación a su estado cuando fueron operadas en diferentes matrices acuosas.

### 1.1. Operación de la planta de membranas (NF90-2540)

En el Apartado 1.1 del Capítulo II de Materiales y Métodos, se caracterizan las matrices acuosas empleadas durante toda la experimentación (agua natural y efluente de EDAR), que se denotarán de aquí en adelante como efluente directo, sin concentrar o FCV1 (factor de concentración volumétrico 1).

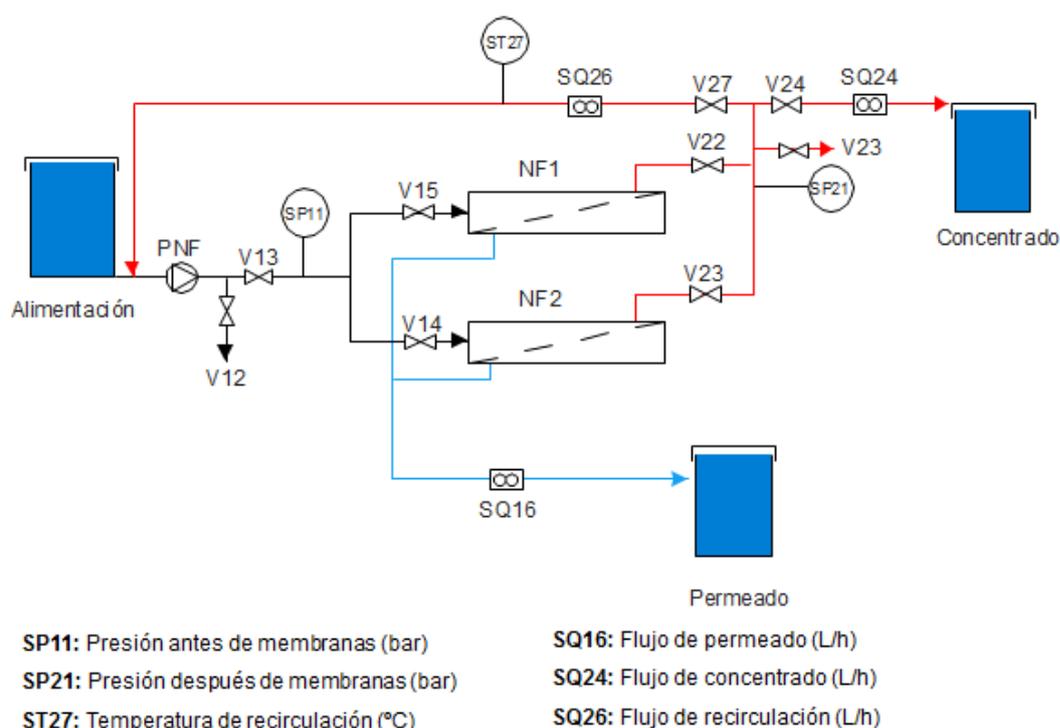
Los concentrados fueron preparados como se especifica en el Apartado 4.1 del Capítulo II de Materiales y Métodos, y serán denominados en función del factor de concentración volumétrico (FCV) utilizado para su preparación. En la parte llevada a cabo con agua natural se utilizaron dos FCV: 4 y 10; mientras que, en base a los resultados obtenidos en dicha experimentación, para todo el trabajo en efluente de EDAR se trabajó solo con un FCV de 4.

Las membranas que se han utilizado son de poliamida (NF90-2540), las cuales tienen su punto isoeléctrico en pH 4, lo que quiere decir que a un pH por debajo de 4 la membrana se encuentra cargada positivamente y a un pH superior a 4 la membrana se encuentra cargada negativamente. Todos los concentrados se realizaron sin modificar el pH de las matrices acuosas por lo que, teniendo en cuenta que el agua natural tiene un pH alrededor de 7 y el efluente de EDAR tiene un pH entre 7,5 y 8, en todo momento se ha trabajado con las membranas cargadas negativamente (véase Apartado 2.3.2., Capítulo I). La permeabilidad de la membrana ( $L_p$ ) fue determinada con agua

desmineralizada para una presión transmembrana de 4 bares resultando en un valor de  $12,5 \text{ L/h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar}$ , valor normal para este tipo de membrana.

El pH es un parámetro muy importante a tener en cuenta en la retención de microcontaminantes. Las membranas de NF se caracterizan por tener diferentes mecanismos de separación de las especies iónicas, siendo el principal el de exclusión por tamaño (efecto estérico), pero existen otros fenómenos como la exclusión debida a la carga (efecto Donnan) y la exclusión debida a las interacciones físico-químicas entre el solvente, soluto y membrana [Bellona, 2004; Nghiem, 2005; Nghiem, 2007].

Para el seguimiento de la preparación de los concentrados, una vez puesta en marcha la planta, se recogieron datos de presiones de entrada y salida, caudales de alimentación, permeado y concentrado, para poder cerrar los balances de materia, así como para determinar el buen funcionamiento de la misma. En la Figura 3.1 puede verse el entorno del SCADA y los parámetros recogidos en un esquema simplificado.



**Figura 3.1.** Entorno del sistema SCADA diseñado para recoger los datos de presión, temperatura y caudales durante la preparación de los concentrados.

La primera tarea llevada a cabo fue la puesta en marcha de la planta (descrita en el Apartado 4.1, Capítulo II de Materiales y Métodos) y el acondicionamiento de las membranas, también conocido como compactación. Para el acondicionamiento se debe

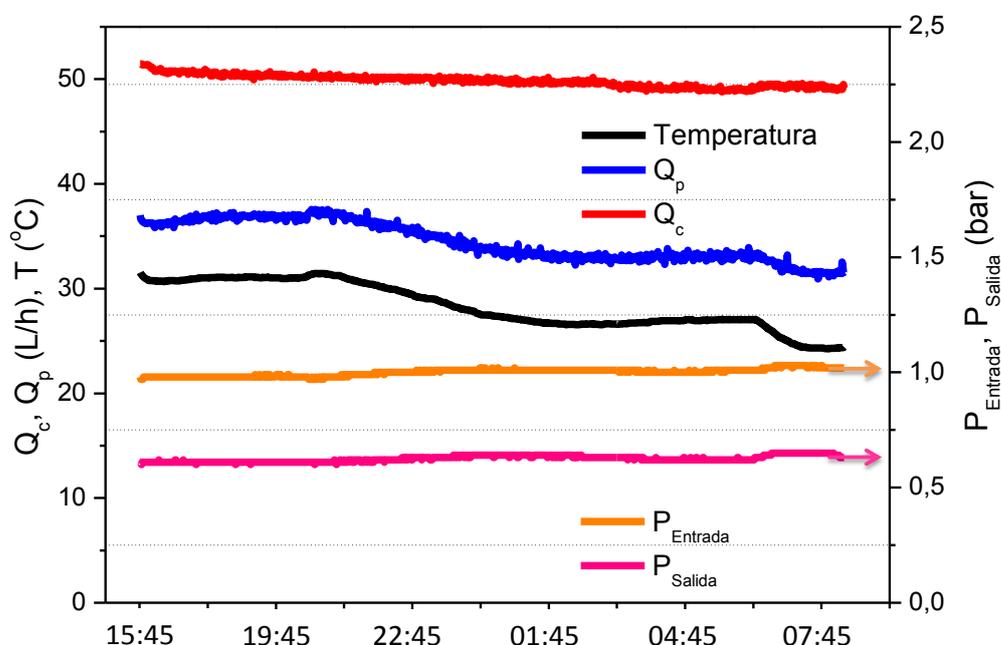
pasar agua desmineralizada durante 16 h como mínimo en modo continuo, para una correcta humectación de la superficie de la membrana y para eliminar todos aquellos restos de componentes que procedan de su conservación. La Figura 3.2 muestra los valores de caudales de permeado ( $Q_p$ ) y concentrado ( $Q_c$ ), así como la temperatura ( $T$ ), presiones de entrada ( $P_{\text{entrada}}$ ) y salida ( $P_{\text{salida}}$ ), mantenidas durante el acondicionamiento. Este proceso se repitió cada vez que se cambiaron las membranas, para asegurar el buen funcionamiento de las mismas. Las membranas se cambiaron no solo por el deterioro de las mismas, sino por la utilización de diferentes matrices acuosas, para no ver alterado ningún resultado (adsorción, retención de sales o contaminantes, permeabilidad a contaminantes, etc) asociado al estado de la membrana después de haber sido utilizada con una matriz acuosa diferente; o bien operada, o parada, durante periodos muy prolongados. Por tanto, se utilizaron en total seis membranas, dos para experimentar en agua natural, dos para efluente de EDAR enriquecido con la mezcla de micro-contaminantes y dos cuando se evaluaron concentraciones reales de micro-contaminantes presentes en el efluente de EDAR.

La temperatura es otro parámetro muy importante a seguir cuando trabajamos tanto en modo continuo como discontinuo, pero hay que tener en cuenta que en modo discontinuo el aumento de la temperatura es mayor, ya que la tendencia es que conforme se reduce el volumen de alimentación a la planta, la temperatura va aumentando debido a que el calor de la fricción en la bomba centrífuga se disipa en menor volumen de agua. La temperatura máxima de operación de las membranas de poliamida se encuentra en torno a los 50°C (para la membrana de este estudio es de 45°C).

La productividad de las membranas puede verse afectada si se llegara a sobrepasar la temperatura máxima de operación debido a su degradación, al mismo tiempo que afecta a la solubilidad de determinadas sales y, por tanto, a su retención en la membrana. Tanto la temperatura como la presión son los dos parámetros de operación más importantes de los procesos de membranas. Un aumento de temperatura hace que haya un aumento de solubilidad en determinadas sustancias y una bajada de presión, incluso sin llegar a sobrepasar el valor máximo aconsejado por el fabricante. La presión de operación disminuye un 0,9% por cada °C que aumenta la temperatura y viceversa.

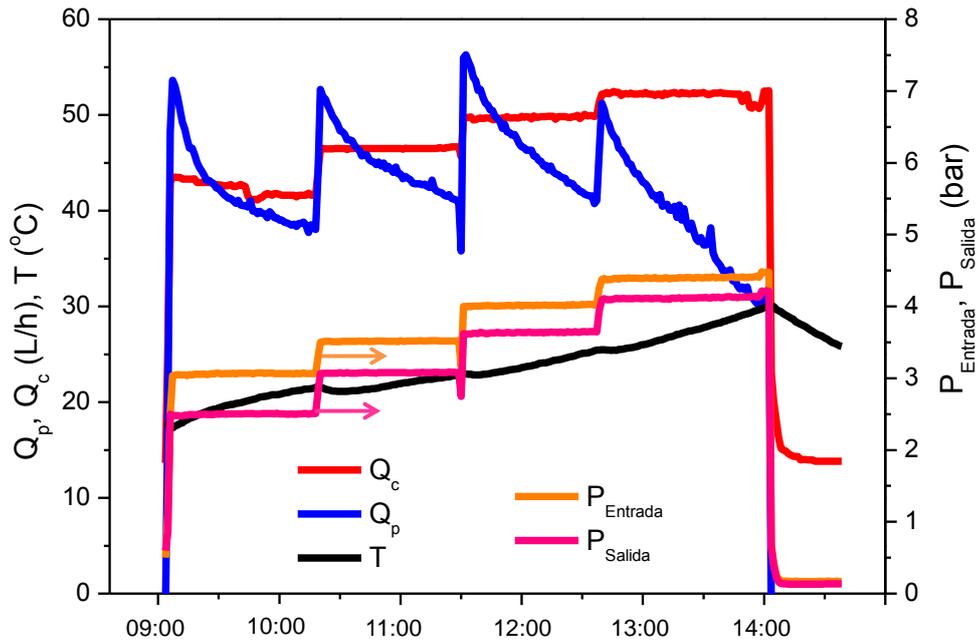
En la Figura 3.2 correspondiente al periodo de acondicionamiento se puede observar cómo con la bajada de temperatura durante la noche, el caudal de permeado (operación en continuo) también desciende, ya que al bajar la temperatura, disminuye la viscosidad

del agua, y puesto que éste parámetro depende directamente de la temperatura y de la presión de trabajo, por ello puede variar el flujo de permeado. La presión tanto a la entrada y salida va en aumento, aproximadamente, se incrementó un 6% al descender la temperatura en 7°C.



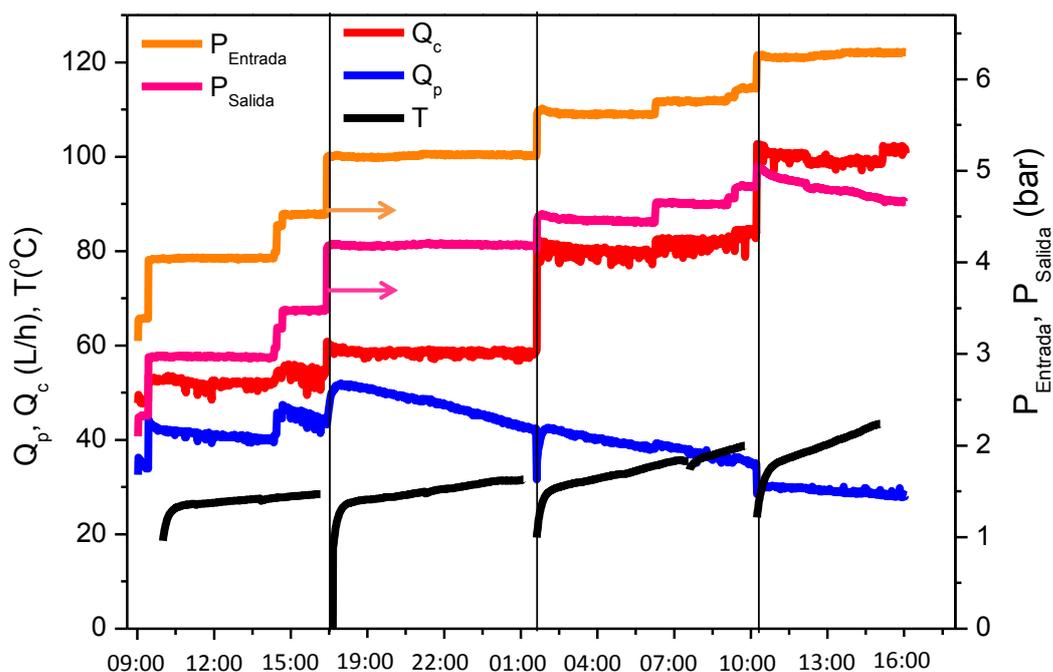
**Figura 3.2.** Parámetros controlados durante el acondicionamiento de las membranas en su fase inicial de puesta en marcha. Se muestra caudal de permeado ( $Q_p$ ), caudal de concentrado ( $Q_c$ ), así como la temperatura ( $T$ ) y las presiones de entrada ( $P_{Entrada}$ ) y salida ( $P_{Salida}$ ).

En las Figuras 3.3 y 3.4 se muestran dos ejemplos de los resultados obtenidos (SCADA) para la preparación de un concentrado de FCV 4 y 10 ambos en agua natural. Como puede verse en dichas figuras el caudal de permeado iba disminuyendo conforme avanzaba el proceso de concentrado. Hay que tener en cuenta que en un proceso continuo de filtración ocurre lo mismo pero de una forma más gradual y alargado en el tiempo, debido a que la entrada permanece prácticamente constante en composición. Al operar en modo discontinuo, recirculando la salida de concentrado al tanque que alimenta la planta y desechando la corriente de permeado, hay que tener en cuenta que la corriente de alimentación cada vez es más concentrada, por lo que hubo que ir aumentando la frecuencia de la bomba para mantener el caudal de permeado y que no bajara de 20 L/h, sin superar una presión máxima de 5 bares a la entrada de las membranas. Operando de esta forma cabe esperar que el ensuciamiento de las membranas sea mayor.



**Figura 3.3.** Evolución horaria de los caudales de concentrado y permeado durante la preparación del concentrado FCV4 en agua natural. Se muestran también las presiones de entrada y salida de las membranas así como la temperatura.

Comparando ambas Figuras 3.3 y 3.4 se aprecia que al concentrar menos volumen (250 L para el FCV 4), el tiempo necesario fue menor que para el FCV 10. En la preparación de FCV4 en 1 hora hay una bajada del 20 % de producción, por ello durante la preparación del concentrado se fue aumentando la frecuencia de la bomba, que hace que se aumente la presión tanto a la entrada como a la salida, mientras que en el concentrado de 10, donde se concentran 1.000 L, al haber un mayor volumen la bajada del 20% de producción se produce después de más tiempo (6 horas). Durante la preparación del concentrado de 10 se tuvo que superar la presión máxima de entrada (5 bares) para mantener una media de caudal de permeado de 45 L/h (Figura 3.4). Esta subida de presión, a largo plazo, produjo una deformación en la membrana y provocó su ruptura (sólo cuando se trabajó con agua natural a FCV de 10) tal y como se verá en el Apartado 1.5 (autopsia de la membrana). La temperatura en ambos casos fue en aumento pero sin sobrepasar los 40°C.



**Figura 3.4.** Evolución horaria de los caudales de concentrado y permeado durante la preparación del concentrado FCV 10 en agua natural. Se muestran también las presiones de entrada y salida de las membranas así como la temperatura.

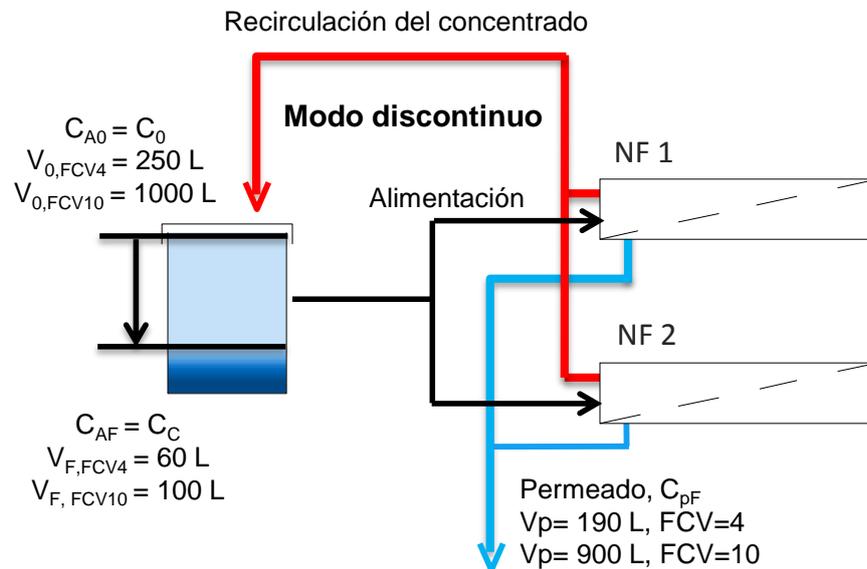
Durante el proceso de NF el fenómeno de ensuciamiento de la membrana es inevitable, incluso con un buen pre-tratamiento, puede ser atenuado, pero depende de factores tales como la calidad del agua, el tipo de membrana, diseño y parámetros de operación. Cuando se trabajó con agua natural, el ensuciamiento principal fue debido al alto contenido en carbonato cálcico y sulfatos en el agua como se comprobó con la autopsia (Apartado 1.5). En cambio cuando se trabajó con efluente de EDAR (de contenido en iones inorgánicos menor que el agua natural), el ensuciamiento fue menor.

### 1.2. Caracterización de las corriente del concentrado y permeado en discontinuo

Durante la realización de esta Tesis Doctoral, se han preparado numerosos concentrados, tanto en agua natural como en efluente de EDAR, según los protocolos descritos en el Capítulo II de Materiales y Métodos. Los valores mostrados en este apartado, tanto de concentraciones del permeado obtenido como del concentrado, corresponden a los valores máximos, mínimos y medios tras caracterizar los distintos concentrados obtenidos y para las diferentes matrices utilizadas. En cuanto a la evolución de los concentrados, tanto para los iones inorgánicos como para los micro-

contaminantes seleccionados para los diferentes FCV ensayados, también son mostrados los valores medios representativos en cada caso.

Al operar en modo discontinuo (Figura 3.5) la concentración de entrada (alimentación) a las membranas será cambiante durante todo el proceso conforme el volumen del tanque de alimentación va disminuyendo, como ya se ha comentado. Se denota como  $C_{A0}$  la concentración inicial dopada en el volumen inicial ( $V_0$ ). La concentración final de la corriente del concentrado ( $C_C$ ) es igual a la concentración final en el tanque de alimentación ( $C_{AF}$ ) cuyo volumen final es  $V_F$ . A partir de aquí, las concentraciones en el tratamiento directo mediante AOP serán denotadas como  $C_0$  y las concentraciones iniciales de los concentrados como  $C_C = FCM \cdot C_0$ , siendo FCM el factor de concentración másica definido en el Apartado 4.1 del Capítulo II de Materiales y Métodos mediante la ecuación 2.12.



**Figura 3.5.** Variables establecidas en el proceso de NF en modo discontinuo.

La retención o rechazo de los micro-contaminantes en la NF fue evaluada en función de las propiedades físico-químicas de los compuestos por separado (véase Tabla 3.1) incluyendo peso molecular, momento dipolar, hidrofobicidad ( $\log K_{OW}$ ),  $pK_a$  y en función de la matriz acuosa utilizada, ya que cabe esperar que las tasas de rechazo sean diferentes para los diferentes electrolitos y contaminantes en disolución de acuerdo a estos parámetros.

**Tabla 3.1.** Propiedades físico-químicas de los cinco contaminantes seleccionados.

Fármacos modelo	PM (g/mol)	pK <sub>a</sub>	Momento dipolar (Debey)	logK <sub>ow</sub>	Solubilidad en agua (mg/L)	Referencia
CBM	236	14,30	4,10	2,23	18	Nghiem, 2005
FMQ	261	6,21	---	2,90	2.200	Carla, 2012
IBP	206	4,40	1,80	3,97	49	Nghiem, 2005
OFX	361	pK <sub>a1</sub> =5,97 pK <sub>a2</sub> =7,65	---	2,10	28.300	Liu, 2014
SFM	253	pK <sub>a1</sub> =1,70 pK <sub>a2</sub> =5,60	5,40	0,89	610	Nghiem, 2005

### 1.2.1. Agua natural

El agua natural fue seleccionada como matriz inicial para determinar el efecto de las sales sobre los AOP, así como determinar la retención de estos compuestos en las membranas, aunque también se realizaron estudios previos con agua desmineralizada y agua natural simulada. En las pruebas iniciales se seleccionó el compuesto SFM como contaminante modelo por su estabilidad y por sus propiedades físico-químicas (véase Tabla 3.1) para conseguir un alto porcentaje de retención y una baja adsorción en la membrana para las condiciones de trabajo seleccionadas. En la Tabla 3.2 se resumen los tipos de ensayos realizados al concentrar SFM y los cinco micro-contaminantes modelo en concentración cada vez menor en agua desmineralizada, natural simulada y natural.

**Tabla 3.2.** Retención alcanzada (expresada como concentración inicial, final y porcentaje de retención) para SFM y cinco micro-contaminantes modelo en diferentes matrices acuosas y diferentes FCV.

Matriz	Micro-contaminante – C <sub>0</sub> – C <sub>c</sub> – R(%)	FCV
Agua desmineralizada 1 contaminante	SFM – 1 mg/L – 1,8 mg/L – 99,0%	2
	SFM – 5 mg/L – 17,5 mg/L – 99,0%	4
	SFM – 1 mg/L – 4,1 mg/L – 98,0%	4
Agua natural simulada 1 contaminante	SFM – 5 mg/L – 18,6 mg/L – 99,3%	4
	SFM – 1 mg/L – 3,7 mg/L – 98,0%	4
	SFM – 1 mg/L – 9,4 mg/L – 98,4%	10
Agua natural 1 contaminante	SFM – 1 mg/L – 3,8 mg/L – 98,1%	4
	SFM – 1 mg/L – 9,5 mg/L – 98,7%	10

Matriz	Micro-contaminante – C <sub>0</sub> – C <sub>C</sub> – R(%)	FCV
Agua natural Mezcla de 5 contaminantes	CBM – 1 mg/L – 3,2 mg/L – 95,0%	4
	FMQ – 1 mg/L – 3,6 mg/L – 96,0%	
	IBP – 1 mg/L – 3,6 mg/L – 96,3%	
	OFX – 1 mg/L – 3,8 mg/L – 97,9%	
	SFM- 1 mg/L – 3,6 mg/L – 98,0%	
	CBM; – 0,2 mg/L – 0,63 mg/L – 94,1%	4
	FMQ – 0,2 mg/L – 0,72 mg/L – 97,0%	
	IBP – 0,2 mg/L – 0,75 mg/L – 96,0%	
	OFX – 0,2 mg/L – 0,74 mg/L – 98,0%	
	SFM – 0,2 mg/L – 0,71 mg/L – 98,0%	
	CBM – 0,2 mg/L – 1,1 mg/L – 93,9%	10
	FMQ – 0,2 mg/L – 1,5 mg/L – 96,0%	
	IBP – 0,2 mg/L – 1,4 mg/L – 95,7%	
	OFX – 0,2 mg/L – 1,2 mg/L – 96,0%	
	SFM – 0,2 mg/L – 1,6 mg/L – 97,8%	
	CBM – 0,1 mg/L – 0,34 mg/L – 93,8%	4
	FMQ – 0,1 mg/L – 0,40 mg/L – 98,0%	
	IBP – 0,1 mg/L – 0,34 mg/L – 96,0%	
	OFX – 0,1 mg/L – 0,47 mg/L – 99,0%	
	SFM – 0,1 mg/L – 0,37 mg/L – 98,9%	
CBM – 0,015 mg/L – 0,052 mg/L – 94,0%	4	
FMQ – 0,015 mg/L – 0,058 mg/L – 98,0%		
IBP – 0,015 mg/L – 0,059 mg/L – 98,0%		
OFX – 0,015 mg/L – 0,063 mg/L – 97,0%		
SFM – 0,015 mg/L – 0,059 mg/L – 96,0%		
CBM – 0,015 mg/L – 0,145 mg/L – 95,0%	10	
FMQ – 0,015 mg/L – 0,157 mg/L – 98,0%		
IBP – 0,015 mg/L – 0,153 mg/L – 99,0%		
OFX – 0,015 mg/L – 0,157 mg/L – 97,0%		
SFM – 0,015 mg/L – 0,158 mg/L – 98,0%		

En la Tabla 3.3 se muestra máximo, mínimo, media y desviación estándar de la concentración de cada uno de los componentes inorgánicos medidos en el agua natural durante el proceso de NF. Además, se presenta la concentración de los micro-contaminantes modelo en la corriente de permeado al final del tratamiento (C<sub>pF</sub>) y la concentración final en el tanque de alimentación (C<sub>AF</sub>=C<sub>C</sub>) para los distintos FCV ensayados así como el tanto por ciento de retención considerando los valores medios.

**Tabla 3.3.** Composición de las corrientes de permeado y concentrado finales. Máximo, mínimo, media y desviación estándar de la concentración de cada uno de los componentes inorgánicos y micro-contaminantes modelo durante su tratamiento mediante el sistema de NF para las dos concentraciones iniciales utilizadas (100 y 15 µg/L) y FCVs. También se muestra el tanto por ciento de retención (%R).

AGUA NATURAL									
FCV 4									
mg/L	C <sub>pF</sub>				C <sub>c</sub>				%R**
	Mínimo	Máximo	Media	σ*	Mínimo	Máximo	Media	σ*	
Na <sup>+</sup>	214	317	275	19	645	1725	1076	222	77
K <sup>+</sup>	4	10	6	1	15	44	24	3	73
Mg <sup>2+</sup>	10	42	22	7	102	390	228	40	91
Ca <sup>2+</sup>	1	83	39	39	44	423	188	103	80
Cl <sup>-</sup>	142	322	259	12	449	1024	789	87	72
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3	21	12	3	377	1283	800	88	99
CIT	21	32	31	6	166	317	242	51	86
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	106	163	157	33	880	1611	1230	220	87
Ω mS/cm	1,0	1,3	1,1	0,6	5,3	5,7	5,7	0,4	---
pH	7,1	7,5	7,3	0,1	7,21	7,36	7,34	0,05	---

AGUA NATURAL									
FCV 10									
mg/L	$C_{pF}$				$C_c$				%R**
	Mínimo	Máximo	Media	$\sigma^*$	Mínimo	Máximo	Media	$\sigma^*$	
<b>Na<sup>+</sup></b>	300	320	305	11	2.000	2.200	2.150	345	70
<b>K<sup>+</sup></b>	20	22	21	3	40	75	67	7	73
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	20	59	44	3	600	750	678	37	93
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	3	8	7	2	70	214	200	140	94
<b>Cl<sup>-</sup></b>	210	260	248	19	1.200	1.300	1.290	78	72
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	10	40	29	5	2.000	3.600	2.950	66	99
<b>CIT</b>	45	56	49	6	480	500	497	30	86
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	230	280	255	10	2.440	2.550	2.530	156	87
<b><math>\Omega</math></b> mS/cm	1,2	1,5	1,3	0,60	8,0	9,0	8,4	0,3	---
<b>pH</b>	7,0	7,4	7,3	0,13	8,0	8,5	8,3	0,1	---
MICRO-CONTAMINANTES MODELO									
FCV 4, $C_{A0} \cong 100 \mu\text{g/L}$									
$\mu\text{g/L}$	$C_{pF}$				$C_c$				%R**
	Mínimo	Máximo	Media	$\sigma^*$	Mínimo	Máximo	Media	$\sigma^*$	
<b>CBM</b>	12,24	28,2	22,61	6,41	315	366	343	20	93,4
<b>FMQ</b>	0,99	4,15	2,86	1,35	387	419	400	13	99,3

AGUA NATURAL									
µg/L	Mínimo	Máximo	Media	$\sigma^*$	Mínimo	Máximo	Media	$\sigma^*$	%R**
<b>IBP</b>	0,76	1,68	1,27	0,39	328	356	340	11	99,6
<b>OFX</b>	6,25	9,68	7,75	1,35	456	505	473	19	96,4
<b>SFM</b>	4,3	13,28	8,01	3,84	354	394	374	16	97,8
FCV 4, $C_{A0} \cong 15 \mu\text{g/L}$									
	$C_{pF}$				$C_C$				
µg/L	Mínimo	Máximo	Media	$\sigma^*$	Mínimo	Máximo	Media	$\sigma^*$	%R**
<b>CBM</b>	2,17	2,93	2,46	0,31	47,34	56,84	51,72	3,43	95,2
<b>FMQ</b>	1,03	1,94	1,53	0,32	56,08	59,48	58,15	1,31	97,4
<b>IBP</b>	1,66	3,28	2,25	0,62	55,83	63,37	59,21	3,10	96,2
<b>OFX</b>	1,48	2,40	1,79	0,36	60,78	65,05	63,08	1,76	97,2
<b>SFM</b>	1,53	2,47	2,11	0,36	51,29	59,48	54,56	3,11	96,1
FCV 10, $C_{A0} \cong 15 \mu\text{g/L}$									
	$C_{pF}$				$C_C$				
µg/L	Mínimo	Máximo	Media	$\sigma^*$	Mínimo	Máximo	Media	$\sigma^*$	%R**
<b>CBM</b>	1,65	6,40	2,11	0,18	116	149	139	3	95,6
<b>FMQ</b>	1,09	1,89	1,52	0,31	133	178	166	8	99,1
<b>IBP</b>	1,08	2,60	1,78	0,58	132	160	153	4	98,8
<b>OFX</b>	1,14	4,58	3,83	0,61	128	160	157	3	97,6
<b>SFM</b>	1,58	3,46	2,97	0,35	140	165	158	4	98,1

\*Desviación estándar.  
\*\*Porcentaje de retención medio.

### 1.2.2. Efluente de EDAR

Con efluente de EDAR se decidió trabajar sólo con un FCV de 4. La degradación de micro-contaminantes en baja concentración mediante procesos avanzados de oxidación, normalmente se rige por una cinética de primer orden [Radjenovic, 2009; Pérez-Moya, 2010; Michael, 2010], lo que conlleva que la velocidad de reacción aumente con la concentración de contaminantes. Los resultados de la serie experimental en agua natural donde, entre otros estudios, se evaluó el efecto del FCV sobre la eficiencia del AOP demostraron que trabajar en un factor de concentración superior a 4 no era recomendable y por tanto en efluente de EDAR no se hicieron ensayos a FCV10. En la Tabla 3.4 se muestran los diferentes concentrados preparados en efluente de EDAR.

**Tabla 3.4.** Retención alcanzada (expresada como concentración inicial, final y porcentaje de retención) para cinco micro-contaminantes modelo en efluente de EDAR y diferentes FCV.

Matriz	Micro-contaminante – C <sub>0</sub> – C <sub>c</sub> – R(%)	FCV
Efluente de EDAR	CBM – 0,1 mg/L – 0,350 mg/L – 98,0%	4
	FMQ – 0,1 mg/L – 0,395 mg/L – 99,0%	
	IBP – 0,1 mg/L – 0,400 mg/L – 99,0%	
	OFX – 0,1 mg/L – 0,373 mg/L – 98,8%	
	SFM – 0,1 mg/L – 0,400 mg/L – 99,0%	
Mezcla de 5 contaminantes	CBM – 0,015 mg/L – 0,50 mg/L – 94,4%	4
	FMQ – 0,015 mg/L – 0,57 mg/L – 97,5%	
	IBP – 0,015 mg/L – 0,58 mg/L – 98,0%	
	OFX – 0,015 mg/L – 0,60 mg/L – 98,0%	
	SFM – 0,015 mg/L – 0,55 mg/L – 97,9%	
Efluente de EDAR	Se detectaron 35 micro-contaminantes	4

Del mismo modo que se evaluó el agua natural, se realizó el mismo seguimiento para el efluente de EDAR, siguiendo además parámetros tales como turbidez, COD, DQO así como nitrato o amonio. Al utilizar efluente de EDAR es necesario realizar un pre-tratamiento al proceso de NF para eliminar aquellas sustancias que puedan dañar o ensuciar las membranas haciendo que disminuya el tiempo de vida de las mismas. Cabe destacar que el efluente de estudio sale directamente para vertido y dentro de los parámetros exigibles por la legislación vigente en cuanto a carga orgánica e inorgánica. Sin embargo, para un tratamiento terciario es necesario un tratamiento previo a los sistemas de membranas. Para ello se adquirió una planta de pre-tratamiento de coagulación-floculación y filtración (un filtro de arena de 75 micras y dos microfiltros de 25 y 5 micras) descrita en el Apartado 3.1 del Capítulo II de Materiales y Métodos. El

pre-tratamiento eliminó entre un 62% y un 88% de los sólidos en suspensión y disminuyó la turbidez entre un 50% y un 75%. Además, tanto el contenido en amonio como el de fosfatos, se redujo en ambos casos entre un 5% y 15%. También se hicieron pruebas de floculación con cloruro férrico e hidróxido sódico a diferentes valores de pH (3, 6 y 9) (resultados no mostrados por no mejorar la eficiencia del pretratamiento).

En la Tabla 3.5 se muestra la composición de las corrientes de permeado y concentrado final (valores medios representativos de la variedad de los efluentes obtenidos).

**Tabla 3.5.** Composición de las corrientes de permeado y concentrado finales. Máximo, mínimo, media y desviación estándar de la concentración de cada uno de los componentes inorgánicos y micro-contaminantes modelo durante su tratamiento mediante el sistema de NF para las dos concentraciones iniciales utilizadas (100 y 15 µg/L) y FCV4. También se muestra el tanto por ciento de retención (%R).

<b>EFLUENTE DE EDAR</b>									
mg/L	<b>C<sub>pF</sub></b>				<b>C<sub>c</sub></b>				%R**
	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>Media</b>	<b>σ*</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>Media</b>	<b>σ*</b>	
<b>Na<sup>+</sup></b>	68	153	106	36	493	871	746	134	84,9
<b>K<sup>+</sup></b>	8	22	13	6	41	187	86	51	79,7
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	1	5	3	2	143	240	194	32	98,5
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	0	5	2	2	93	276	206	61	99,0
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	10	27	21	7	54	136	98	33	77,4
<b>Cl<sup>-</sup></b>	115	255	160	57	469	1.638	1.299	432	85,2
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	3	6	5	1	187	1.395	665	404	99,1
<b>Acetato</b>	---	---	---	---	6	17	10	5	---
<b>Oxalato</b>	---	---	--	--	30	37	35	3	---
<b>CIT</b>	24	31	26	4	283	295	290	7	90,8
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	123	169	135	21	1.100	1.500	1.479	88	81,5
<b>COD</b>	1,7	4,5	3,5	1,6	40	60	45	4	92,3
<b>Ω mS/cm</b>	0,62	1,11	0,78	0,29	5,7	6,4	5,9	0,4	---
<b>pH</b>	7,10	7,32	7,17	0,13	8,1	8,4	8,3	0,2	---
<b>Turbidez</b>	0,13	0,16	0,15	0,02	18	63	48	26	99,4

EFLUENTE DE EDAR									
MICRO-CONTAMINANTES MODELO									
$C_{A0} \cong 100 \mu\text{g/L}$									
$\mu\text{g/L}$	$C_{pF}$				$C_C$				
	Mínimo	Máximo	Media	$\sigma^*$	Mínimo	Máximo	Media	$\sigma^*$	%R**
<b>CBM</b>	3,80	7,50	5,02	0,32	340	360	350	14	98,0
<b>FMQ</b>	2,03	3,89	2,96	0,78	350	410	395	21	99,3
<b>IBP</b>	1,54	2,87	2,05	0,58	395	405	400	7	99,5
<b>OFX</b>	2,49	5,67	4,67	0,73	360	385	373	18	98,7
<b>SFM</b>	2,79	3,44	2,96	0,19	390	410	400	14	99,3
$C_{A0} \cong 15 \mu\text{g/L}$									
$\mu\text{g/L}$	$C_{pF}$				$C_C$				
	Mínimo	Máximo	Media	$\sigma^*$	Mínimo	Máximo	Media	$\sigma^*$	%R**
<b>CBM</b>	1,55	3,32	2,80	0,62	41,40	52,40	50,51	2,07	94,4
<b>FMQ</b>	1,09	1,69	1,43	0,26	44,48	58,70	57,56	1,82	97,5
<b>IBP</b>	0,73	1,20	0,96	0,14	54,13	61,84	58,18	3,52	98,3
<b>OFX</b>	0,64	1,09	0,91	0,17	55,75	62,46	60,60	2,81	98,5
<b>SFM</b>	0,92	1,61	1,26	0,27	51,80	57,98	55,34	2,65	97,7

\*Desviación estándar.  
\*\*Porcentaje de retención medio.

### 1.3. Evolución de las sales inorgánicas y los micro-contaminantes modelo contenidos en agua natural y efluente de EDAR durante el proceso de concentración mediante NF

Las membranas de poliamida generalmente exhiben un mejor rendimiento en la retención de micro-contaminantes orgánicos que las membranas de acetato [Kimura, 2004] ya que se produce una separación de los compuestos tanto química (enlaces de hidrógeno) como adsorción física (interacciones hidrofóbicas) en el proceso de filtración [Zhang, 2006]. El carácter hidrófobo de muchos de los micro-contaminantes encontrados en los efluentes hace que sean adsorbidos por los polímeros de la superficie de la membrana [Comerton, 2007].

Los porcentajes de retención se pueden evaluar con mayor precisión cuando se trabaja con la concentración inicial de 100 µg/L. En los ensayos realizados a menor concentración, los resultados pueden verse más afectados por las pérdidas inherentes a los diferentes pasos necesarios para llevar a cabo la cuantificación (microfiltración, SPE) y por los errores inherentes a los métodos analíticos.

Todos los micro-contaminantes seleccionados tienen una masa molecular por encima del peso molecular de corte (PMC) de la membrana de NF por lo que cabía esperar que los rechazos fueran mayores del 90%. Además, todos menos el SFM son hidrófobos ( $\log K_{ow}$  mayor de 1,5). La CBM, al ser una molécula neutra en disolución, no interactúa con la superficie de la membrana. La retención menor en todos los casos corresponde a la CBM y por tanto la mayor concentración encontrada en el permeado tanto para el agua natural como para el efluente de EDAR (véase  $C_{pF}$  Tabla 3.3 y Tabla 3.5). Se esperaba que la CBM tuviera una retención relativamente baja con respecto a los demás compuestos debido a sus propiedades físico-químicas, pero aun así, siempre ha estado por encima del 90% de retención. Esto puede estar relacionado con su masa molecular (236 Da), que es mayor al PMC de la membrana (200Da) provocando que su eliminación se rija directamente por su tamaño (efecto estérico). En un estudio realizado con productos de desinfección de Kimura et al, 2003, el 2-naftol con un valor de  $\log K_{ow}$  mayor de 1,5 (2,7) y con una carga neutra (propiedades parecidas a la CBM) se obtuvo un tanto por ciento de retención muy bajo, del 12%, pero sin embargo el masa molecular del 2-naphthol es únicamente de 144 Da.

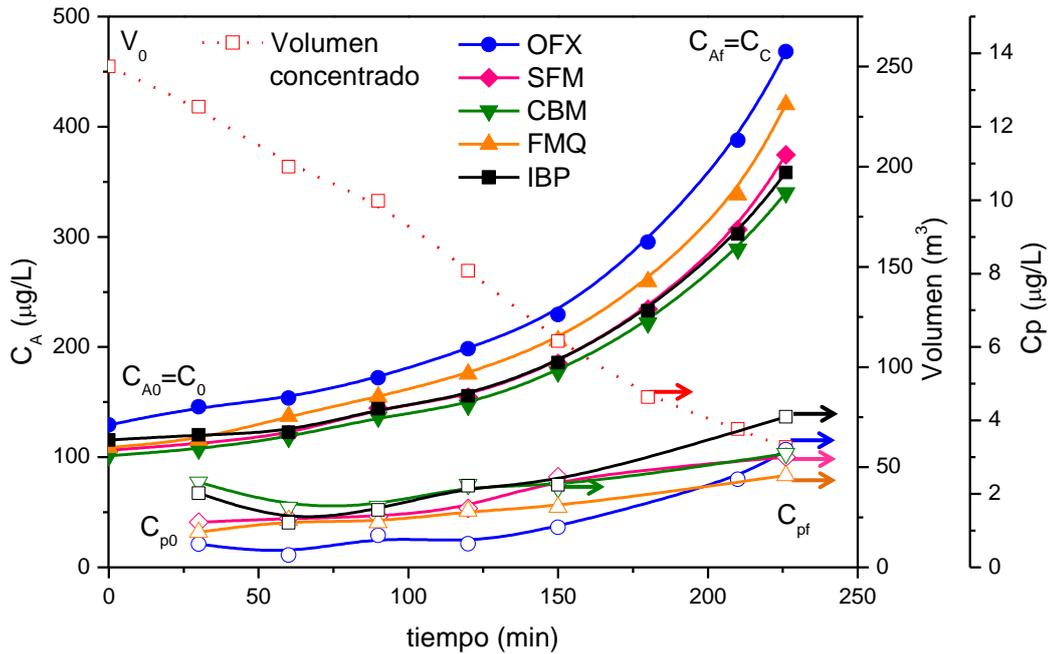
Por otro lado, el SFM tiene dos grupos funcionales (-NH-S(O<sub>2</sub>)-) a ambos lados de la molécula, por lo que consecuentemente exhibe dos constantes de disociación, una para la amina primaria -NH<sub>2</sub> (protonada) y otra correspondiente a la desprotonación del

grupo sulfoamida –NH. La especiación del SFM en función del pH indica que, en valores de pH superiores a 5,7, la especie predominante es la especie aniónica, a valores de pH entre 1,7 y 5,7 el compuesto no se encuentra cargado, mientras que a pH por debajo de 1,7 se encuentra cargado positivamente [Wu, 2010]. Nghiem et al. 2005 comparó la misma membrana de este estudio (NF-90) con otra del mismo fabricante (NF270) diferenciándose ambas básicamente por el tamaño de poro (0,34 nm para NF90 y 0,42nm para NF270). Utilizó para el estudio CBM, IBP y SFM, obteniendo alta retención (mayor del 95%) para todos los casos al pH al cual hemos trabajado en esta tesis (alrededor de 7-8). Nghiem et al. (2010) demostraron que el rechazo de cuatro contaminantes trazas - SFM, IBP, CBM, y triclosán - por membranas de NF dependía del tamaño de poro de la membrana. El estudio también sugiere que la influencia de ensuciamiento de la membrana en el rechazo podría ser debido a una combinación de cuatro mecanismos: la modificación de la carga superficial de la membrana, el bloqueo de los poros, el aumento en la concentración de polarización, y la modificación de la hidrofobicidad de la membrana durante el proceso.

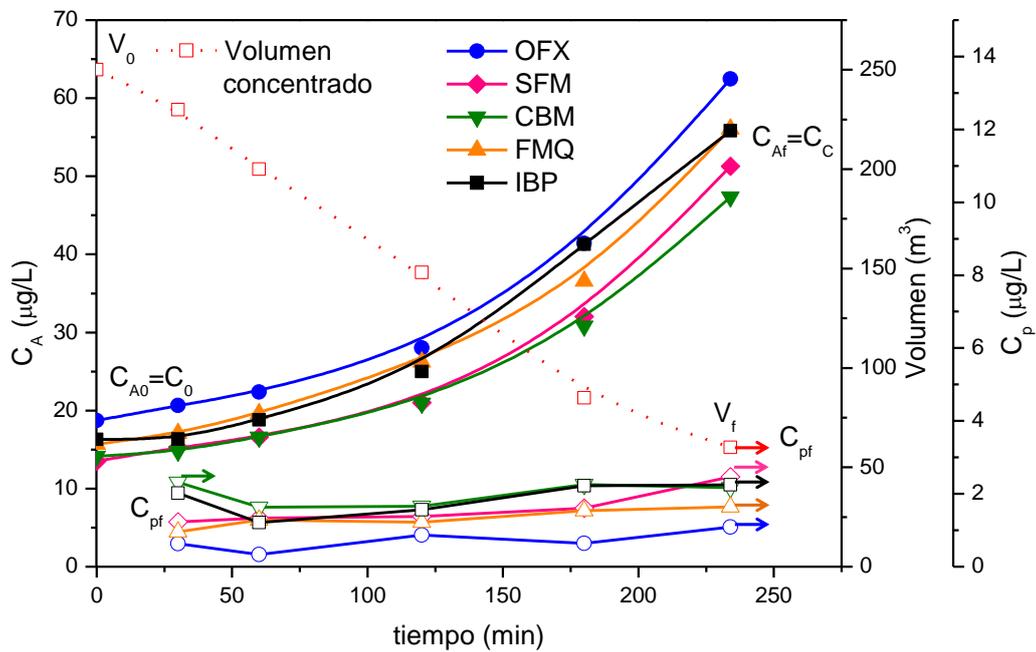
Además durante la preparación del concentrado, la retención (porcentaje de soluto retenido teniendo en cuenta la concentración de entrada y la de salida del permeado) inicial de la CBM fue del 99,0% pero a lo largo del proceso disminuyó ligeramente hasta un 93%, debido probablemente a adsorción de la CBM en la membrana, que provoca que una parte de la CBM no quede en el concentrado, y tampoco se aumente su concentración en el permeado. Cabe destacar que en este tipo de membranas el tamaño de poro es cambiante [Tarteton, 1993; Childress, 2000; Nghiem, 2010; Verliefde, 2008], hecho que también puede hacer que se modifiquen los porcentajes de retención. La adsorción de compuestos orgánicos juega un papel muy importante en el ensuciamiento de la membrana. Para FMQ, IBP, OFX y SFM no hubo cambios significativos en ninguno de los casos y siempre se obtuvieron retenciones mayores de 95% con variaciones no mayores del 2%; se puede destacar que en estos casos el pH de trabajo (7-8) era mayor que el valor del  $pK_a$  (véase Tabla 3.1), lo que favorece la separación debido a la interacción de los compuestos con la superficie de la membrana.

En las Figuras 3.6, 3.7 y 3.8 se muestra, para un caso determinado, el aumento de concentración en la alimentación con el tiempo y congruente con el descenso del volumen del tanque de alimentación. La Figura 3.6 muestra el ensayo para una concentración inicial de 100  $\mu\text{g/L}$  de cada micro-contaminante y un FCV de 4, la Figura 3.7 para una concentración inicial de 15  $\mu\text{g/L}$  de cada micro-contaminante y un FCV de

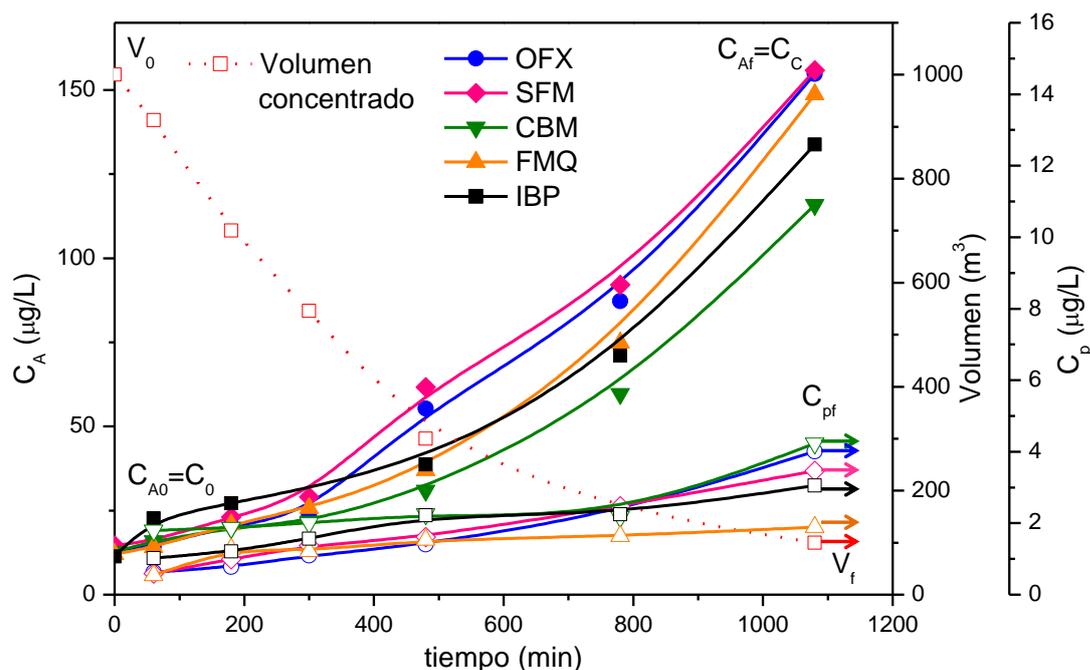
4 y la Figura 3.8 para una concentración inicial de 15  $\mu\text{g/L}$  de cada micro-contaminante y un FCV de 10 en agua natural.



**Figura 3.6.** Evolución de la concentración de alimentación inicial de 100  $\mu\text{g/L}$  de 5 micro-contaminantes y la concentración de permeado en función del tiempo de concentración en agua natural FCV de 4. La disminución de volumen también es mostrada.



**Figura 3.7.** Evolución de la concentración de alimentación inicial de 15  $\mu\text{g/L}$  de 5 micro-contaminantes y la concentración de permeado en función del tiempo de concentración en agua natural FCV de 4. La disminución de volumen también es mostrada.

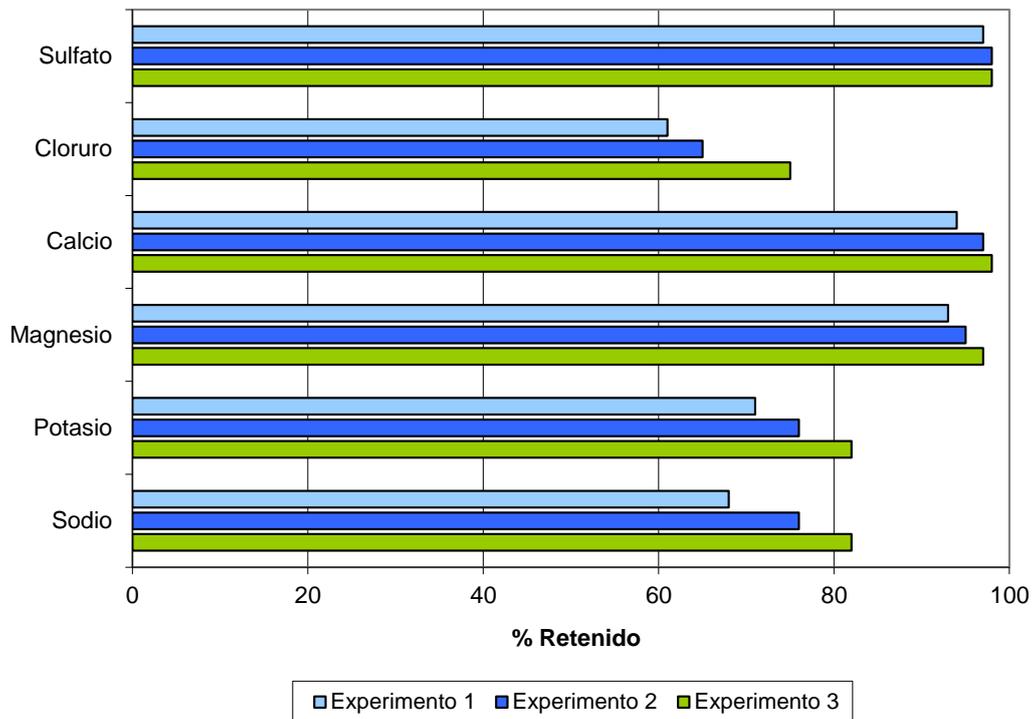


**Figura 3.8.** Evolución de la concentración de alimentación inicial de  $15 \mu\text{g/L}$  de 5 microcontaminantes y la concentración de permeado en función del tiempo de concentración en agua natural FCV de 10. La disminución de volumen también es mostrada.

La evolución de la concentración en efluente de EDAR sigue la misma tendencia que en agua natural. No se observaron diferencias destacables. Por otro lado, la retención depende de la concentración en la corriente del permeado y la concentración de alimentación (una alimentación que aumenta con el tiempo) pero no tiene en cuenta el contaminante (o componentes del agua) que se haya podido quedar adsorbido en la membrana. La adsorción real de los contaminantes sobre la superficie de la membrana se puede calcular de una forma aproximada para cada uno de los contaminantes. Y además, mediante balance de materia a la membrana, se puede calcular las masas adsorbidas de los contaminantes para un sistema que opera en discontinuo, como se verá en el siguiente apartado.

Con respecto a las sales inorgánicas, las membranas de NF debido a sus características tienden a retener mejor los iones multivalentes que los monovalentes, aunque estas membranas tienen un porcentaje mayor del 70% de los iones monovalentes. Diferentes estudios muestran que el ensuciamiento de las membranas causado por el contenido inorgánico hace que se incremente la retención de algunos compuestos orgánicos [Sadmani, 2014]. La retención de las sales también es dependiente del pH de la disolución, al igual que de la temperatura ya que afecta directamente a la solubilidad de las especies en disolución. Nghiem et al. 2005

mostraron cómo el tanto por ciento de retención de sales disminuye desde un 98% hasta un 70% al disminuir el pH por debajo de 7, para un mismo tipo de membrana. En este estudio, con respecto al contenido en sales, si se aprecia que un aumento del ensuciamiento, conlleva a un aumento en la retención, principalmente del contenido inorgánico cuando trabajamos con agua natural (Figura 3.9).

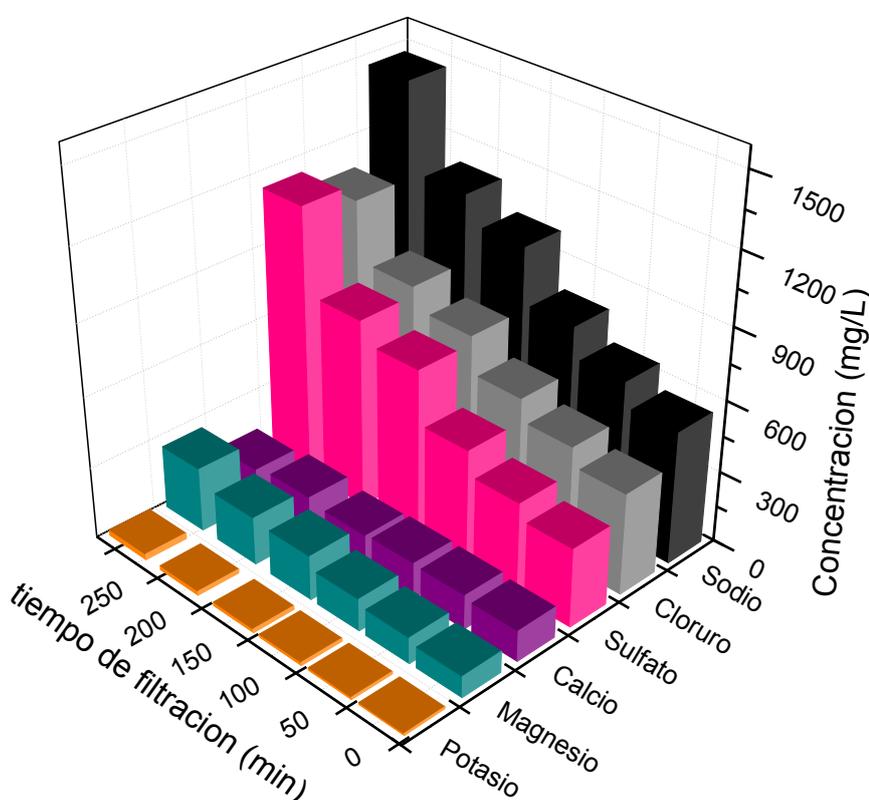


**Figura 3.9.** Aumento de retención de las principales sales inorgánicas encontradas en agua natural para tres experimentos consecutivos.

En la Figura 3.9 puede verse que el aumento en la retención es acusada en los iones monovalentes como el cloruro, potasio y sodio, mientras que para los iones multivalentes como sulfato, magnesio y calcio el aumento es menor ya que la retención es mucho mayor. Como puede verse los iones monovalentes se retienen entre un 60-80 % y los divalentes se acercan al 100%.

El aumento de la retención se debe en parte al ensuciamiento y éste se ve afectado por muchos factores tales como la composición del agua de entrada, las propiedades de la membrana y, principalmente, las condiciones de operación. El flujo de permeado también se ve afectado, ya que conforme se va ensuciendo la superficie de la membrana, éste va disminuyendo. Diferentes estudios [Tang, 2011] han determinado que un elevado flujo puede conllevar un ensuciamiento significativo de la membrana debido a proteínas [Palecek, 1994; Wang, 2011], a materia orgánica natural [Hong,

1997; Tang, 2007a], polisacáridos [Manttari, 2000], surfactantes [Tang, 2006; Tang, 2007b], microorganismos [Wang, 2009] y coloides inorgánicos [Cohen, 1986; Song, 1995]. En nuestro caso, el mayor ensuciamiento fue causado por el calcio, que formó incrustaciones de carbonato cálcico en la superficie de la membrana (ver Apartado 1.5). En la Figura 3.10 se puede ver la evolución de las sales inorgánicas con el tiempo durante la preparación del concentrado de FCV de 4 en agua natural. El calcio en la alimentación se mantiene prácticamente constante en su valor inicial, aunque el volumen ha ido disminuyendo, pero en la corriente de permeado se detectó una concentración menor a la esperada, lo que nos indica que está siendo adsorbido en la superficie de la membrana. Diferentes estudios [Wang, 2005; Joss, 2011] han mostrado que el  $\text{Ca}^{2+}$  es uno de los iones inorgánicos que tiene más tendencia a quedarse adsorbido en membranas.



**Figura 3.10.** Aumento de la concentración de las sales inorgánicas en la alimentación para un FCV de 4 en agua natural.

#### 1.4. Determinación de la masa adsorbida de micro-contaminantes sobre la superficie de la membrana para las diferentes matrices acuosas utilizadas

Al operar con un sistema de membranas, se obtiene una disminución de solutos en el permeado con el tiempo y, como hemos visto en los apartados anteriores, la máxima

concentración de micro-contaminantes y sales es función del tiempo de operación, del tipo de membrana, de las condiciones de operación, del volumen final de concentrado obtenido (rechazo) y de la concentración adsorbida. En modo discontinuo la concentración de entrada es cambiante con el tiempo al igual que el volumen, por ello el balance de materia debe hacerse de forma global al final del tratamiento.

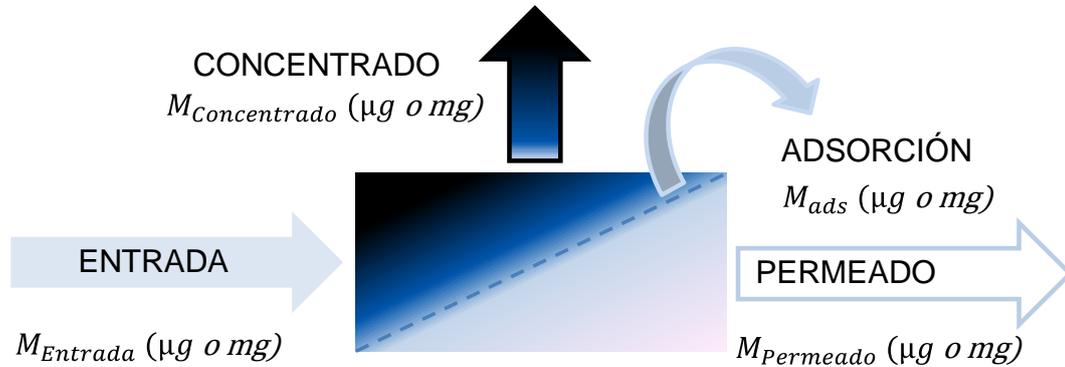


Figura 3.11. Variable de entrada y salida al sistema de membranas.

Realizando un balance de materia y reordenando:

$$M_{ads} = M_{Entrada} - (M_{Concentrado} + M_{Permeado}) \quad \text{Ec. 3.1}$$

La masa adsorbida se calcula en cada uno de los ensayos realizados, ya que el uso de los resultados medios puede falsear este valor al verse afectado por la edad de la membrana y el uso que se le ha dado.

Tabla 3.6. Masa adsorbida para cada uno de los contaminantes modelo. Adsorción a diferentes concentraciones iniciales, diferentes matrices acuosas y FCV.

	Agua natural			Efluente de EDAR	
FCV	4	4	10	4	4
*C <sub>0</sub> (µg/L)	100	15	15	100	15
µg	M <sub>ads</sub>				
<b>CBM</b>	5.033	622	2.785	4.835	967
<b>FMQ</b>	688	325	684	568	424
<b>IBP</b>	416	303	741	931	601
<b>OFX</b>	1.840	204	428	1.302	530
<b>SFM</b>	1.671	354	598	582	371
%	Porcentaje adsorbido				
<b>CBM</b>	19	16	18	18	25
<b>FMQ</b>	3	8	5	2	12
<b>IBP</b>	2	7	5	4	15
<b>OFX</b>	6	5	3	5	13
<b>SFM</b>	7	9	4	2	9

\*Concentración inicial de cada uno

Los valores de adsorción no son muy altos, ni en agua natural ni para el efluente de EDAR (Tabla 3.6). La adsorción más elevada corresponde a la CBM, que además es el contaminante que fue encontrado a una mayor concentración en el permeado. Tanto en agua natural para FCV 4 y 10, como en efluente de EDAR para el FCV 4, para las diferentes concentraciones iniciales ensayadas, se puede ver que se obtienen porcentajes de adsorción similares. Por otro lado, para el FCV de 10 (en agua natural), se obtiene una adsorción similar que en el resto de los casos, aunque cabría esperar que la adsorción de los compuestos fuera mayor, puesto que el tiempo de filtración es mayor y el ensuciamiento de la membrana también. Sin embargo, los experimentos a FCV 10 solían hacerse con posterioridad a los experimentos con FCV 4, sin haber limpiezas químicas en medio, y por tanto es razonable suponer que la membrana tuviera ya cierto grado de saturación y permitiera menos adsorción. Un estudio donde se evaluó la adsorción de compuestos fenólicos en la superficie de membrana de NF [Arsuaga, 2010], indicó que la adsorción de los compuestos afectó directamente a su retención. Además de que a medida que aumentaba la hidrofobicidad también lo hacía la adsorción de los compuestos, observando el correspondiente descenso del flujo.

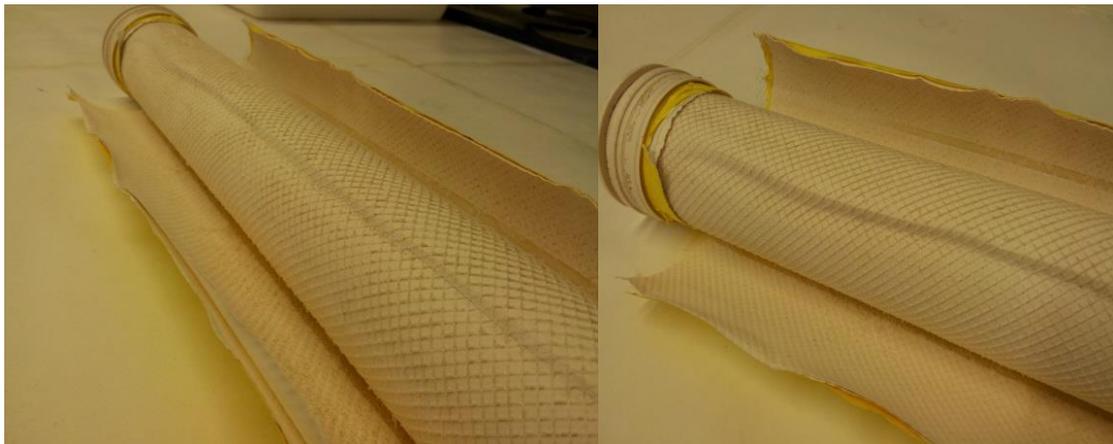
### **1.5. Autopsia de la membrana NF90-2540**

A partir de los resultados de caracterización (Apartado 1.2, página 160), se detectó que el calcio no se concentraba y que la concentración en el permeado era muy baja e irregular. Como se comentó en el Apartado 4.1 de Materiales y Métodos, las limpiezas fueron realizadas en función del aumento de presión y de bajada del caudal del permeado siendo éstos los principales parámetros que indican una obstrucción o ensuciamiento. Después de cada operación, la planta se limpiaba siempre pasando agua desmineralizada hasta que la conductividad descendía a valores normales. Cuando se operaba con agua natural, las limpiezas tanto ácida como básica fueron realizadas cada mes aproximadamente y cuando se utilizó efluente de EDAR cada dos semanas aparte del uso de un biocida, para períodos largos en los que la planta se quedaba parada. El laboratorio de tratamiento de aguas de la PSA permite realizar autopsias a las membranas porque se dispone de un microscopio electrónico de barrido, SEM. Dicha autopsia está orientada, principalmente, a la determinación del estado superficial de las membranas:

- Ensuciamiento superficial
- Superficie de la membrana
- Sales adsorbidas en la superficie (scaling)
- Crecimiento microbiológico en la superficie (biofouling)

- Determinación de la limpieza más adecuada.

Como se ha comentado en el primer Apartado 1.1, las membranas que se utilizaron con agua natural con un FCV de 10, superaron la presión máxima de operación en 1 bar, lo que produjo que se rompieran (Figura 3.12), y por tanto disponer de material para realizar la autopsia y conocer algo mejor el proceso de NF después de haber tratado agua natural. Para la concentración de efluente de EDAR se dispusieron membranas nuevas y también se les realizó la autopsia al final del plan de ensayos. Hay que destacar que primero se realizó la autopsia de las que se utilizaron con agua natural, lo que ayudó a realizar mejor las limpiezas para la parte con efluente de EDAR. Conviene remarcar que las membranas se han utilizado como una herramienta para la concentración de los micro-contaminantes y estudiar el tratamiento mediante oxidación avanzada, y por tanto el estudio pormenorizado del proceso de NF no se encontraba dentro de los objetivos de esta tesis doctoral. Sin embargo, sí se buscó un uso adecuado de las mismas así como la comprensión de conceptos básicos del proceso.



**Figura 3.12.** Deformación de la membrana al superar la presión máxima de operación en ensayo con agua natural con alta concentración de sales al alcanzar FCV 10.

La membrana utilizada, como ya se ha comentado, es de poliamida de capa fina con una configuración en espiral (véase Figura 3.13) y dispone de un canal de alimentación por donde pasa el agua a tratar hacia el canal de permeado que se encuentra en la parte central de la membrana (véase Figura 3.13 y 3.14).

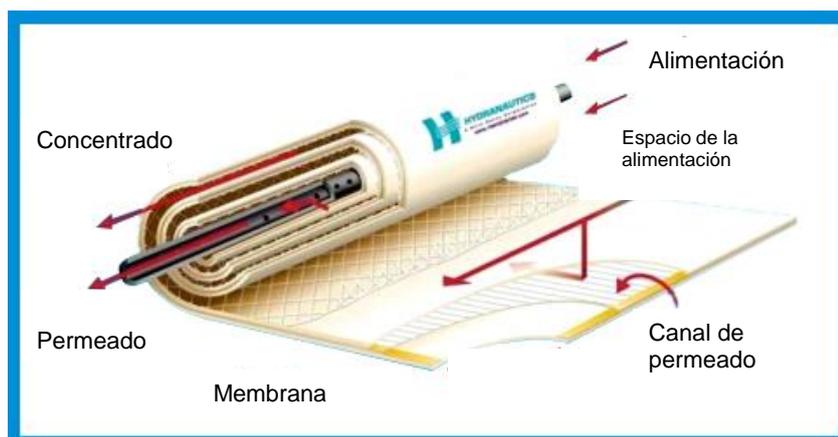


Figura 3.13. Esquema genérico de una membrana en espiral de NF.

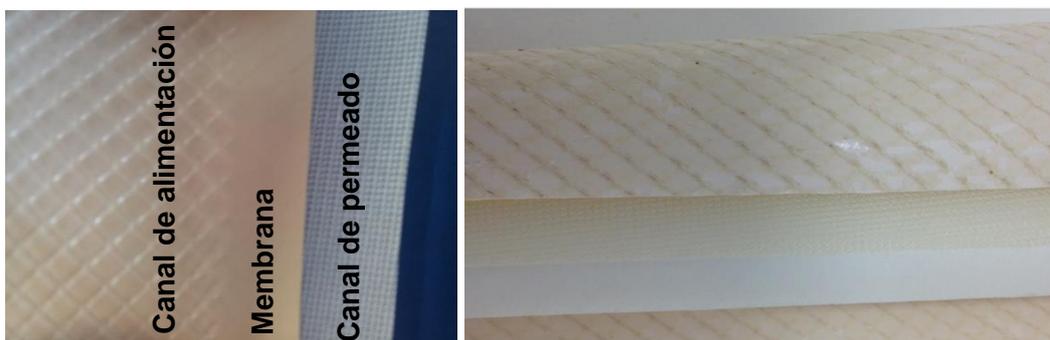


Figura 3.14. Fotografía en detalle de la membrana utilizada.

La autopsia fue realizada siguiendo el protocolo descrito en el Apartado 4.7 de Materiales y Métodos. El aspecto final de las membranas fue muy diferente para las dos matrices utilizadas. Las que se utilizaron con agua natural presentaban en la entrada de las membranas deposiciones de sales, principalmente carbonato cálcico, además de una gran cantidad de sales en la superficie (Figura 3.15).



Figura 3.15. Incrustaciones de sales a la entrada de la alimentación (Izquierda). Superficie desenrollada de la membrana utilizada con agua natural (Derecha).

Por otra parte, las que fueron utilizadas con efluente de EDAR se encontraron en mucho mejor estado, sin incrustaciones ni ensuciamiento superficial y, presentaban un color rosáceo (Figura 3.16) debido a posiblemente al uso del biocida a base de isotiazolonas.



**Figura 3.16.** Entrada de la alimentación (Izquierda). Superficie desenrollada de la membrana utilizada con efluente de EDAR (Derecha).

La membrana, visualmente, tenía un ensuciamiento uniforme en toda la superficie, pero aun así se analizó dividiendo la membrana por secciones de entrada (E) y salida (S) y de dentro (A) hacia fuera (B) teniendo en cuenta el sentido del enrollamiento tanto para la primera capa (1) como la segunda (2), como se describe en el protocolo en el Capítulo II de Materiales y Métodos, Apartado 4.7.

En la Tabla 3.7 se presentan los resultados obtenidos del análisis de las soluciones de limpieza ( $C_{SL}$ ) (con agua desmineralizada o con la solución ácida). Además de las soluciones de limpieza también fue inyectada el agua desmineralizada que se usó para realizarlas ( $C_{blanco}$ ) (blanco), y para el caso del cloro se restó la concentración de cloro adicionada de la solución ácida. A partir de ahí, el cálculo del porcentaje desprendido de cada uno de los iones se realizó teniendo en cuenta la siguiente ecuación (Ecuación 3.2):

$$\%desprendido = \frac{C_{SL} - C_{blanco}}{C_{SL}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 3.2}$$

**Tabla 3.7.** Iones inorgánicos desprendidos de la superficie de la membrana después de la limpieza solo con agua desmineralizada o con una solución ácida de HCl.

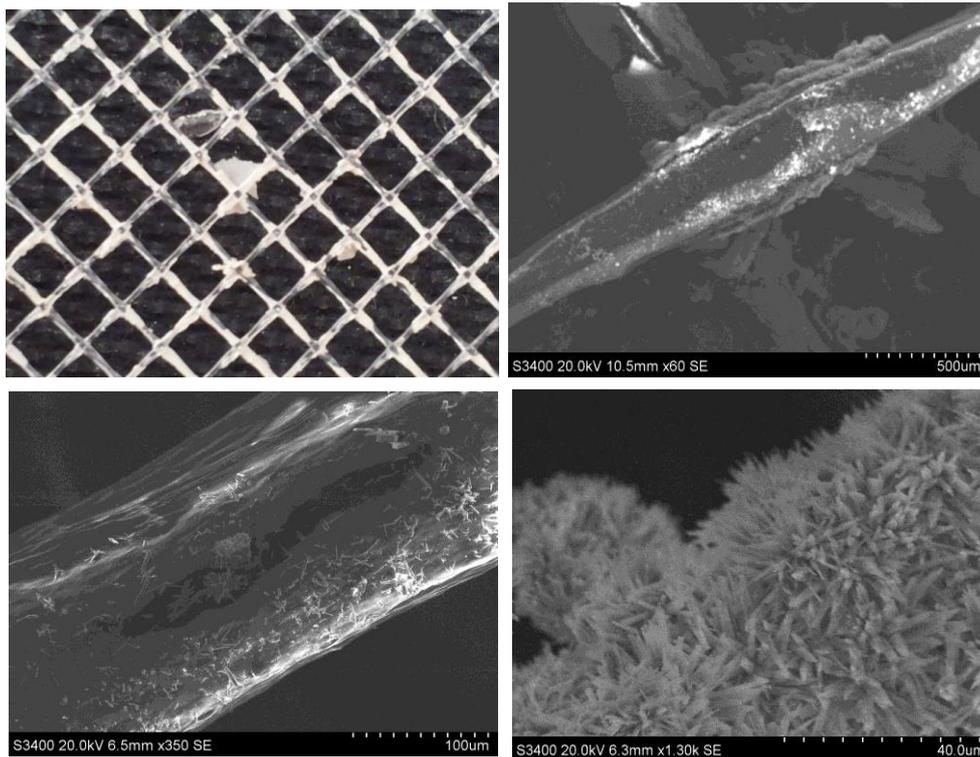
MUESTRA	LAVADO	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
<b>ENTRADA (%)</b>						
EA1	Con agua	34	36	69	41	97
	Con ácido	89	42	>99	>99	>99
EB1	Con agua	37	33	67	43	98
	Con ácido	88	52	>99	>99	>99
EA2	Con agua	81	30	72	80	98
	Con ácido	90	26	99	>99	>99
EB2	Con agua	80	30	72	86	88
	Con ácido	90	39	>99	>99	>99
<b>SALIDA (%)</b>						
SA1	Con agua	30	22	68	94	94
	Con ácido	96	65	99	100	100
SB1	Con agua	49	22	23	24	95
	Con ácido	89	59	99	100	100
SA2	Con agua	37	40	76	98	90
	Con ácido	91	36	99	100	100
SB2	Con agua	52	22	77	97	91
	Con ácido	90	42	99	100	100
<b>PROMEDIO, % teniendo en cuenta todas las secciones de la membrana</b>						
ENTRADA	Con agua	58	24	70	63	95
	Con ácido	89	40	>99	>99	>99
SALIDA	Con agua	42	27	61	78	92
	Con ácido	91	50	>99	>99	>99

A partir del análisis de las soluciones de limpieza se puede ver en la Tabla 3.7, que las especies iónicas depositadas o adsorbidas mayoritariamente fueron Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pero sobre todo en una concentración elevada se encontró Ca<sup>2+</sup>, lo que confirma lo esperado por la evaluación de las concentraciones de entrada y salida. Se vio además que una única limpieza con agua desmineralizada no era eficiente ya que sólo arrastra la suciedad o sales que se hayan podido quedar en la superficie de la membrana sin llegar a formar incrustaciones o ser adsorbidas. Sólo el sulfato fue eliminado en un 95% a la entrada y un 92% a la salida al realizar la limpieza sólo con agua. En cambio, se ha comprobado que la limpieza ácida es eficaz para la eliminación de las incrustaciones y sales adsorbidas. El estado del ensuciamiento se pudo visualizar de una forma más

detallada con fotografías tomadas mediante SEM, como se comenta a continuación, tanto para el canal de alimentación, para la superficie y para el canal de permeado.

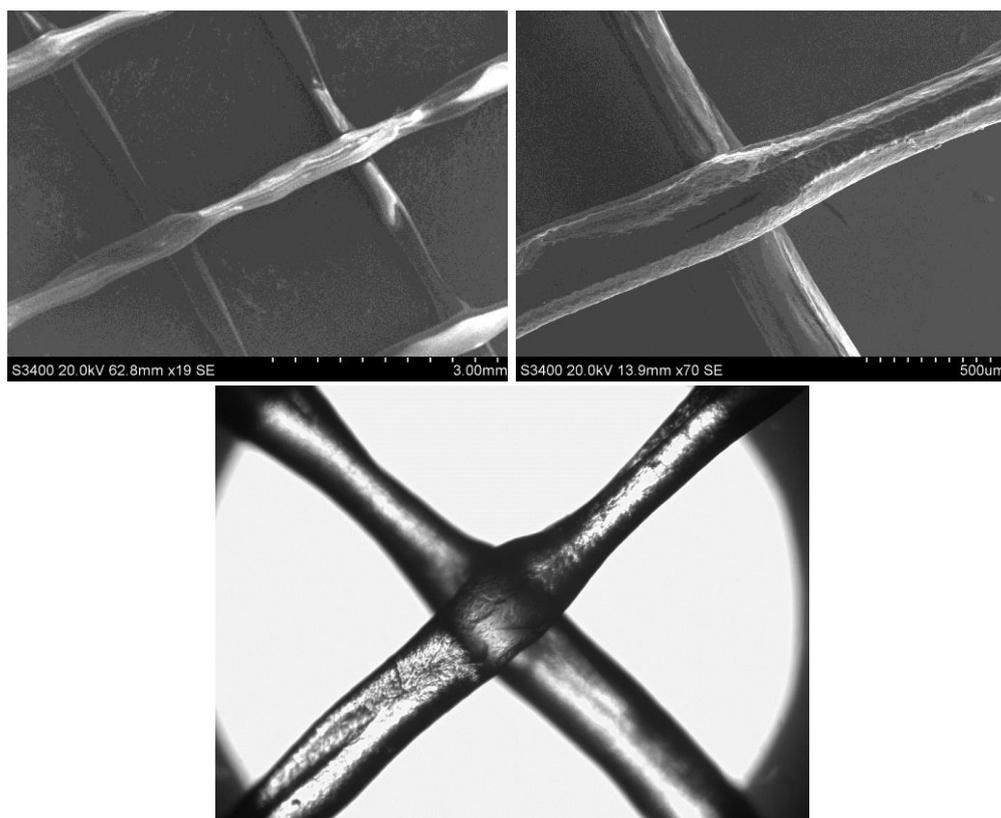
1. Canal de alimentación

En la Figura 3.17 se aprecia perfectamente la formación de cristales de carbonato cálcico principalmente. Las incrustaciones de sales en la membrana se pueden atenuar con un buen pre-tratamiento pero no anularlas.



**Figura 3.17.** Incrustaciones formadas en el canal de alimentación por la deposición de sales cuando se trabajó con agua natural.

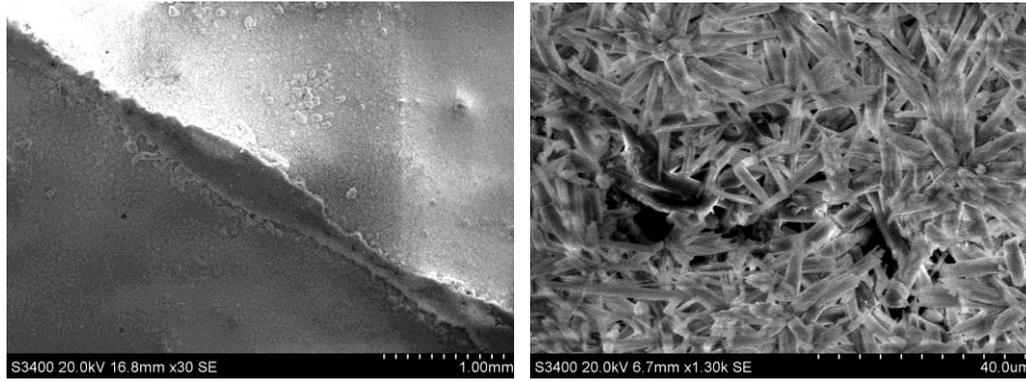
Cuando se trabajó con agua natural se produjo una mayor cantidad de incrustaciones, posiblemente porque no se siguió un protocolo de limpieza adecuado, ya que cuando se trabajó con efluente de EDAR el protocolo de limpieza se mejoró en función a los resultados obtenidos en agua natural. Como puede verse el canal de alimentación de la membrana operada con efluente de EDAR se encuentra limpio y sin formación de incrustaciones (Figura 3.18).



**Figura 3.18.** Estado del canal de alimentación cuando se trabajó con efluente de EDAR.

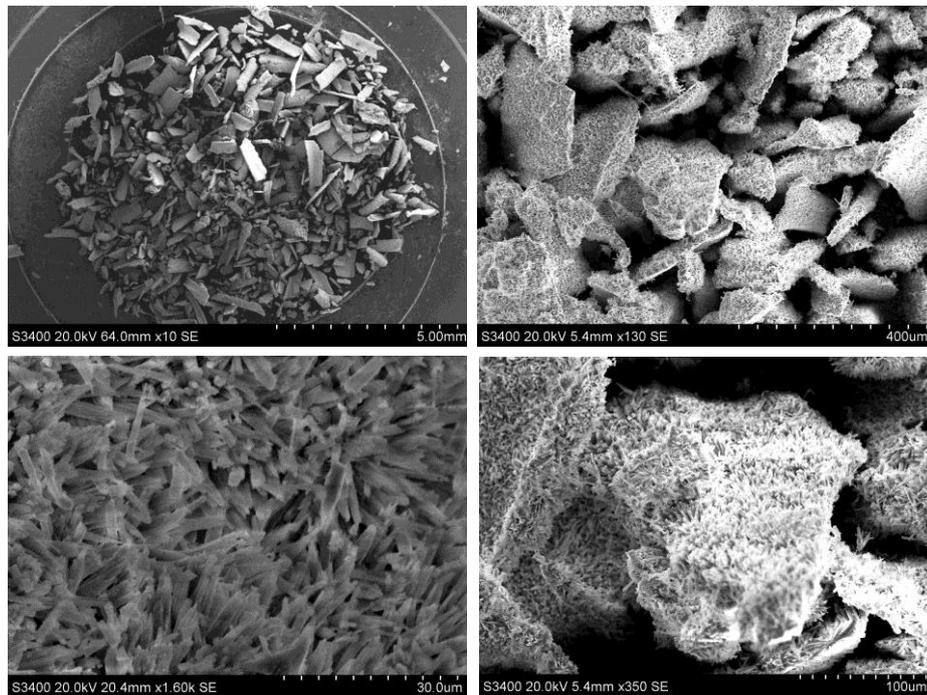
## 2. Superficie de la membrana

La superficie de la membrana (Figura 3.19) estaba recubierta de una capa de sales, principalmente carbonato cálcico. Esta capa de incrustaciones seguramente se formó al operar con un FCV de 10 con agua natural, ya que las membranas eran sometidas a un aumento de la concentración en la alimentación durante más tiempo y sometidas a una mayor presión. Cuando se trabajó con efluente de EDAR la superficie presentaba un aspecto totalmente diferente (Figura 3.16) de forma visual. Como se ha comentado anteriormente tenía un color rosáceo uniforme en toda la superficie debido al uso del biocida, a diferencia de la membrana usada con agua natural que presentó un color blanco pálido. La formación de una película brillante en la superficie de la membrana al trabajar con efluente de EDAR ha hecho imposible poder visualizar el estado mediante SEM (al no disponer de un equipo complementario para poder recubrir la muestra), pero a simple vista (Figura 3.16) se pudo ver que el estado final de la membrana fue mucho mejor al trabajar con efluente de EDAR, además de que no se obtuvieron bajadas significativas de productividad durante la operación de las mismas.



**Figura 3.19.** Ensuciamiento uniforme en la superficie de la membrana al trabajar con agua natural.

En la Figura 3.20 se muestran las incrustaciones de carbonato cálcico formadas en la superficie de la membrana (no adsorbidas véase Figura 3.15).



**Figura 3.20.** Incrustaciones recogidas de la superficie de la membrana (Figura 3.15) después de operarla con agua natural.

### 3. Canal de permeado

El canal de permeado para ambos casos se encontraba en perfecto estado, completamente limpio (véase Figuras 3.21 y 3.22), sin incrustaciones.

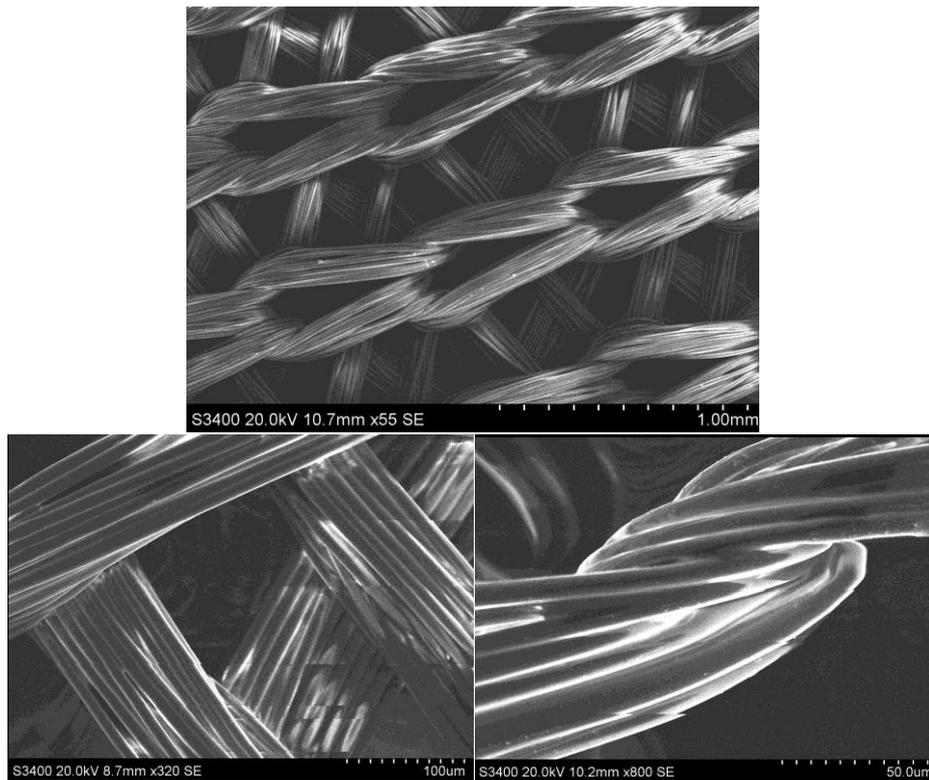


Figura 3.21. Canal de permeado de la membrana utilizada con agua natural.

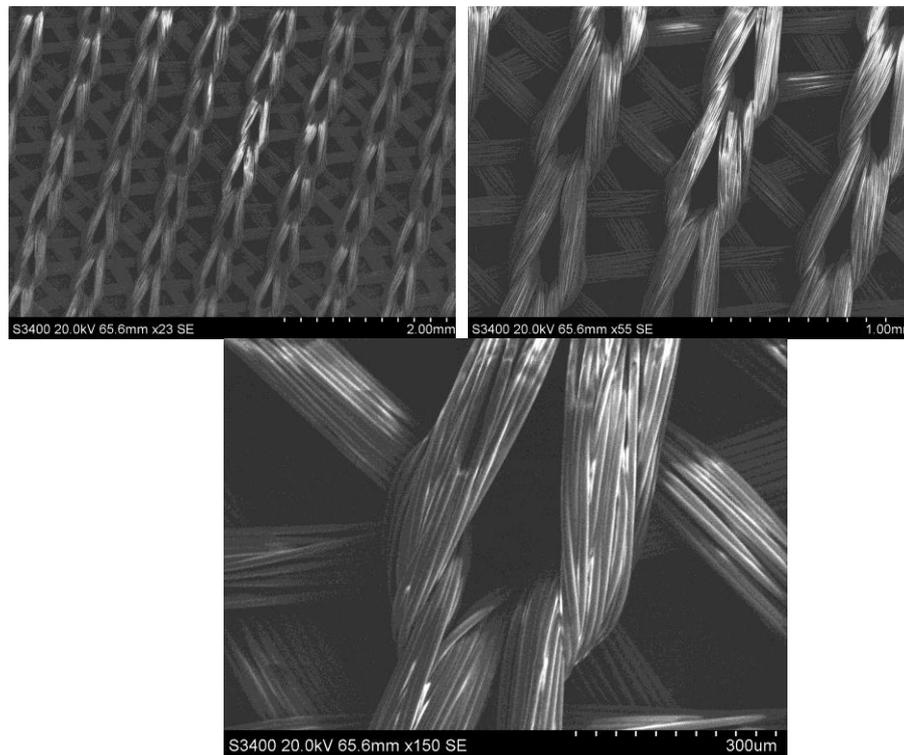


Figura 3.22. Canal de permeado de la membrana utilizada con efluente de EDAR.

Al final, es importante señalar que la ruptura de las membranas durante la primera fase experimental fue producida en parte porque el ensuciamiento de las membranas se vio

favorecido por un mal mantenimiento. La autopsia ha demostrado que la técnica más eficaz para la eliminación de las sales adsorbidas es la limpieza ácida. En conclusión, con el fin de alargar la vida útil de las membranas y mejorar en el funcionamiento de la planta, se debería mejorar y llevar a cabo un estudio futuro de la dosis y solución ácida más adecuada, que permita reducir el ensuciamiento de la membrana y alargar su tiempo de vida.

## **2. Foto-Fenton solar modificado para el tratamiento de concentrados de nanofiltración de agua natural**

---

Los resultados mostrados en esta sección incluyen los experimentos de foto-Fenton solar realizados con el principal objetivo de alcanzar un 90% de eliminación de la concentración de micro-contaminantes, ya que se ha elegido este límite para intentar normalizar los diferentes experimentos. Dichos experimentos se centran además en obtener parámetros que permitan la minimización de los costes de operación e instalación. De esta forma, durante esta sección, se comparará el tratamiento directo de los efluentes (denotado como FCV1) con el tratamiento de los concentrados (FCV 4 ó 10). Es decir, se analizará si la disminución sustancial del volumen de tratamiento como consecuencia de la concentración del efluente durante el proceso de membranas (que además lleva aparejado un aumento en la velocidad de reacción) compensa el aumento en el consumo de reactivos por unidad de volumen causado por el incremento de concentración de los micro-contaminantes y los componentes inorgánicos del agua natural. En primer lugar se muestran los resultados experimentales en agua natural (donde se añadieron cinco micro-contaminantes modelo) estudiando el efecto del pH, el efecto de la concentración de los iones inorgánicos así como el efecto de la concentración inicial de contaminantes. En base a resultados preliminares se seleccionó como pH de trabajo 5 y para intentar incluso trabajar a valores de pH superiores, cercanos a los naturales del efluente y mantener el hierro en disolución, se usó un agente complejante del hierro.

Además, y como paso preliminar, se analizó la estabilidad de los compuestos seleccionados, es decir, se comprobó que no sufrieran degradación en agua (hidrólisis) ni tampoco mediante la luz (fotólisis) para ambas matrices y factores de concentración. Ningún compuesto sufrió una degradación significativa ni en agua natural ni en efluente de EDAR tras una semana.

El proceso foto-Fenton a pH óptimo de 2,8 requiere un gasto en la etapa previa de acidificación y neutralización una vez terminado el tratamiento, por lo que en una primera aproximación se intentó trabajar sin ajuste de pH y adicionar, simplemente, la cantidad necesaria de ácido para eliminar los carbonatos del agua sin modificar el pH. En estudios previos, realizados en la PSA, se demostró que el uso de concentraciones bajas de hierro sin ajuste de pH puede dar lugar a una degradación extremadamente

lenta debido a la presencia de carbonatos que pueden competir con los contaminantes orgánicos por los radicales hidroxilo. Sin embargo, también se demostró que se puede conseguir una elevada degradación de micro-contaminantes sin ajuste de pH si se han eliminado los carbonatos y con bajas concentraciones de hierro. De esta forma, todos los experimentos se realizaron a concentración baja de hierro (0,1mM) [Klamerth, 2010a; Klamerth, 2010b].

## **2.1. Tratamiento de concentrados mediante foto-Fenton solar modificado en agua natural a pH 5**

### **2.1.1. Estudios previos: Efecto del pH y de los iones inorgánicos**

Los iones inorgánicos contenidos en el agua natural ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , etc.) o adicionados como reactivos ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pueden afectar al proceso de Fenton y al consumo de peróxido de hidrógeno [De Lat, 2004] debido a:

- formación de complejos férricos con los iones cloruro y sulfato ( $\text{FeCl}^+$ ,  $\text{FeCl}^{2+}$ ,  $\text{FeCl}_2^+$ ,  $\text{FeSO}_4^+$ ,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$  que alteran la distribución y reactividad de las especies de hierro, dando como resultado una menor generación de radicales hidroxilo
- reacción con los  $\text{HO}^\bullet$  y formación de otros radicales inorgánicos menos reactivos ( $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  y  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ )
- reacciones que involucran a los complejos y radicales formados.

Estos experimentos previos (Tabla 3.8) se llevaron a cabo en agua natural con un solo contaminante (SFM) a concentración alrededor de 1 mg/L, antes de pasar a trabajar con la mezcla de los cinco contaminantes modelo y a concentraciones más cercanas a las concentraciones que se pueden llegar a encontrar en los efluentes. El pH 2,8 se seleccionó como referencia por ser el pH óptimo para foto-Fenton, el pH 7 por ser el punto económicamente más favorable al no tener que acidificar ni neutralizar al terminar el proceso y el pH 5 fue seleccionado como punto intermedio, ya que al realizar pruebas preliminares se vio que al operar a pH 6 se obtiene prácticamente el mismo comportamiento que a pH 7.

A la vista de estos resultados (Tabla 3.8) se seleccionó como pH de trabajo 5, ya que tanto para pH 2,8 como para pH 5 fueron suficientes las mismas dosis (2 dosis, es decir, 6 mg  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ ) para alcanzar una elevada degradación de los micro-contaminantes tanto en los concentrados (FCV 4) como en el tratamiento directo (FCV 1). En cambio a pH 6 y 7, el proceso se paró debido a la precipitación del hierro y solamente se eliminó un 22 y 18%, respectivamente. Para evaluar el mismo efecto, pero sobre los cinco micro-

contaminantes modelo a pH 2,8, se comparó FCV 1 ( $C_0=0,2$  mg/L y  $C_0=0,8$  mg/L) y FCV 4 ( $C_C = 0,8$  mg/L). Los resultados demostraron que concentrar las sales no afecta de forma significativa al consumo de  $H_2O_2$  para la degradación de ninguno de los cinco micro-contaminantes mediante el tratamiento a pH 2,8.

**Tabla 3.8.** Pruebas con SFM por dosis de 3 mg/L de peróxido de hidrógeno en agua natural a diferentes pH, diferentes FCV y  $Fe(II) = 0.1$  mM.

pH	FCV	Concentración inicial (mg/L)	Dosis de $H_2O_2$ (Degradación >90%)
2,8	1	$C_0=1$	1
	1	$C_0=4$	2
	4	$C_C=4$	2
5	1	$C_0=1$	2
	1	$C_0=4$	2
	4	$C_C=4$	2
6	1	$C_0=4$	2 (22%*)
7	1	$C_0=4$	2 (18%*)

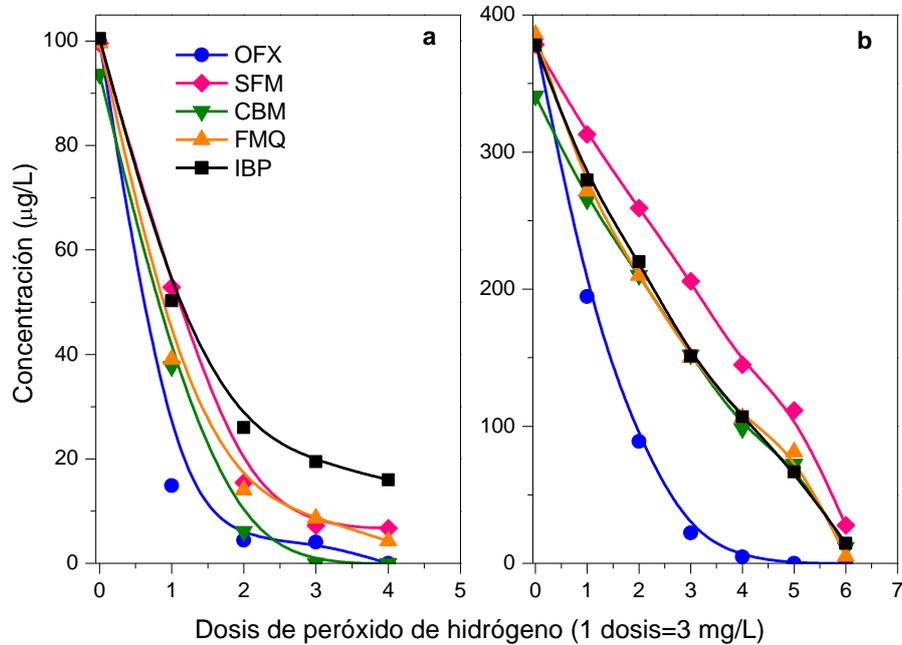
\*Porcentaje de degradación alcanzado con dos dosis de  $H_2O_2$

### 2.1.2. Estudios previos: Experimentos por dosis de peróxido de hidrógeno a pH 5

Los experimentos por dosis de peróxido de hidrógeno se realizaron para determinar la mínima cantidad de peróxido necesaria para alcanzar, al menos, un 90% de degradación de la concentración inicial de micro-contaminantes. En estos experimentos no se tuvo en cuenta el tiempo, sino que se realizaron añadiendo una dosis de peróxido, esperando a que se consuma completamente, y añadiendo otra si no se había alcanzado la degradación deseada de los contaminantes. Esta cantidad de peróxido de hidrógeno se utilizará posteriormente para fijar la concentración inicial en experimentos en los que el objetivo sea evaluar las velocidades de reacción. Se realizaron ensayos a pH 5 para concentraciones iniciales de 100 y 15  $\mu\text{g/L}$  de cada uno de los cinco micro-contaminantes, a un FCV de 4 para obtener una concentración final de 400 y 60  $\mu\text{g/L}$  de cada uno en el concentrado (véase Tabla 3.3, Apartado 1.2.1, página 164).

En la Figura 3.23 se presenta la evolución de los micro-contaminantes de forma individual durante los distintos ensayos. En el tratamiento del agua sin concentrar (FCV 1) (Figura 3.23a) se requirieron un total de 4 dosis (12  $\text{mgH}_2\text{O}_2/\text{L}$ ) para conseguir alcanzar una degradación de la suma total, mayor del 90 %, mientras que en el concentrado (FCV 4) fueron necesarias 6 dosis (18  $\text{mgH}_2\text{O}_2/\text{L}$ ). Debe tenerse en cuenta que el volumen de tratamiento para el concentrado se redujo en 4 y que el contenido

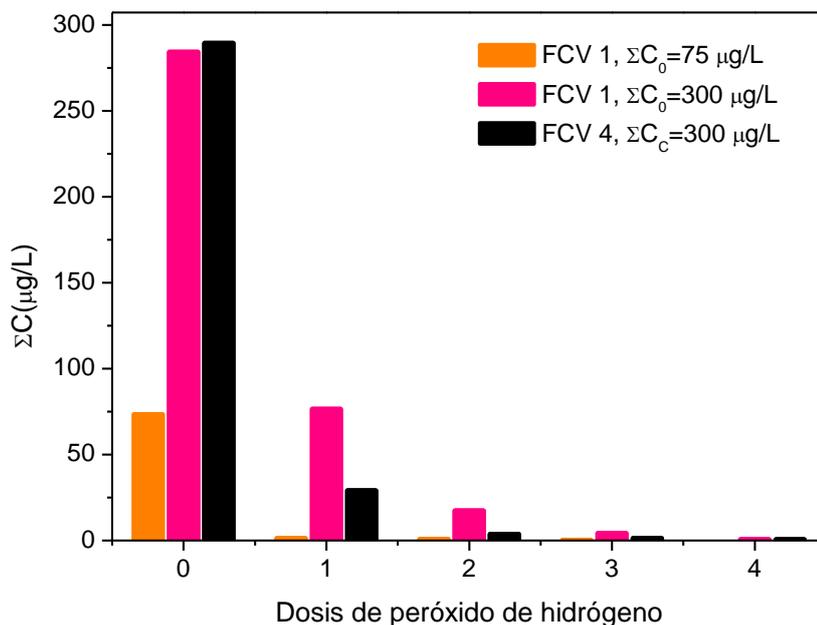
inorgánico aumentó (véase Tabla 3.3). Sin embargo, en el tratamiento del concentrado no fue necesario aumentar cuatro veces el peróxido de hidrógeno sino que solamente se requirió dos veces más. Esto significa que se necesitan 0,024 mg de  $H_2O_2$  por  $\mu g$  de contaminantes en el tratamiento directo del agua (FCV 1) y 0,0096 mg de  $H_2O_2$  por  $\mu g$  de contaminantes en FCV 4.



**Figura 3.23.** Degradación de los cinco micro-contaminantes mediante foto-Fenton solar por dosis de peróxido de hidrógeno (1 dosis = 3mg  $H_2O_2/L$ ) del agua sin concentrar, FCV 1 (a) y del concentrado, FCV 4 (b).

A continuación, se realizaron los mismos experimentos pero bajando la concentración inicial de los micro-contaminantes a una concentración más cercana a la realidad teniendo en cuenta la suma de los contaminantes (Figura 3.24). Como ya se ha comentado, se seleccionó una concentración inicial de  $C_0 = 15 \mu g/L$  de cada uno (suma total 75  $\mu g/L$ ) donde, aproximadamente, la concentración incrementaba al concentrarla hasta  $C_c = 60 \mu g/L$  de cada uno (300  $\mu g/L$  en total, Tabla 3.3). Además, se realizó un experimento adicional para ver el efecto en el consumo de peróxido de hidrógeno sólo debido al efecto de concentrar los micro-contaminantes; es decir, se adicionó directamente al agua natural (FCV1) la concentración de micro-contaminantes esperada en el concentrado (300  $\mu g/L$ ). Para el agua sin concentrar con una concentración inicial de la suma de todos de 75  $\mu g/L$  se necesitaron 2 dosis (6 mg $H_2O_2/L$ ) para eliminar más del 90% del total. Para el concentrado (FCV 4) fueron necesarias 4 dosis (12 mg $H_2O_2/L$ ) y para el agua sin concentrar con una concentración inicial de la suma de todos de 300

$\mu\text{g/L}$  se consumieron 3 dosis (9 mg  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ ), por lo que el efecto de las sales no es muy acusado en el consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



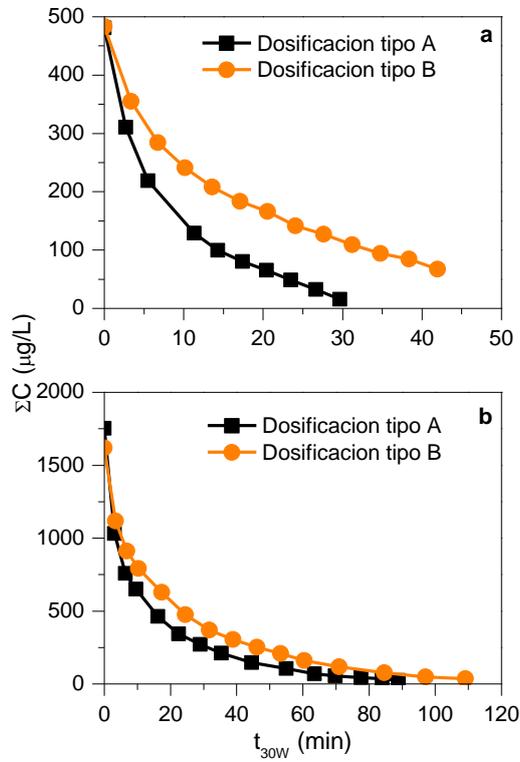
**Figura 3.24.** Degradación por dosis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de la suma de los cinco contaminantes en baja concentración. Efecto de concentración de las sales en agua natural.

En el caso donde sí se considera el efecto de las sales (FCV1 comparado con FCV4) el consumo de peróxido en el concentrado fue un 200 % más (12 mg  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ ) que en FVC1 (6 mg  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ ), pero en un 75% menos de volumen tratado. Esto significa que se necesitan 0,08 mg de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por  $\mu\text{g}$  de contaminantes en el tratamiento directo del agua (FCV 1) y 0,01 mg de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por  $\mu\text{g}$  de contaminantes en FCV 4, resultados similares a los mostrados en Figura 3.23 aunque con un consumo relativo de peróxido de hidrógeno algo mayor. Sin embargo, es importante remarcar que estos resultados serán muy útiles para posteriores estudios realizados en esta tesis, ya que la concentración utilizada es muy realista teniendo en cuenta la concentración de contaminantes que suelen encontrarse en efluentes de EDAR.

### 2.1.3. Estudios previos: Evaluación de la dosificación del peróxido de hidrogeno en la velocidad de reacción

En vista a los resultados previos experimentales por dosis a pH 5, se decidió continuar y ver el comportamiento cinético de la degradación de la mezcla. Para llevar a cabo los experimentos cinéticos, primero se evaluó la forma de dosificación del peróxido de hidrógeno mediante dos posibles estrategias (Figura 3.25): (i) adicionando todo el peróxido de hidrógeno necesario desde el principio (dosificación tipo A) y (ii)

adicionando el peróxido de hidrógeno durante el tratamiento intentando mantener una concentración constante de 3 mg/L (dosificación tipo B). Los experimentos se realizaron a 100 µg/L de cada uno a FCV1 (Figura 3.25a) y FCV4 (Figura 3.25b).



**Figura 3.25.** Evolución de la suma de concentraciones de los cinco micro-contaminantes modelo a 100 µg/L de cada uno según el tipo de dosificación de peróxido de hidrógeno a FCV 1 (a) y FCV 4 (b).

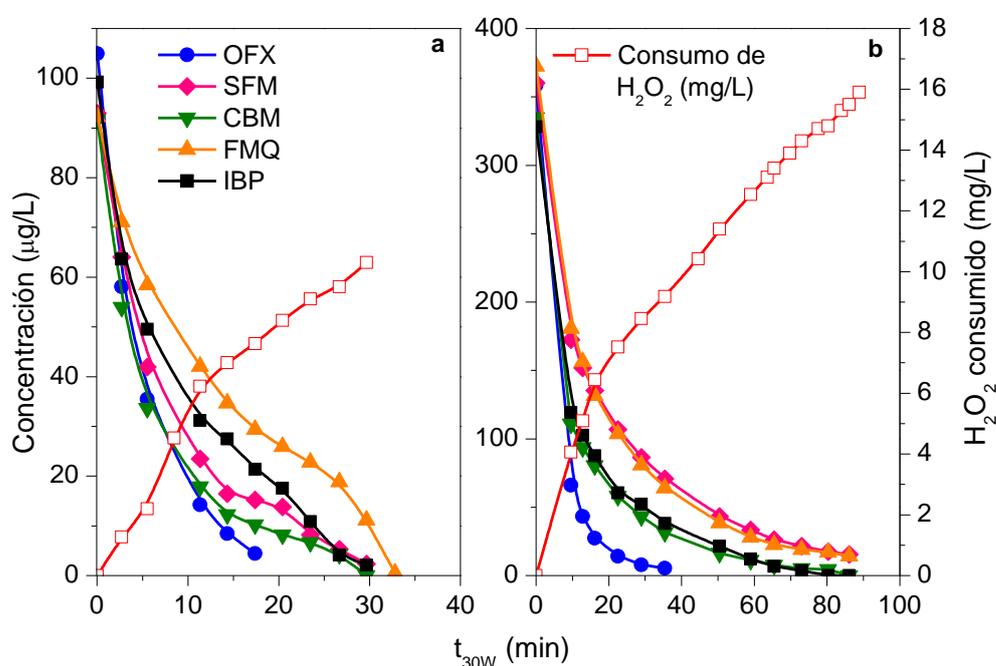
Los resultados mostraron que la dosificación tipo B requiere un mayor tiempo de iluminación ( $t_{30w}$ ) en ambos casos (véase Figura 3.25 a y b). La Tabla 3.9 muestra los tiempos de iluminación, energías y consumos de peróxido necesarios para alcanzar la misma degradación (90%) en todos los casos.

**Tabla 3.9.** Tiempos de iluminación, energías acumuladas y consumos de peróxido de hidrógeno necesarios para alcanzar una degradación del 90% del total de los cinco contaminantes mediante las dos posibles estrategias de dosificación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

FCV	$t_{30w}$ (min)	$Q_{UV}$ (kJ/L)	pH <sub>final</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> adicionado (mg/L)/Tipo de dosificación	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumido (mg/L)
1	23,5	6,0	3,6	12/A	7,0
1	42,0	10,6	4,2	12/B	6,4
4	35,4	9,0	4,0	18/A	9,2
4	60,4	15,30	3,8	18/B	9,6

Tanto en el agua sin concentrar (FCV1) como en el tratamiento del concentrado (FCV 4) para prácticamente el mismo consumo de  $H_2O_2$  en ambos casos, se puede observar que dosificando el peróxido desde el principio (tipo A) se obtienen mejores resultados tanto en tiempo de iluminación como en energía necesaria para degradar los contaminantes. Comparando el concentrado con el tratamiento directo en la dosificación tipo A se puede ver que para FCV 4 se requirió únicamente un 24% más de peróxido de hidrógeno y 33% más de tiempo y energía acumulada que para FCV 1.

En la Figura 3.26 se muestra la degradación de los contaminantes de forma individual para el caso más favorable, es decir, donde el peróxido de hidrógeno fue adicionado desde el principio (dosificación tipo A).



**Figura 3.26.** Degradación de los cinco contaminantes mediante foto-Fenton a pH5 con dosificación tipo A de  $H_2O_2$  (véase Tabla 3.9) para FCV 1 (a) y FCV 4 (b).

El cálculo de las velocidades de degradación de los contaminantes estudiados se ha llevado a cabo asumiendo que los contaminantes siguen una cinética de primer orden cuando la degradación es en medio acuoso mediante fotocatalisis homogénea [Radjenovic, 2009; Pérez-Moya, 2010; Michael, 2010]. La reacción determinante en este proceso es la reacción de radicales hidroxilo ( $HO^{\bullet}$ ) con el contaminante y, además, se considera que la concentración de  $HO^{\bullet}$  puede considerarse constante en cada caso y mucho mayor que C de manera que no es un factor limitante, ya que depende de las condiciones experimentales (concentración de Fe, irradiancia solar, temperatura, etc.), y

por tanto la velocidad de reacción depende únicamente de la concentración de contaminante.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{HO} \cdot C_{HO} \cdot C = k_{ap} \cdot C \quad \text{Ec. 3.3}$$

$$\int_{C_0}^C \frac{1}{C} dC = k_{ap} \int_0^t dt \quad \text{Ec. 3.4}$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{ap} \cdot t \quad \text{Ec. 3.5}$$

Teniendo en cuenta lo descrito en el Apartado 2.5, del Capítulo II Materiales y Métodos, sobre la evaluación de la radiación UV, el tiempo a considerar es el tiempo de iluminación normalizado definido en la ecuación 2.3, obteniéndose la relación entre la concentración de contaminante y  $t_{30w}$  (Ecuación 3.6):

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{ap} \cdot t_{30w} \quad \text{Ec. 3.6}$$

Según esto, la pendiente de la gráfica del  $\ln(C/C_0)$  frente al  $t_{30w}$ , proporciona la constante aparente o constante cinética de pseudo primer orden y así podremos determinar la velocidad de degradación en cualquier momento, conociendo la concentración de contaminante. De esta forma puede verse cómo afecta a la cinética en el tratamiento de los concentrados la mayor concentración de sales y de micro-contaminantes de forma conjunta.

**Tabla 3.10.** Constantes cinéticas y velocidad inicial de reacción para los ensayos mostrados en Figura 3.26.

	FCV 1					$\Sigma C$
	OFX	SFM	CBM	FMQ	IBP	
$k_{ap}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,172	0,100	0,100	0,055	0,072	0,090
$r_0$ ( $\mu\text{M}/\text{min}$ )	0,050	0,026	0,026	0,014	0,020	0,135
$R^2$	0,9987	0,9952	0,9933	0,9952	0,9886	0,9939
	FCV 4					$\Sigma C$
	OFX	SFM	CBM	FMQ	IBP	
$k_{ap}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,110	0,033	0,047	0,034	0,045	0,040
$r_0$ ( $\mu\text{M}/\text{min}$ )	0,117	0,052	0,079	0,051	0,087	0,266
$R^2$	0,9956	0,9793	0,9975	0,9878	0,9674	0,9977

En la Tabla 3.10 se puede ver que las constantes cinéticas correspondientes a FCV1 son muy superiores a las de FCV4, debido al efecto de concentrar el agua que provoca

un aumento en la concentración de sales. Sin embargo, la velocidad inicial es mayor para FCV4 como consecuencia de la mayor concentración inicial de microcontaminantes. Para el caso de la suma de todos los contaminantes ( $\Sigma C$ ), la velocidad inicial es prácticamente el doble para FCV4 comparado con FCV1.

#### **2.1.4. Estudios previos: Efecto de la concentración inicial de microcontaminantes en la velocidad de reacción**

El efecto de la concentración inicial de contaminantes sobre el proceso es muy importante para decidir hasta dónde nos interesaría concentrar, es decir, el aumento de la concentración de los contaminantes al seguir una cinética de primer orden implica que haya una mayor velocidad en el tratamiento de los concentrados, pero siempre hay un límite en el cuál puede dejar de ser favorable debido a la concentración de las sales que disminuyen la velocidad de reacción y además, debe tenerse también en cuenta su influencia sobre el consumo de peróxido de hidrógeno, que también aumenta debido a la concentración de las sales.

Las concentraciones seleccionadas en este estudio fueron 15, 60, 150 y 500  $\mu\text{g/L}$  de cada uno de los contaminantes evaluados. Los ensayos se realizaron en agua natural y no se utilizó el sistema de membranas ya que el objetivo era evaluar el efecto de la concentración inicial sin considerar, por el momento, el efecto de concentración de las sales. Se trabajó con 0,1mM de Fe(II) y una concentración inicial de peróxido de hidrógeno de 25 mg/L excepto para el experimento de mayor concentración de contaminantes (500  $\mu\text{g/L}$  de cada uno) en el que se adicionaron 50 mg/L de peróxido de hidrógeno. La Tabla 3.11 muestra un resumen de los resultados obtenidos en los distintos ensayos correspondientes a las diferentes concentraciones iniciales utilizadas (15, 60, 150 and 500  $\mu\text{g/L}$ ). La concentración inicial de 15  $\mu\text{g/L}$  fue seleccionada por ser la concentración base antes de concentrar mediante las membranas de nanofiltración, 60 y 150  $\mu\text{g/L}$  por ser las concentraciones esperadas si el agua se concentrara en un FCV de 4 y 10. La concentración mayor (500  $\mu\text{g/L}$ ) se fijó para determinar si concentrar los contaminantes en un FCV mayor de 10 es factible o no.

**Tabla 3.11.** Constantes cinéticas, velocidad inicial de reacción y tiempo de iluminación necesario para alcanzar un 90% de degradación de la suma de los cinco contaminantes a diferentes concentraciones iniciales para el tratamiento mediante foto-Fenton solar a pH 5.

FCV	$\Sigma C_0$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$t_{30W}$ (min)	$\text{H}_2\text{O}_2$ consumido (mg/L)	$k_{ap}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$r_0$ ( $\mu\text{M/min}$ )
1	75	52,7	13,0	$0,034 \pm 0,001$	0,9954	0,009
1	300	52,2	15,9	$0,033 \pm 0,001$	0,9999	0,031
1	750	53,4	16,0	$0,032 \pm 0,001$	0,9916	0,087
1	2500	144,0	39,2	$0,015 \pm 0,009$	0,9884	0,147

La degradación de los contaminantes siguió una cinética de primer orden en todos los casos y fue corroborada hasta una concentración total de 750  $\mu\text{g/L}$  para la que se obtuvo una constante cinética media igual a  $0,033 \pm 0,001 \text{ min}^{-1}$  (ver Tabla 3.11). De esta forma, se deduce que la generación de radicales hidroxilo mediante la adición de 0,1mM de Fe(II) y el peróxido inicial de 25 mg/L fue suficiente para conseguir la máxima velocidad de degradación y el factor limitante era la concentración de contaminantes.

Se debe destacar que el tiempo de iluminación necesario para degradar al menos el 90% de la suma de 75  $\mu\text{g/L}$  fue similar para el ensayo de degradación de 750  $\mu\text{g/L}$ , donde se obtuvo una velocidad inicial casi diez veces mayor (0,009  $\mu\text{M/min}$  y 0,087  $\mu\text{M/min}$  para 75  $\mu\text{g/L}$  y 750  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente). Sin embargo para el caso de la mayor concentración inicial de contaminantes (2.500  $\mu\text{g/L}$ ) la constante cinética fue significativamente más baja ( $k=0,015 \text{ min}^{-1}$ ) lo que sugiere que la cinética de primer orden ya no ajusta bien los resultados, fundamentalmente porque los radicales hidroxilo ya no pueden considerarse constantes y son un factor limitante en la ecuación 3.3. La concentración de radicales hidroxilo generados ya no son suficientes para obtener la velocidad máxima de degradación. También el tiempo de iluminación ( $t_{30W}$ ) fue mucho mayor que el necesario en los experimentos con concentraciones iniciales menores de 750  $\mu\text{g/L}$ . El peróxido de hidrógeno consumido fue similar en los ensayos con las concentraciones de 75, 300 y 750  $\mu\text{g/L}$  mientras que, tal y como se ha comentado anteriormente, para la concentración más alta éste fue significativamente mayor.

La Tabla 3.12 muestra las constantes cinéticas y velocidad inicial de cada contaminante de forma individual a las diferentes concentraciones iniciales. Claramente, se aprecia que el incremento de la velocidad inicial es proporcional hasta concentraciones menores de 150  $\mu\text{g/L}$  de cada contaminante, lo que implica que en el caso de utilizar un FCV mayor de 10 no es recomendable. Es necesario recordar que este estudio se ha hecho

sin concentrar el agua, si no añadiendo las diferentes concentraciones sobre agua natural. Es por tanto esperable que ese límite de 10 pueda incluso ser menor al intervenir el efecto negativo de la concentración de sales inorgánicas, como se verá más adelante. De la misma forma, este límite de 10 viene de la mano de trabajar en las condiciones experimentales de esta tesis, que proporcionan una concentración máxima de HO<sup>•</sup> determinada y que no puede ser mayor. El antibiótico OFX fue el producto farmacéutico degradado más rápidamente, obteniéndose una constante cinética de 0,13 min<sup>-1</sup>. Por el contrario, el SFM resultó ser el contaminante con una velocidad de reacción más lenta. Los valores de las constantes cinéticas de los diferentes compuestos se mantuvieron prácticamente constantes en todos los ensayos menos para el de mayor concentración, de la misma forma que ΣC<sub>0</sub> mostrada en Tabla 3.11.

**Tabla 3.12.** Constantes cinéticas y velocidad inicial de degradación de los cinco contaminantes a diferentes concentraciones iniciales durante el tratamiento de foto-Fenton solar en agua natural utilizando distintas concentraciones iniciales.

	<b>k<sub>ap</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>			
	<b>C<sub>0</sub> = 15</b> <b>µg/L</b>	<b>C<sub>0</sub> = 60</b> <b>µg/L</b>	<b>C<sub>0</sub> = 150</b> <b>µg/L</b>	<b>C<sub>0</sub> = 500</b> <b>µg/L</b>
<b>OFX</b>	0,130	0,130	0,120	0,080
<b>SFM</b>	0,024	0,024	0,022	0,011
<b>CBM</b>	0,034	0,033	0,033	0,008
<b>FMQ</b>	0,039	0,040	0,040	0,040
<b>IBP</b>	0,033	0,028	0,031	0,010
	<b>r<sub>0</sub> (µg/L·min)</b>			
<b>OFX</b>	1,95	7,80	18,00	40,00
<b>SFM</b>	0,36	1,44	3,30	5,50
<b>CBM</b>	0,51	1,98	4,95	4,00
<b>FMQ</b>	0,58	2,40	6,00	20,00
<b>IBP</b>	0,49	1,68	4,65	5,00

En base a los estudios previos en agua natural mostrados hasta el momento se obtuvieron diferentes pautas a seguir en la experimentación posterior:

- Adicionar únicamente el ácido sulfúrico necesario para poder eliminar carbonatos de forma que el pH no se modifique de forma significativa, hasta pH 5.
- Adicionar únicamente la cantidad de peróxido de hidrógeno necesaria para degradar los micro-contaminantes cuyo valor mínimo puede ser determinado mediante experimentos por dosis.

- Dosificar el peróxido de hidrógeno desde el principio, puesto que se mejora la eficiencia en el proceso y se minimiza su consumo.
- No sobrepasar un FCV mayor de 10.

### **2.1.5. Tratamiento de concentrados mediante foto-Fenton solar a pH 5: evaluación de diferentes FCV**

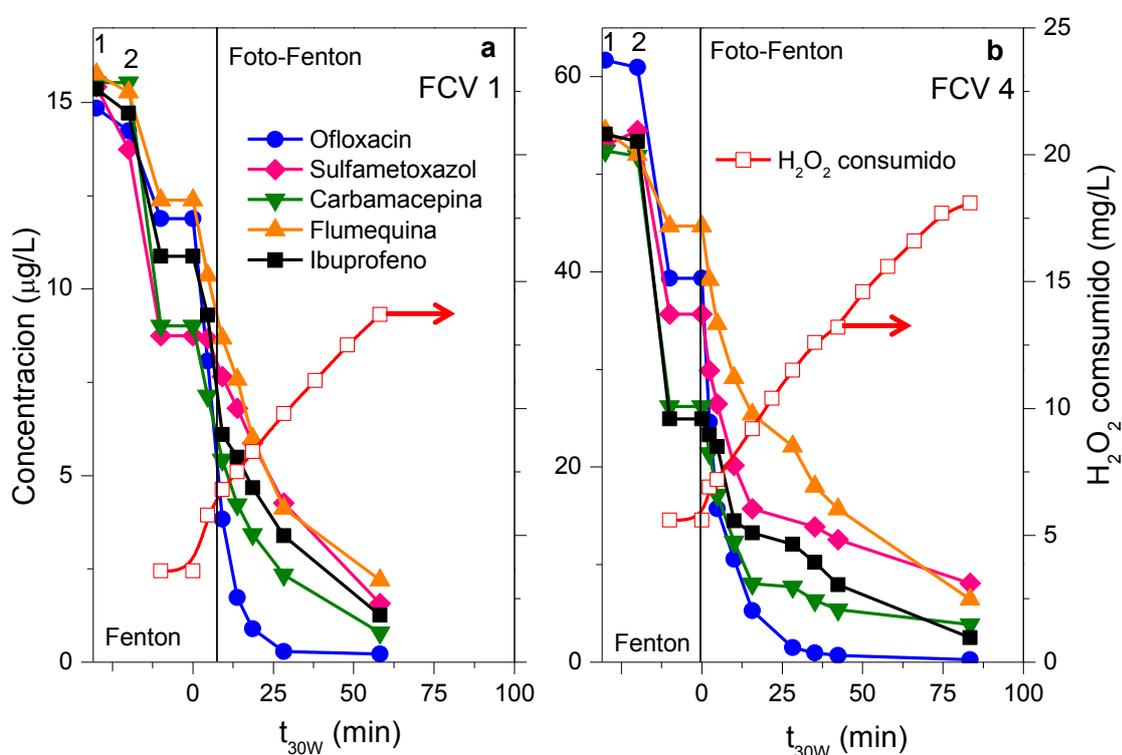
En base a los resultados preliminares obtenidos en la sección anterior mediante la adición de diferentes concentraciones de micro-contaminantes en agua natural (FCV1), se realizaron los FCV de 4 y 10 para compararlos. Las condiciones de operación fueron siempre las mismas: 0,1 mM Fe(II), 25 mg/L de peróxido de hidrógeno, pH inicial de 5, ausencia de carbonatos (menor de 25 mgHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/L) y una concentración inicial de micro-contaminantes de 15 µg/L (suma total de 75 µg/L) para ser concentrada en FCV 4 y 10.

Los resultados se compararon en términos de consumo de peróxido, tiempo de iluminación y energía necesarios para alcanzar un 90% de degradación de los fármacos. En dicho estudio deberá tenerse en cuenta que, la obtención de concentrados supone reducir el volumen de tratamiento de 1.000 L en un 75% para el FCV 4 y en un 90% para el FCV de 10 y que, a su vez, se obtiene de forma simultánea un efluente de alta calidad (750 y 900 L de permeado cuando se usa un FCV de 4 y 10, respectivamente). Además, en esta parte del estudio se ha querido ver el efecto producido por el proceso de Fenton, por lo que en las figuras se mostrarán primero los resultados de los procesos que tiene lugar en oscuridad y, seguidamente, bajo iluminación solar. La parte en oscuridad ( $t_{30W} < 0$ ) muestra resultados después de cada una de estas operaciones: adición de hierro (indicada como 1 en las figuras) y adición de peróxido de hidrógeno (indicada como 2 en las figuras).

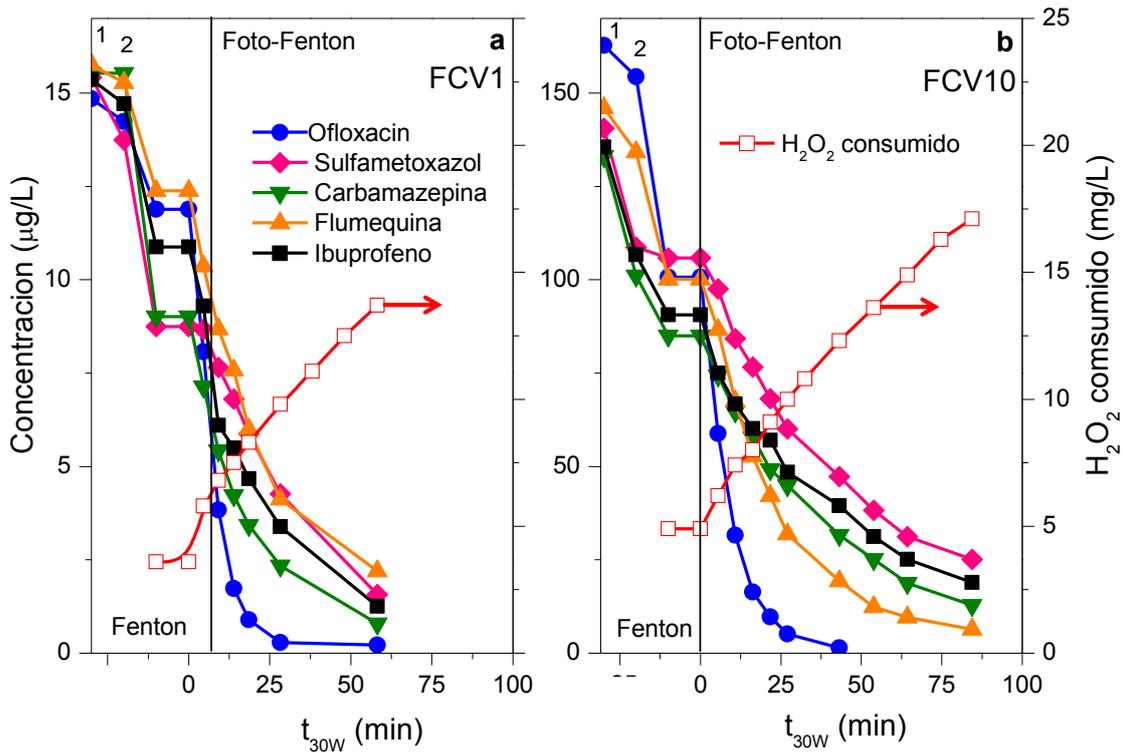
Al adicionar el peróxido de hidrógeno en oscuridad en presencia del Fe(II) se lleva a cabo la reacción de Fenton. Para todos los experimentos se procedió de la misma forma y la muestra tomada antes de destapar el reactor fue guardada en oscuridad y vuelta a analizar al terminar los experimentos con el fin de ver el efecto de Fenton con el tiempo (en aproximadamente 3 horas). Se puede decir que el efecto de Fenton con baja concentración de hierro y peróxido no es significativo. La concentración de hierro seleccionada reacciona con el peróxido en oscuridad generando radicales hidroxilo suficientes sólo para degradar un 30-36% de la suma total de los fármacos adicionados

al agua. Transcurridos 20 minutos en oscuridad desde que se adicionó el peróxido de hidrógeno se procedía a destapar el reactor CPC.

En la Figura 3.27 se muestra la degradación de los cinco micro-contaminantes de forma individual para tratamiento de FCV 4 (Figura 3.27 b) mediante foto-Fenton solar, en las condiciones iniciales anteriormente descritas, comparado con el tratamiento directo FCV1 (Figura 3.27 a). En ambos casos, el comportamiento de la degradación de cada uno de los micro-contaminantes fue muy similar, siendo los más recalcitrantes la FMQ y el SFM y el compuesto que se degrada con más rapidez el OFX.



**Figura 3.27.** Degradación de los cinco micro-contaminantes en agua natural mediante foto-Fenton solar a pH5, utilizando 0,1mM Fe(II) y 25 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para FCV1 (a) y para FCV4 (b). (1) Adición Fe(II); (2) adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 3.28.** Degradación de los cinco micro-contaminantes en agua natural mediante foto-Fenton solar a pH5, utilizando 0,1mM Fe(II) y 25 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> iniciales para FCV1 (a) y para FCV 10 (b). (1) Adición Fe(II); (2) adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

El tratamiento de FCV10 (Figura 3.28 b) se compara de nuevo con el tratamiento de FCV1 (Figura 3.28 a), puesto que es el ensayo principal de comparación con los concentrados y se utiliza de base para conocer si el uso de la NF produce mejoras sobre la velocidad de reacción y/o sobre consumo de reactivos. El OFX fue el único de los cinco micro-contaminantes, que fue degradado por debajo del límite de detección, en todos los casos, incluso en el FCV 10. En el caso del FCV10, los más recalcitrantes fueron, en este caso, IBP y SFM.

A pesar de que las concentraciones iniciales fueron muy diferentes, el tiempo de iluminación y peróxido de hidrógeno consumido fue en todos los casos muy similar (véase Tabla 3.13), lo que refuerza la idea de que con una concentración inicial de hierro de 0,1 mM se generan radicales hidroxilo suficientes para la degradación de los contaminantes en FCV 1, 4 y 10 utilizando una concentración de peróxido de hidrógeno inicial de 25 mg/L en agua natural. Por otro lado, se debe destacar que en los concentrados de FCV 4 y 10 la concentración de iones inorgánicos fue mayor, por lo que se obtuvieron constantes cinéticas menores, debido al aumento del tiempo de reacción por el efecto del alto contenido inorgánico, como se verá a continuación. A modo de resumen, en la Tabla 3.13 se recogen todos los resultados correspondientes a

una degradación del 90%. Estos resultados muestran de forma simultánea el efecto de concentración de las sales y el efecto del aumento de la concentración inicial de micro-contaminantes sobre el proceso foto-Fenton a pH 5.

**Tabla 3.13.** Resultados de foto-Fenton solar a pH5, 0,1 mM Fe(II) y 25 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en agua natural a diferentes concentraciones iniciales de micro-contaminantes y diferentes FCV (4 y 10) en agua natural, para una degradación de 90% de la concentración inicial.

FCV	1	1	4	1	10
$\Sigma C_0$ ( $\mu\text{g/L}$ )	75	300	300	750	750
pH inicial	5,5	5,1	5,0	5,4	5,5
pH final	3,8	4,0	3,9	4,0	4,1
[Fe <sub>total</sub> ] <sub>inicial</sub> (mM)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
[Fe <sub>total</sub> ] <sub>final</sub> (mM)	0,002	0,003	0,008	0,004	0,004
[Cl <sup>-</sup> ] (mg/L)	226	278	870	305	1.200
[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] (mg/L)	250	255	900	366	2.000
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumido (mg/L)	13,0	15,9	16,6	16,0	16,3
Degradación por Fenton (%)	31	35	38	27	33
t <sub>30W</sub> (min)	52,7	52,2	74,2	53,4	74,8
Q <sub>UV</sub> (kJ/L)	12,9	13,3	18,9	13,5	18,9
k <sub>ap</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,034	0,033	0,024	0,032	0,020
R <sup>2</sup>	0,9954	0,9999	0,9991	0,9916	0,9956
r <sub>0</sub> ( $\mu\text{M/min}$ )	0,009	0,031	0,026	0,087	0,064

En relación a los experimentos del tratamiento directo (FCV1) con concentraciones iniciales de micro-contaminantes distintas (75, 300 y 750  $\mu\text{g/L}$ ), el valor de la constante cinética se puede considerar constante y consecuentemente la velocidad inicial es proporcional a la concentración, tal y como se mostró en Tabla 3.11 y se vuelven a mostrar en la Tabla 3.13, para comparar con los datos obtenidos de los concentrados FCV4 y 10. La cinética de reacción no se ve afectada sustancialmente por el contenido en sales inorgánicas (reduciéndose únicamente en un 30%, aproximadamente) ya que para FCV4 y FCV10 son  $k=0,024 \text{ min}^{-1}$  y  $k=0,020 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente. Con respecto al consumo de peróxido de hidrógeno se observó un aumento del 21% para FCV 4 y un 20% para FCV10, es decir los consumos ascendieron de 13,0 a 16,6 y 16,3 mg/L de

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente (véase Tabla 3.13). El tiempo de iluminación se incrementó en un 29% para FCV4 y en un 29,5% para FCV10. Con respecto a la energía en ambos casos fue de 18,9 kJ/L para la eliminación de cuatro (FCV4) y diez veces (FCV10) más de carga orgánica lo que supone un aumento en la energía necesaria en ambos casos del 32%. Por tanto, y teniendo en cuenta que la obtención de concentrados supone reducir el volumen de tratamiento de 1.000 L en un 75% para el FCV 4 y en un 90% para el FCV de 10 y que, a su vez, se obtiene de forma simultánea un efluente de alta calidad (750 y 900 L de permeado cuando se usa un FCV de 4 y 10, respectivamente), en el caso de cada parámetro se consiguen las siguientes mejoras: (i) consumo de peróxido por masa de micro-contaminante eliminado de 0,173 mg/μg, 0,055 mg/μg y 0,020 mg/μg, para FCV 1, 4 y 10, respectivamente; y (ii) energía necesaria por masa de micro-contaminante eliminado 0,172 kJ/μg, 0,063 kJ/μg y 0,025 kJ/μg para FCV 1, 4 y 10, respectivamente.

Con respecto a la evolución del hierro se va perdiendo durante el transcurso del tratamiento como consecuencia del pH 5, lo cual no impide que el proceso transcurra hasta alcanzar degradaciones superiores al 90% (en la Tabla 3.13 se muestran concentraciones iniciales y finales). En un estudio realizado por Moncayo-Lasso, et al. 2008 se evaluó la degradación de una mezcla de catecol, resorcinol e hidroquinona a pH 3 y 5 en agua de río en reactores CPC. La degradación para ambos valores de pH fue similar con concentraciones de hierro iniciales de 5 mg/L de Fe(III) (0,09 mM). Según Pignatello et al. 2006, a pH 5 si la concentración de hierro en disolución se encuentra por debajo de 0,1mM, se atenúa la rápida hidrólisis del Fe(III) y por lo tanto la precipitación en sus correspondientes hidróxidos, permaneciendo el hierro en disolución. Además, a pH 5 especies como Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> están presentes [Gallard, 1999] en concentraciones mayores que otras especies más foto-activas como Fe(OH)<sup>2+</sup> y Fe(III), y por ello el proceso a ese pH transcurre lentamente [Fausta, 1990].

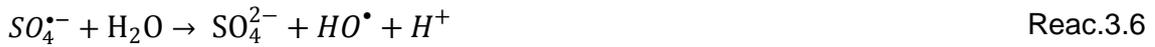
### 2.1.6. Efecto del aumento de la concentración de las sales inorgánicas a diferentes FCV

Concentrar las sales, en un FCV de 4 y de 10, hizo que los valores de las constantes cinéticas disminuyeran hasta  $k=0,024 \text{ min}^{-1}$  para FCV 4 y  $k= 0,020 \text{ min}^{-1}$  para FCV 10 (Tabla 3.13). Probablemente porque la presencia de aniones, fundamentalmente cloruros y sulfatos, hace que se den una serie de reacciones que consumen radicales hidroxilo y/o generan radicales con menor poder oxidante que los radicales hidroxilo.

La presencia de sales inorgánicas en altas concentraciones, principalmente iones cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) y sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), generan una serie de reacciones, que hace que se formen especies con un poder oxidativo menor que el radical hidroxilo, pero que también pueden estar contribuyendo en parte a la degradación de los principios activos. En presencia de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y radicales  $\text{HO}^\bullet$  se produce la generación de radicales  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  de acuerdo con la reacción 3.1. Estos radicales, menos reactivos que los  $\text{HO}^\bullet$ , pueden a su vez reaccionar con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  presente en el medio (reacciones 3.2 – 3.3) consumiendo el  $\text{H}_2\text{O}_2$  de manera ineficiente, ya que no genera  $\text{HO}^\bullet$ , pero a su vez, mediante la reacción Reac. 3.4 también pueden generarse aniones persulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) que poseen un poder oxidante de 2.01 V [Devi, 2013].



No obstante, el consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como se ha podido observar no fue muy elevado en los concentrados donde la concentración de sulfato en el medio fue mayor que en el agua sin concentrar (entre 900 y 2.000 mg/L para FCV 4 y 10, respectivamente). Esto se debe a que en presencia de altas concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  se genera una cantidad de radicales  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  suficiente para contribuir a la oxidación de los contaminantes orgánicos, ya que éstas especies poseen también un fuerte carácter oxidante (2,6 V) [De Laat, 2005]. Además, el anión persulfato generado a partir de la presencia de radicales sulfato (Reac. 3.4) puede reaccionar con el Fe(III) en disolución generando más radicales sulfato en el medio (Reac.3.5) y a través de la Reac. 3.6 aportar radicales hidroxilo al medio de reacción [Devi, 2013].



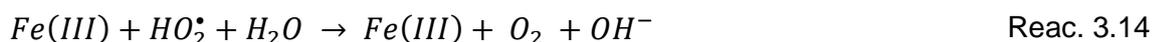
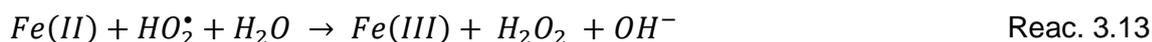
Zapata et al. 2009 observaron que el consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la degradación de plaguicidas por foto-Fenton se redujo a medida que la concentración de sulfato en el medio era mayor (entre 300 y 500 mg/L en su estudio), lo que apoya el efecto beneficioso de la generación de radicales  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  en la degradación, que reduce el consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Al igual que los iones  $\text{SO}_4^{2-}$ , los iones  $\text{Cl}^-$  pueden reaccionar con los radicales  $\text{HO}^{\bullet}$  generando otros radicales menos reactivos ( $\text{Cl}^{\bullet}$  y  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ ) como se muestra en las reacciones 3.7 – 3.9 [De Laat, 2006]. Estos radicales reaccionan también con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  incrementando el consumo global durante el proceso de degradación mediante foto-Fenton según las reacciones 3.10 – 3.11. De nuevo en el estudio llevado a cabo por Zapata et al. 2009 se determinó que el efecto negativo causado por los cloruros fue más significativo que el de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  ya que hay dos especies consumidoras de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{Cl}^{\bullet}$  y  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ ). No obstante, se observó que cuando la concentración de  $\text{Cl}^-$  fue suficientemente elevada (> 1.000 mg/L), el efecto negativo sobre el consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se estabilizó ya que las grandes cantidades de radicales  $\text{Cl}^{\bullet}$  y  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  generados podían estar contribuyendo también la degradación de compuestos fácilmente oxidables ya que poseen un fuerte carácter oxidante ( $E_{\text{oSHE}}, \text{Cl}^{\bullet}/\text{Cl}^- = 2.41 \text{ V}$ ;  $E_{\text{oSHE}}, \text{Cl}_2^{\bullet-}/2\text{Cl}^- = 2.09 \text{ V}$ ). En nuestro caso en los concentrados, las concentraciones encontradas de cloruros fueron entre 870 y 1.200 mg/L.



Cabe además destacar, que la generación de radicales hidroxiperóxido ( $\text{HO}_2^{\bullet}$ ) también pueden contribuir a la degradación de la materia orgánica aunque en mucha menor medida que radicales tales como hidroxilo, cloruro y sulfato. Los radicales  $\text{HO}_2^{\bullet}$  o  $\text{O}_2^{\bullet-}$  se encuentran en equilibrio dependiendo del pH. A un pH ácido, la forma predominante es

el radical hidroxiperóxido ( $HO_2^*$ ), y entre valores de pH de 6,2 a 8,7 la forma predominante es el radical aniónico superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) (Reac. 3.12) [Huang, 2012]. Por lo tanto, a pH 5, la concentración de  $HO_2^*$ , será elevada y puede además reaccionar con el Fe(II) y Fe(III) según la reacción 3.13 y 3.14, y entre ellos mismos (Reac. 3.15) generando peróxido de hidrógeno y oxígeno disuelto.



## 2.2 Evaluación del uso del EDDS como agente complejante del hierro a pH neutro para diferentes FCV

En aguas naturales la concentración de hierro disuelto es baja y la mayor parte del hierro se encuentra complejado con ligandos orgánicos, tales como ácidos policarboxílicos. Los policarboxilatos tales como citrato, maleato y oxalato son los constituyentes más comunes de las aguas naturales y se llegan a encontrar en aguas superficiales, en precipitaciones, niebla e incluso en suelos. Estos pueden formar complejos con Fe(III) e incrementar la disolución del hierro en las aguas, además de llevar a cabo reacciones foto-químicas muy rápidas bajo radiación solar que conducen a la generación de especies oxidantes [Huang tesis]. Por ello, el estudio de la fotoquímica de los complejos de Fe(III) está tomando en los últimos años un papel muy importante para poder llevar a cabo el proceso foto-Fenton solar en condiciones de pH cercano a la neutralidad [Souza, 2014; Wu, Y 2014; De Luca, 2014].

Los ácidos aminopolicarboxílicos (AAPC) presentan un comportamiento similar a los ácidos policarboxílicos. Entre los AAPC, el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) ha sido el agente quelante más ampliamente utilizado para estos procesos. Si bien presenta la desventaja de que se trata de un contaminante no biodegradable y además se encuentra en la lista de contaminantes prioritarios (contaminante orgánico persistente), debido a que el EDTA se descompone en el medio ambiente en ácido etilendiamina triacético y, posteriormente, en dicetopiperazina [Yuan, 2006]. La dicetopiperazina es considerada un contaminante persistente, similar a los bifenilos policlorados (PCB) y al diclorodifenil tricloroetano (DDT). El grupo de investigación de Prof. Gilles Mailhot CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique, París Francia)

empezó a trabajar con el ácido (S,S)-Etilendiamino-N,N'-disuccinico (EDDS), ya que éste es un isómero estructural del EDTA y demostraron que el complejo es estable en solución acuosa bajo condiciones de pH neutro (agua desmineralizada) y fotoquímicamente eficiente. Existen tres estereoisómeros del EDDS, entre los cuales el más fácilmente biodegradable es [S, S']-EDDS [Schowanek, 1997; Metsarinne, 2001; Tandy, 2006; Huang, 2012; Li, 2011].

En estudios realizados por nuestro grupo de investigación donde se evaluó el proceso de foto-Fenton solar de efluentes de EDAR (FCV1) con oxalato, ácidos húmicos y EDDS a pH neutro, se obtuvieron resultados prometedores con el EDDS alcanzando tasas de degradación mayores del 80% en tiempos de iluminación menores 10 minutos [Klamerth, 2012 y 2013]. En el estudio realizado por Klamerth et al. 2012 con EDDS a pH neutro se evaluaron dos relaciones de Fe(III):EDDS, 1:1 y 1:2, obteniendo mejores resultados en términos de tiempo de iluminación y consumo de peróxido cuando se utilizó la relación 1:2, debido posiblemente a que la fotólisis del complejo promueve la generación de radicales hidroxilo (Reac. 3.16 y 3.17) [Stasicka, 2011].



### 2.2.1. Estudios previos: Estabilidad del complejo Fe(III):EEDS

Se ha querido determinar la estabilidad del complejo en la matriz acuosa ensayada, utilizando diferentes concentraciones iniciales de hierro (manteniendo el ratio Fe(III):EDDS de 1:2), en función del pH, la presencia o no de carbonatos en el agua y en presencia de peróxido de hidrógeno, todo ello en oscuridad. Se pretendía cubrir todo el abanico de posibilidades que se puede dar durante un tratamiento de agua, teniendo en cuenta el pH habitual del agua y los valores de pH que pueden considerarse adecuados para el proceso de foto-Fenton. Los ensayos fueron llevados a cabo en reactores de 250mL con agitación suave a escala de laboratorio. Las concentraciones de hierro en disolución seleccionadas fueron 0,1, 0,2, 0,3 y 0,4 mM y una relación Fe(III):EDDS de 1:2. Para estudiar el efecto del peróxido de hidrógeno sobre el complejo, se seleccionó una concentración inicial de 50 mg/L (1,5 mM) puesto que Huang et al. 2013 demostraron que la utilización de concentraciones mayores supone la pérdida del efecto positivo que tiene la adición del EDDS sobre el proceso foto-Fenton, debido a que el peróxido de hidrógeno en exceso también actúa de captador de radicales hidroxilo ( $k_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{HO}^\bullet} = 2,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [Buxton, 1998] disminuyendo la reactividad del sistema.

Los resultados mostraron que a pH 3, 6, 7, y 9 sin carbonatos presentes en el agua, la concentración de hierro se mantuvo constante durante las dos horas ensayadas en oscuridad. Transcurrido ese tiempo, al adicionar peróxido de hidrógeno, la concentración de hierro en disolución disminuyó sólo cuando el pH de trabajo fue de 9 (véase Tabla 3.14), tornando la solución en un color amarillento debido a la precipitación del Fe(III) en forma de hidróxido. Se encontró el mismo efecto en las pruebas realizadas con presencia de carbonatos a pH 7 o superior, ya que pH inferior no es posible en estas condiciones. En la Tabla 3.14 se presentan los resultados y en qué condiciones tuvo lugar la precipitación del hierro.

**Tabla 3.14.** Porcentaje de hierro en disolución al adicionar peróxido de hidrógeno en oscuridad a diferentes valores de pH.

pH	Fe(III) (mM)	EDDS (mM)	Hierro en disolución (%)
<b>Agua natural sin carbonatos</b>			
3	0,1	0,2	>90
3	0,2	0,4	>90
3	0,3	0,6	>90
3	0,4	0,8	>90
6	0,1	0,2	>90
6	0,2	0,4	>90
6	0,3	0,6	>90
6	0,4	0,8	>90
7	0,1	0,2	>90
7	0,2	0,4	>90
7	0,3	0,6	>90
7	0,4	0,8	>90
9	0,1	0,2	35
9	0,2	0,4	85
9	0,3	0,6	86
9	0,4	0,8	>90
<b>Agua natural con carbonatos</b>			
7	0,1	0,2	<10
7	0,2	0,4	15
7	0,3	0,6	35
7	0,4	0,8	60
9	0,1	0,2	15
9	0,2	0,4	17
9	0,3	0,6	26
9	0,4	0,8	40

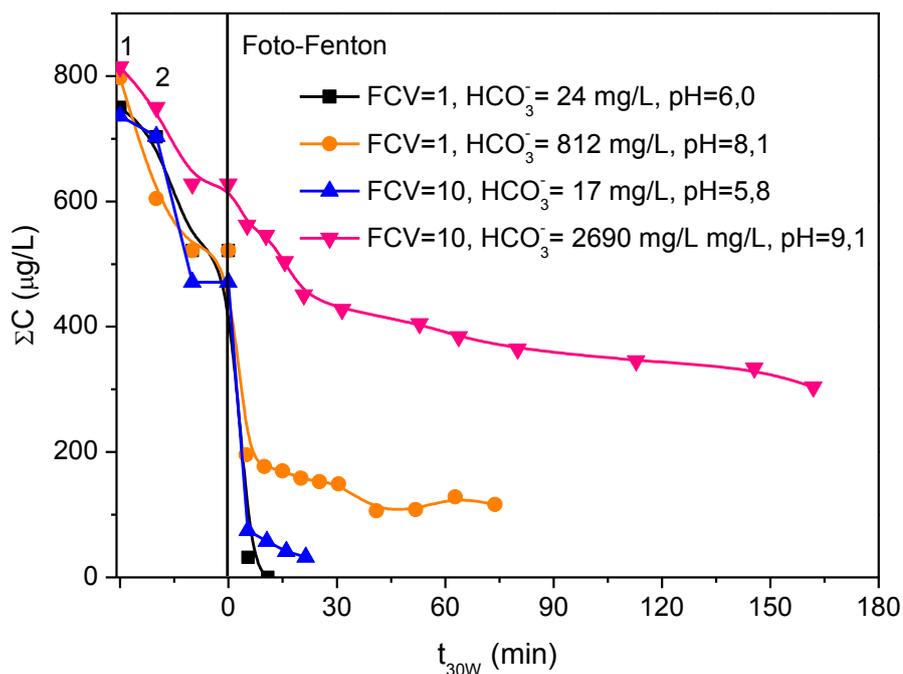
Estos estudios preliminares indican que a pH neutro o básico el complejo Fe(III):EDDS se ve seriamente afectado por la presencia de los carbonatos, los cuales favorecen que

el complejo se desestabilice y, consecuentemente, el hierro deje de estar complejado y precipite. Sin embargo, al trabajar sin carbonatos el EDDS fue capaz de mantener el hierro en disolución en un amplio rango de pH (entre 3 y 7).

### **2.2.2. Tratamiento de concentrados con EDDS: evaluación de diferentes FCV**

Como se ha comentado en el apartado anterior, una concentración superior a 50 mg/L (1,5 mM) de peróxido de hidrógeno causa una pérdida de eficiencia en el proceso de foto-Fenton con el complejo Fe(III):EDDS [Huang, 2013], por lo se tomó esta concentración como máxima. A partir de aquí y en adelante, se mostraran los resultados como suma total de concentraciones de los cinco micro-contaminantes, debido a que el comportamiento individual de cada contaminante en términos de degradación relativa, ante cualquier cambio, en las condiciones experimentales se repite. Por ejemplo, el OFX siempre fue el primer compuesto en ser degradado, mientras que la FMQ y SFM fueron los más recalcitrantes. Y además las tendencias en la velocidades de reacción, consumo de peróxido, etc, entre cada uno individualmente y la suma de todos es la misma.

Para determinar el efecto causado por el contenido de las sales en agua natural se realizó además el tratamiento del agua sin concentrar (FCV 1) pero adicionando la concentración inicial de contaminantes esperada en FCV 10 (unos 150 µg/L de cada micro-contaminante). Y se trabajó con y sin carbonatos (la ausencia de carbonatos se considera cuando su concentración es inferior a 25 mg/L). Para eliminar carbonatos se adicionó la cantidad exacta de ácido para no modificar de forma significativa el pH. Para los ensayos con carbonatos no se modificó el pH del agua natural. La concentración de hierro fue 0,1 mM y con EDDS en la relación 1:2. Estos resultados se presentan en la Figura 3.29.



**Figura 3.29.** Degradación de cinco micro-contaminantes a 15 µg/L y FCV 10 y a FCV 1 pero enriquecido con cinco micro-contaminantes a 150 µg/L con Fe(III):EDDS 1:2 (0,1 mM de hierro). Efecto de la presencia o ausencia (muy baja concentración) de carbonatos en la degradación. (1) Adición H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (2) adición de Fe(III)/EDDS.

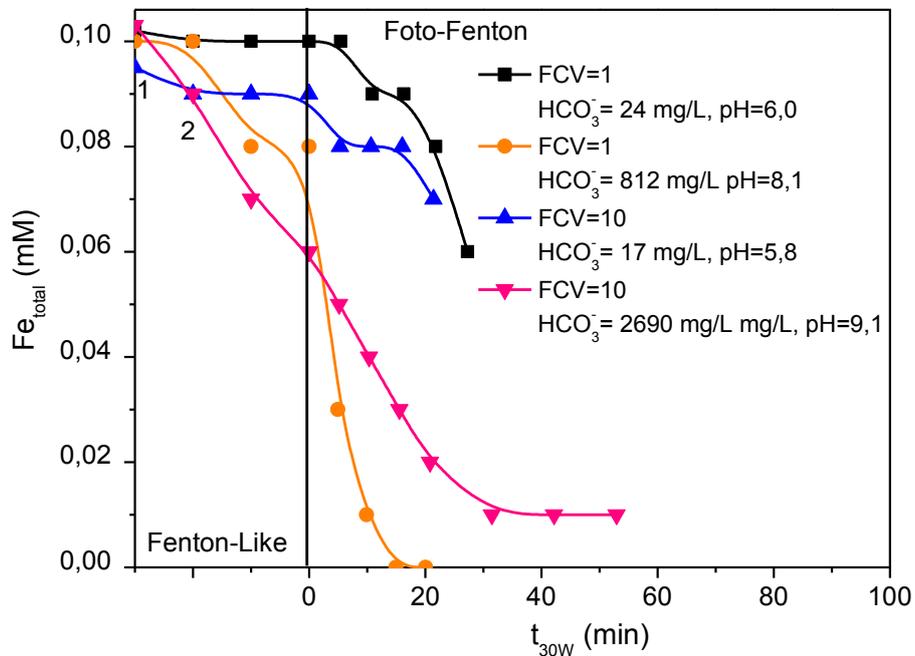
En la Figura 3.29 se muestra a  $t < 0$  (oscuridad) la degradación debida al Fenton, conocido como Fenton-like cuando el hierro inicial utilizado es Fe(III). Se adicionó primero el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (punto 1, Figura 3.29) y, antes de destapar el reactor, se adicionó el complejo preparado justo en el momento en el que se iba a utilizar (punto 2, Figura 3.29). La degradación debida el Fenton-like no fue superior del 31% cuando hay carbonatos presentes y del 36% cuando no hay carbonatos. El efecto de concentrar los contaminantes y por tanto otros componentes y la presencia o no de carbonatos en disolución sobre la eficiencia del proceso se muestra en Tabla 3.15.

Evidentemente, cuando hay carbonatos en el agua la velocidad de reacción se ve muy afectada. Para el caso de FCV1 la velocidad inicial descendió en un 77% y la degradación a los 40 min de iluminación se detuvo (véase Figura 3.29). Un resultado similar se obtiene al comparar FCV 10 con y sin carbonatos, ya que la velocidad descendió un 92% en presencia de carbonatos. Esto ocurre principalmente debido a la desestabilización del complejo y la pérdida del hierro por precipitación (véase Figura 3.30). Hay que destacar que el complejo a su vez es foto-degradado (Reac. 3.16) generando un aporte de radicales hidroxilo (Reac, 3.17) [Stasicka, 2011] efecto que favorece al proceso cuando no hay carbonatos presentes.

**Tabla 3.15.** Constantes cinéticas, velocidad inicial de reacción, tiempo de iluminación ( $t_{30W}$ ) y energía para alcanzar más de un 90 % de degradación de la suma de los cinco contaminantes a FCV 1 y FCV10 con y sin carbonatos durante foto-Fenton solar con EDDS.

[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (mg/L)	FCV	Q <sub>UV</sub> (kJ/L)	t <sub>30W</sub> (min)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumido (mg/L)	k <sub>ap-1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	r <sub>0</sub> (μM/min)
24	1	2,8	11	40	0,067	0,9999	0,244
812	1	19	74 (85%*)	38	0,015	0,9539	0,054
17	10	4,0	16	25	0,055	0,9972	0,202
2690	10	40	162 (63%*)	77	0,005	0,9331	0,016

\* se alcanza menos del 90% de degradación

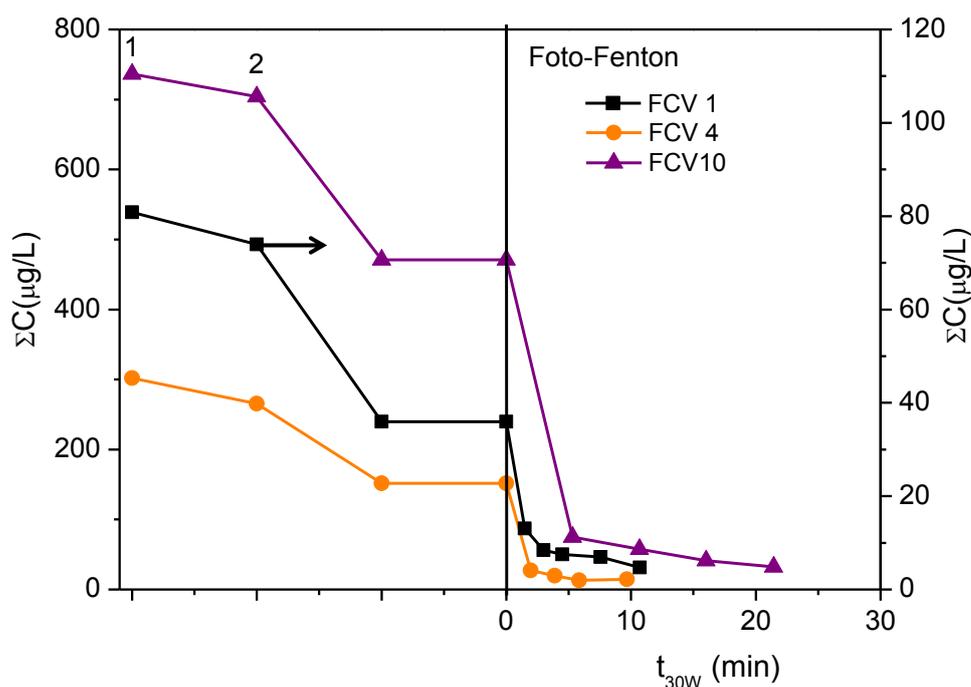


**Figura 3.30.** Evolución del hierro total en disolución en los experimentos mostrados en Figura 3.29. (1) Adición H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (2) adición de Fe(III)/EDDS.

Cuando se trabaja con Fe(III):EDDS a un pH elevado, el hierro también se va perdiendo a pesar de estar complejoado. En presencia de carbonatos, esta pérdida es rápida, mientras que cuando los carbonatos han sido eliminados el hierro se mantiene en disolución un tiempo suficiente que permite alcanzar una degradación muy importante en los micro-contaminantes en todos los casos (Figura 3.29). Con estos experimentos realizados en planta piloto se corroboran los ensayos realizados a escala de laboratorio, con respecto a la estabilidad del hierro y mostrados en la Tabla 3.14. En función de estos resultados se decidió llevar a cabo los experimentos en agua natural con la previa eliminación de carbonatos, intentando no modificar de forma significativa el pH.

A continuación, se evaluó el comportamiento del proceso bajo diferentes FCV (Figura 3.31). Las concentraciones ensayadas de la mezcla son las mismas que anteriormente, es decir, para el agua sin concentrar (FCV 1)  $\Sigma C_0=75 \mu\text{g/L}$  y para los concentrados de FCV 4 y FCV 10 se alcanzaron concentraciones 4 y 10 veces mayores después de la concentración mediante nanofiltración (Tabla 3.3, página 164, Apartado 1.2.1).

En la etapa de los ensayos en la oscuridad (30 min de duración), el  $\text{H}_2\text{O}_2$  fue adicionado en primer lugar (marcado como 1). La reacción de Fenton-like (segunda etapa después de 10 minutos) después de adicionar el complejo  $\text{Fe(III):EDDS}$  (20 min antes de iluminar) causó una degradación significativa (véase Tabla 3.16), pero que se detiene después unos minutos y no continúa hasta que el fotorreactor no se ilumina (foto-Fenton). Los resultados de tiempo de iluminación, energía necesaria y consumos de peróxido son mostrados en la Tabla 3.16, así como las constantes cinéticas de reacción y la velocidad inicial.



**Figura 3.31.** Degradación de la suma de cinco contaminantes a  $15 \mu\text{g/L}$  en diferentes FCV con  $\text{Fe(III):EDDS}$  1:2 (0,1 mM de hierro) y sin carbonatos. (1) Adición  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; (2) adición de  $\text{Fe(III):EDDS}$ .

Claramente, los resultados en relación a la energía acumulada y al tiempo de iluminación son mejorados con respecto a los experimentos realizados sin agente complejante teniendo en cuenta que se trabajó con la misma concentración de hierro inicial (0,1 mM) (véase Tabla 3.13, página 202 Apartado 2.1.5). La energía acumulada

para conseguir una degradación mayor del 90% fue similar para FCV 1 y 4 (Tabla 3.16) y un 95% menor, en ambos casos, que la necesaria sin el uso de EDDS (12,9 kJ/L para FCV1 y 18,9 kJ/L para FCV 4, según se mostró en la Tabla 3.13, página 202). Para el caso del FCV 10, la energía necesaria fue un 92% menor cuando se utilizó EDDS que FCV 10 sin EDDS (18,9 kJ/L, Tabla 3.13).

**Tabla 3.16.** Velocidad inicial de reacción, tiempo de iluminación ( $t_{30W}$ ) y energía para alcanzar más de un 90% de degradación de la suma de los cinco contaminantes ( $C_0=15 \mu\text{g/L}$ ) a FCV 1, 4 y 10 sin carbonatos durante foto-Fenton solar con EDDS.

FCV	Fenton like	$Q_{UV}$ (kJ/L)	$t_{30W}$ (min)	$\text{H}_2\text{O}_2$ consumido (mg/L)	$r_0$ ( $\mu\text{M}/\text{min}$ )
1	56%	0,76	2,9	25	0,034
4	50%	0,99	3,9	25	0,108
10	36%	1,36	5,3	25	0,202

Estos resultados muestran el interés de trabajar con EDDS ya que aumenta significativamente la velocidad de reacción, lo cual puede suponer una reducción directa en la superficie de CPCs necesaria para el tratamiento a pH neutro. Por otro lado, el consumo de peróxido de hidrogeno fue ligeramente mayor (alrededor de un 20%) que cuando se trabajó sin EDDS a pH 5, debido a que el COD inicial al utilizar EDDS se ve incrementado. Una concentración de 0,2 mM de EDDS aporta un COD de 24 mg/L.

### **3. Foto-Fenton solar modificado para el tratamiento de concentrados de nanofiltración de efluente de EDAR**

---

En este apartado se muestran los resultados de foto-Fenton solar en efluente de EDAR. En primer lugar (Apartado 3.1) se muestran los estudios llevados a cabo con el efluente enriquecido con CBM, IBP, FMQ, OFX y SFM, realizando pruebas a diferentes concentraciones iniciales de mayor a menor. Esto ha permitido realizar los diferentes estudios analíticos con la sencillez de la técnica cromatográfica en los primeros pasos, para posteriormente reducir la concentración acercándose a condiciones similares a la realidad y, de esta forma, afinar los resultados usando técnicas de extracción previas a las técnicas cromatográficas. En segundo lugar (Apartado 3.2), se muestran los ensayos realizados con el efluente sin enriquecer, monitoreando la degradación de todos los micro-contaminantes mediante SPE y LC/MS/MS. En todos los casos se ha evaluado el tiempo de iluminación, energía y consumos de reactivos principales necesarios para alcanzar una degradación mayor del 90%.

#### **3.1. Tratamiento de concentrados mediante foto-Fenton solar modificado en efluente de EDAR enriquecido con cinco micro-contaminantes**

En función a los resultados en agua natural obtenidos en el apartado anterior (Apartado 2), se decidió empezar a trabajar con efluente de EDAR. Toda la parte experimental fue llevada a cabo en concentrados de efluente de EDAR para un FCV de 4, ya que el FCV de 10 en agua natural generó muchos problemas tanto a la hora de operar la planta como de mantenimiento. Con un FCV de 10 se observó una mejora en la velocidad inicial de reacción, pero debido al alto contenido inorgánico se obtuvieron mayores consumos de peróxido, tiempo y energía, por lo que fue descartado. En estas condiciones, se entendió que usando efluente de EDAR el FCV 10 podía ser aún menos conveniente. Por otro lado en esta sección, se presenta el trabajo realizado en condiciones suaves a pH 5 y utilizando agentes complejantes del hierro para poder trabajar en condiciones cercanas a la neutralidad.

El trabajo preliminar se ha llevado a cabo con efluente de EDAR, se ha tenido en cuenta el contenido en sólidos en suspensión, COD, DQO, NT, turbidez, contenido microbiológico, etc, además del contenido de iones inorgánicos, ya que son retenidos por los sistemas de membranas en más del 80% del total. Al empezar a trabajar con efluentes de EDAR, como se describió en el primer apartado, se utilizó una planta de

pre-tratamiento principalmente para la eliminación de sólidos en suspensión y macromoléculas que pudieran dañar las membranas. La micro-filtración utilizada fue de 5 micras de tamaño de poro, que además, elimina gran parte de la carga micro-biológica (principalmente bacterias, puesto que los virus son mejor retenidos en ultrafiltración y nanofiltración).

Como en otros apartados de esta Tesis, la secuencia de experimentos empieza por una concentración elevada de la mezcla de micro-contaminantes (100 µg/L de cada uno) y después a una más próxima a la real (15 µg/L de uno). Estas concentraciones iniciales al concentrarse en un FCV de 4, fueron aproximadamente de 400 µg/L y 60 µg/L de cada micro-contaminante (véase Tabla 3.5, página 169, Apartado 1.2.2).

### **3.1.1. Estudios previos, evaluación de la dosis mínima de peróxido de hidrógeno**

Nuevamente, se quiso determinar la cantidad mínima de peróxido de hidrógeno necesaria para la degradación del contenido total de la mezcla. Los experimentos fueron realizados con diferentes lotes de efluente EDAR. Con respecto al contenido orgánico (COD), éste varía ligeramente y se sitúa entre 10-30 mg/L cuando nos referimos al efluente directo FCV1 y alrededor de 40-60 mg/L cuando trabajamos con los concentrados de FCV4. Con respecto al contenido inorgánico, como se ha mostrado en la Tabla 3.5 (página 169, Apartado 1.2.2) de éste capítulo, las características del efluente son bastante estables. La concentración de hierro seleccionada fue de 0,1 mM en todos los casos y las dosis de peróxido de hidrógeno de 0,09mM (3mg/L) cada una.

En la Tabla 3.17 se muestran las condiciones iniciales y valores finales para diferentes los ensayos con ambas concentraciones iniciales de micro-contaminantes en efluente de EDAR enriquecido y diferentes FCV, así como las dosis necesarias de peróxido para alcanzar una degradación mayor del 90%.

La mineralización que tuvo lugar durante los experimentos fue baja. En el tratamiento del efluente de EDAR FCV1, para ambos casos, se obtuvo una mineralización del 15% con el mismo consumo de peróxido de hidrógeno (0,45 mM). En los concentrados la mineralización fue incluso menor, de un 8% para FCV 4 a 400 µg/L de cada contaminante y un 14% para el caso FCV 4 a una concentración inicial de 60 µg/L (Tabla 3.17). Hay que destacar que el COD fue mayor en el concentrado porque fue retenido en más de un 80% por el sistema de membranas (Tabla 3.5). Consecuentemente, el consumo de peróxido de hidrógeno fue de hasta 1,08 mM en el

FCV4 debido a que la degradación de los micro-contaminantes compite con la degradación de la materia orgánica disuelta.

**Tabla 3.17.** Resultados de la degradación del 90% de cinco micro-contaminantes mediante foto-Fenton a pH5 por dosis de peróxido de hidrógeno en efluente de EDAR.

	FCV=1		FCV=4	
	<sup>a</sup> C <sub>0</sub> =100 µg/L	<sup>a</sup> C <sub>0</sub> =15 µg/L	<sup>b</sup> C <sub>c</sub> ≈400 µg/L	<sup>b</sup> C <sub>c</sub> ≈60 µg/L
<sup>c</sup> Número de dosis requeridas de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	5	12	7
Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	0,45	0,45	1,08	0,62
COD inicial (mg/L)	22,6	15,5	60,9	41,6
COD final (mg/L)	19,1	13,2	56,2	36,2
Fe <sub>total</sub> inicial (mM)	0,1	0,1	0,1	0,1
Fe <sub>total</sub> final (mM)	0,02	0,06	0,03	0,05

<sup>a</sup> Concentración enriquecida en el efluente directo (FCV1)  
<sup>b</sup> Concentración obtenida en el concentrado (FCV4)  
<sup>c</sup> Cada dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue de 0,09 mM

En vista a estos resultados se decidió seleccionar una concentración de peróxido de hidrógeno de 1,5 mM (50mg/L), para que fuera igual en todos los experimentos donde nos interesa ver el efecto en la velocidad de reacción.

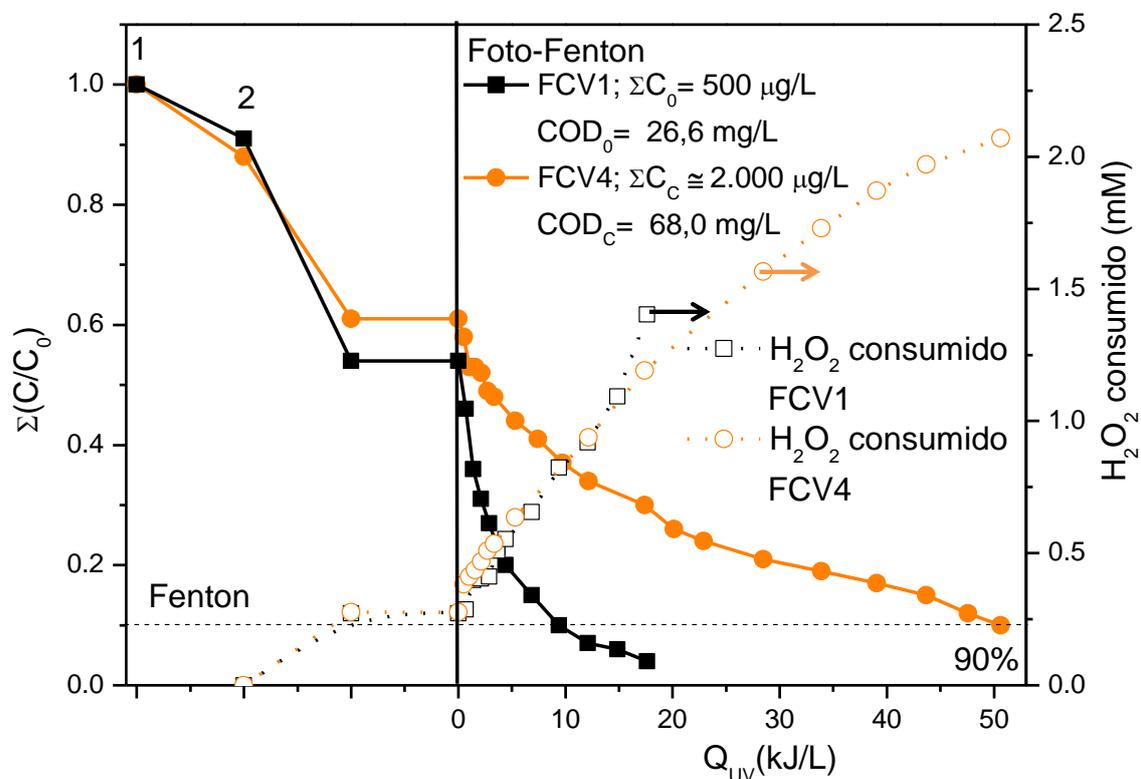
### 3.1.2. Experimentos de foto-Fenton solar a pH 5: estrategia de adición de hierro

Este apartado fue enfocado al estudio de la estrategia adición del hierro, para ver el efecto tanto sobre el tiempo de tratamiento y energía acumulada como en el consumo de peróxido de hidrógeno, principalmente en el tratamiento de los concentrados en efluentes reales (Tabla 3.18). La cantidad de peróxido inicial, seleccionada a partir de los resultados del apartado anterior fue de 50 mg/L (1,5 mM). Se adicionó en exceso, puesto que para determinar correctamente el efecto del hierro, el peróxido no debe ser el factor limitante de la reacción. Las diferentes estrategias de adición de hierro ensayadas fueron: (i) adición total del hierro desde el principio (dosificación tipo A) y (ii) adición del hierro por dosis durante el tratamiento (dosificación tipo B).

- Dosificación tipo A: Adición del hierro desde el principio:
  - Efluente directo, FCV1: concentración inicial de Fe(II) 0,1mM
  - Efluente concentrado, FCV4: concentración inicial de Fe(II) 0,1 y 0,2mM

En las Figuras 3.32 y 3.33 se compara la degradación del tratamiento directo y del concentrado para las dos concentraciones iniciales de micro-contaminantes utilizadas, en las mismas condiciones iniciales de trabajo, es decir, 0,1 mM de Fe(II) desde el principio, pH 5 y una concentración inicial de peróxido de hidrógeno de 1,5 mM.

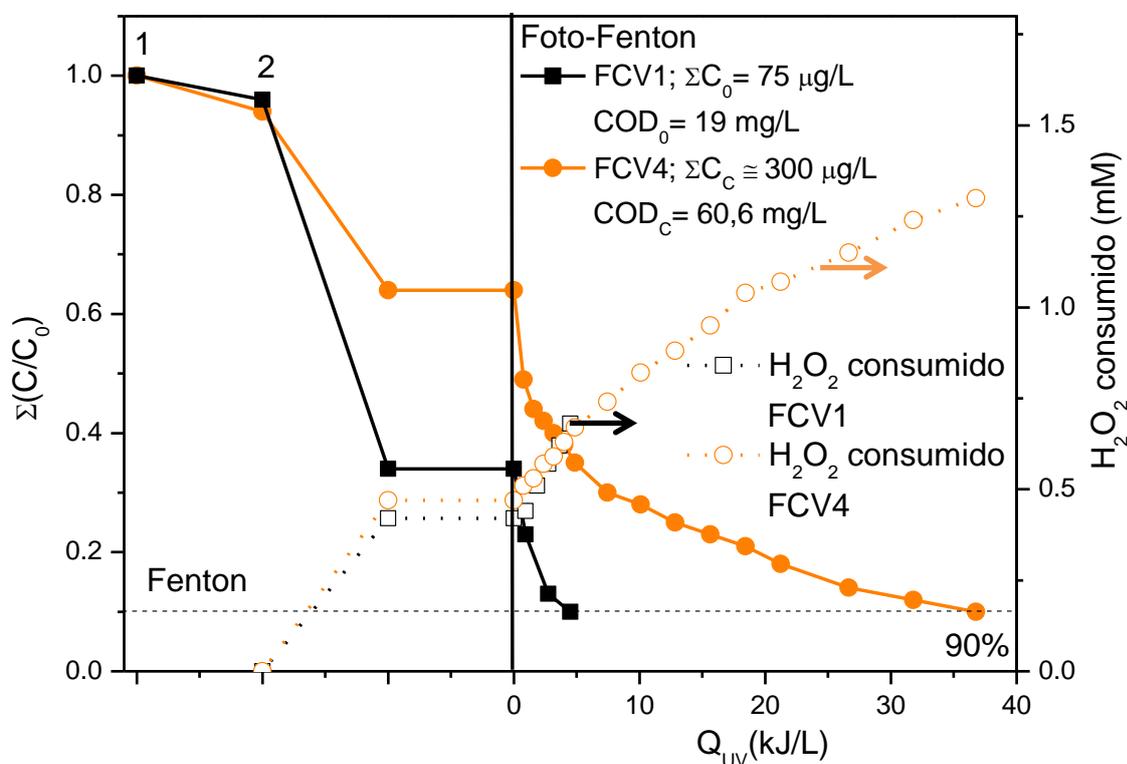
En el tratamiento directo del efluente (FCV 1), los tiempos de iluminación necesarios para alcanzar un 90% de degradación de la mezcla fueron de 37,2 y 17,8 minutos, para las concentraciones iniciales de 100 y 15  $\mu\text{g/L}$  respectivamente, mientras que las energías necesarias fueron 9,4 y 4,5 kJ/L (Figuras 3.32 y 3.33, FCV1). El aumento de la concentración inicial resultó en un aumento de la velocidad de reacción inicial desde 0,020  $\mu\text{M/min}$  hasta 0,130  $\mu\text{M/min}$  (Tabla 3.18). Para FCV 1 con 100 y 15  $\mu\text{g/L}$ , el consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  fue de 1,4 y 0,7, respectivamente.



**Figura 3.32.** Degradación de la suma normalizada de los cinco micro-contaminantes utilizando 0,1 mM Fe(II) para una concentración inicial de 100 $\mu\text{g/L}$  de cada FCV1 y FCV4. (1) Adición del Fe(II) dosificación tipo A y (2) adición de peróxido.

Por otro lado, en el tratamiento del concentrado FCV 4 con 0,1 mM Fe(II), la velocidad de reacción se vio seriamente afectada, debido principalmente al aumento del COD, desde 26,6 y 19,0 mg/L en FCV1 hasta 68 y 60,6 mg/L en FCV 4, así como al aumento de la turbidez. Aun así el proceso permitió degradar más del 90% del total, si bien los tiempos de iluminación y energías requeridos aumentaron de forma sustancial en

comparación con el tratamiento directo. El 90% de degradación en FCV 4 para la concentración inicial de  $\Sigma C_C \approx 2.000 \mu\text{g/L}$  fue de 187 minutos y la energía de 44,5 kJ/L. Para la concentración inicial de  $\Sigma C_C \approx 300 \mu\text{g/L}$  fueron necesarios 151,5 minutos y 36,8 kJ/L de energía acumulada (véase resultados en la Tabla 3.18).



**Figura 3.33.** Degradación de la suma normalizada de los cinco micro-contaminantes, utilizando 0,1 mM Fe(II) para una concentración inicial de  $15 \mu\text{g/L}$  de cada uno FCV1 y FCV4. (1) Adición del Fe(II) dosificación tipo A y (2) adición de peróxido.

Las constantes cinéticas en los concentrados disminuyeron aproximadamente un 50% (Tabla 3.18), mostrando el efecto conjunto de la matriz, causado por el COD, turbidez, así como del contenido inorgánico concentrado durante el proceso de nanofiltración. El peróxido de hidrógeno en el concentrado fue consumido de forma más eficiente. Para el FCV1 a una concentración elevada de micro-contaminante ( $\Sigma C_0 = 500 \mu\text{g/L}$ ) se obtuvo un consumo de  $0,0028 \text{ mM H}_2\text{O}_2/\mu\text{g}$  de contaminante y en el concentrado ( $\Sigma C_C \approx 2.000 \mu\text{g/L}$ ) un consumo de  $0,0011 \text{ mM H}_2\text{O}_2/\mu\text{g}$  de contaminante. Lo mismo sucedió cuando se trabajó con una concentración inicial de micro-contaminantes más baja,  $\Sigma C_0 = 75 \mu\text{g/L}$  para FCV1 y  $\Sigma C_C \approx 300 \mu\text{g/L}$  FCV4, obteniendo un consumo de peróxido por carga contaminante de  $0,009 \text{ mM H}_2\text{O}_2/\mu\text{g}$  de contaminante y  $0,004 \text{ mM H}_2\text{O}_2/\mu\text{g}$  de contaminante, respectivamente.

En las Figuras 3.32 y 3.33 también se muestra el efecto del Fenton cuando se trabajó con 0,1 mM de Fe(II) inicial. En el caso donde se trabajó con una concentración de micro-contaminantes alta se obtuvo un porcentaje de degradación del 46% para FCV1 y 42% para FCV4 (Figura 3.32), mientras que cuando los experimentos fueron realizados con la mezcla a baja concentración el Fenton provocó una degradación del 66% para FCV 1 y del 36% para el FCV4 (Figura 3.33).

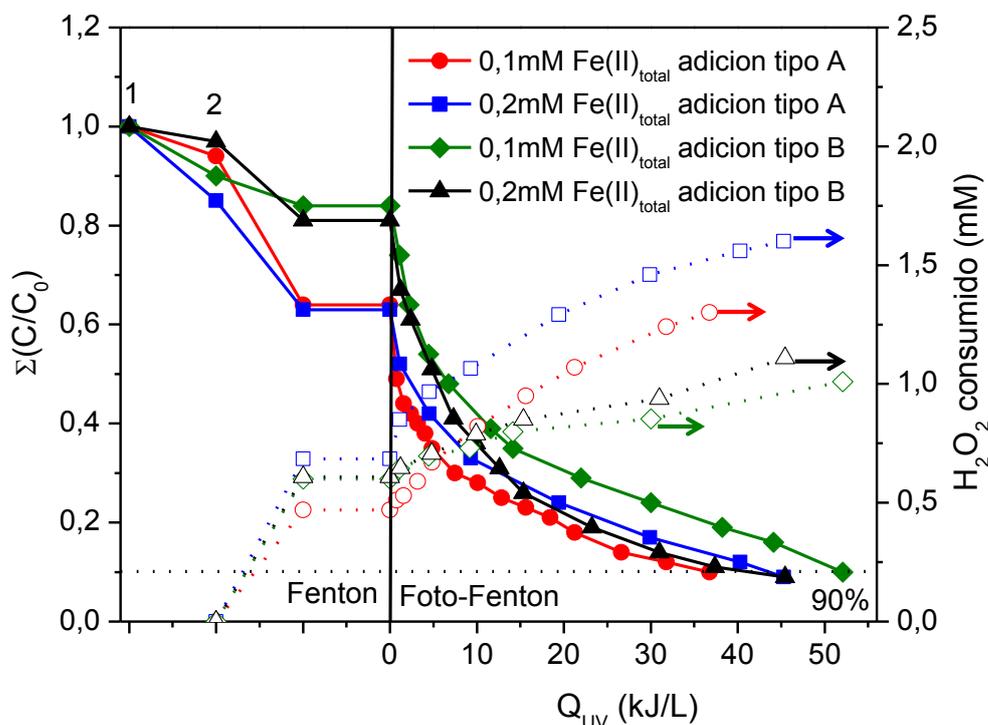
Para intentar mejorar el tratamiento de los concentrados, se decidió aumentar la concentración inicial de Fe(II) a 0,2 mM y adicinarla de la misma forma (dosificación tipo A). La concentración inicial de micro-contaminantes seleccionada fue la más baja ( $\Sigma C_c \approx 300 \mu\text{g/L}$  en el concentrado FCV4), ya que nos interesan condiciones más próximas a la realidad. En la Figura 3.34 se muestra una comparación de la degradación para el tratamiento de los concentrados a la concentración inicial de hierro de 0,1 y 0,2 mM. Puede apreciarse que el comportamiento, para dos lotes diferentes de efluente de EDAR, fue similar, al igual que las constantes cinéticas y velocidades iniciales de reacción obtenidas (véase Tabla 3.18). Por tanto, el tratamiento no mejora al aumentar la concentración de hierro. El consumo de peróxido de hidrógeno fue mayor en el experimento de 0,2 mM de Fe probablemente debido a que la temperatura media del experimento fue algo mayor (32,4°C y 34,7°C a 0,1 y 0,2 mM Fe, respectivamente).

- Dosificación tipo B: Adición de hierro por dosis en concentrados, FCV4: concentraciones iniciales de Fe(II) de 0,02 y 0,1 mM y dosis de 0,02 mM de Fe(II) alcanzando la cantidad total de 0,1 y 0,2mM, respectivamente.

Con esta estrategia lo que se pretende es adicinar pequeñas dosis de 0,02mM de Fe(II) durante el proceso y ver si aumenta la eficiencia del tratamiento. Se evaluó el tratamiento del concentrado FCV 4 a una concentración inicial de micro-contaminantes de  $\Sigma C_c \approx 300 \mu\text{g/L}$ . El Fe(II) fue adicinado de una disolución madre preparada a una concentración de 10 g/L a pH3 para que el volumen adicinado al reactor fuera lo suficientemente pequeño como para no afectar al pH de la reacción. En ninguno de los casos el pH final fue menor de 4,0 (Tabla 3.18).

El primer ensayo fue realizado con una concentración total de 0,1 mM Fe(II), empezando con una concentración inicial de 0,02 mM y adicinando 0,02mM Fe(II) cada 10 minutos durante la etapa de iluminación del reactor (0,02mM Fe(II) x 5 dosis). El 90 % de degradación de la mezcla de micro-contaminantes fue alcanzado a un tiempo de

iluminación de 184,6 min correspondiente a una energía de 46,8 kJ/L (Figura 3.34, Tabla 3.18). Se realizó un segundo ensayo con una concentración total de 0,2 mM Fe(II), empezando con una concentración inicial de 0,1 mM y adicionando 0,02mM Fe(II) cada 10 minutos a partir del comienzo de iluminación del reactor (0,1 mM y 0,02mM Fe(II) x 5 dosis). En este caso el tiempo de iluminación requerido fue de 175,6 minutos y la energía necesaria de 45,5 kJ/L (Figura 3.34, Tabla 3.18).



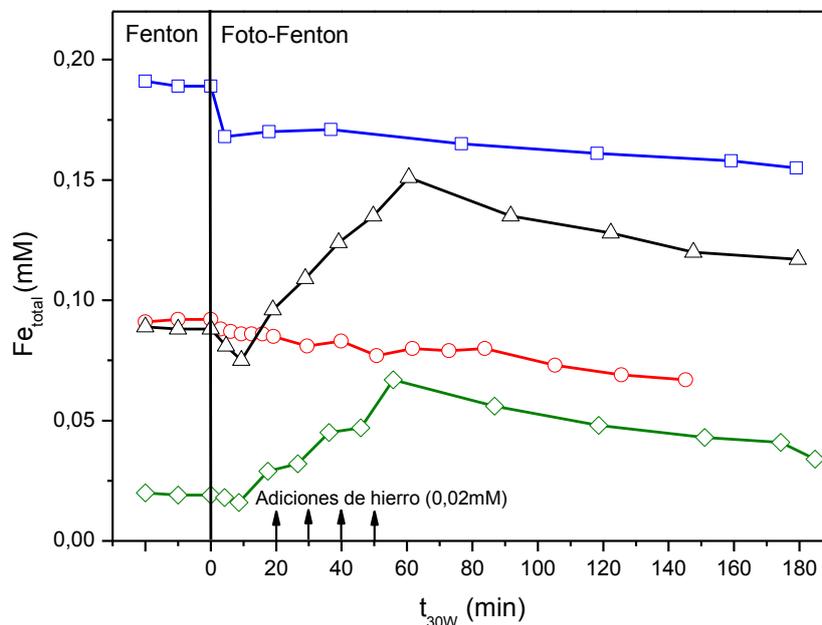
**Figura 3.34.** Degradación de la suma normalizada de los cinco micro-contaminantes en concentrados FCV4 (1) adición del Fe(II) dosificación tipo A y B y (2) adición de peróxido.

En vista a estos resultados, se puede concluir que las diferentes estrategias de adición de hierro por dosis no mejoraron la eficiencia del proceso en comparación con los resultados obtenidos cuando el hierro fue adicionado desde el principio. En la Figura 3.34 se muestran los cuatro casos comentados anteriormente para el tratamiento del concentrado FCV4 con las diferentes estrategias de adición de hierro evaluadas.

Cuando se trabajó con la mayor concentración de hierro adicionada completamente desde el principio (0,2mM Fe(II)) se observó el mayor consumo de peróxido (1,6 mM  $H_2O_2$ ). Cabe destacar que el consumo de peróxido fue menor para los ensayos realizados por dosis. Además, la degradación observada por el Fenton fue aproximadamente de un 40 % cuando todo el hierro fue adicionado desde el principio, y sólo de un 20% cuando el hierro fue adicionado por dosis. Por otro lado, comparando el tratamiento directo con el del concentrado, se obtuvo que la constante cinética de

reacción disminuyó aproximadamente en un 50% en los concentrados. Bajo las mismas condiciones, los ensayos realizados en agua natural determinaron que el efecto en las constantes cinéticas en el tratamiento del FCV 4 fue del 30% debido al contenido inorgánico, por lo que se puede inferir que ese descenso del 30% al 50% es debido al contenido de COD, turbidez y DQO. Como ya se comentó en el Apartado 1.2, de los experimentos en agua natural, el efecto de los cloruros y sulfatos, puede afectar además aumentando el tiempo de tratamiento.

El hierro suele complejarse con agua y otros ligandos hidroxilados, pero en efluentes de EDAR pueden encontrarse otras sustancias complejantes como oxalato, acetato, maleato y citrato. En general, se pueden encontrar ácidos mono y policarboxílicos e incluso amino policarboxílicos como el EDTA, en estos efluentes por su amplio rango de aplicaciones como estabilizantes, cosméticos, productos de limpieza, etc. Estos agentes complejantes pueden formar complejos solubles en agua con metales, especialmente con el hierro en un intervalo de pH bastante amplio ( $3 < \text{pH} < 9$ ). En los efluentes de EDAR utilizados en este estudio (Tabla 3.5, página 169, Apartado 1.2.2.) se detectaron oxalato y acetato a 35 y 10 mg/L, respectivamente, en el concentrado. Estos compuestos pueden ser los responsables de mantener el hierro en disolución en pH cercano al neutro y evitar su rápida precipitación (Figura 3.35).



**Figura 3.35.** Evolución del hierro en el tratamiento de concentrados FCV4 mediante foto-Fenton a pH 5 con diferentes estrategias de adición de hierro (ensayos Figura 3.34). —○—  $\text{Fe}_{\text{total}} = 0,1 \text{ mM}$ , dosificación tipo A, —□—  $\text{Fe}_{\text{total}} = 0,2 \text{ mM}$ , dosificación tipo A, —◇—  $\text{Fe}_{\text{total}} = 0,1 \text{ mM}$  dosificación tipo B y —△—  $\text{Fe}_{\text{total}} = 0,2 \text{ mM}$  dosificación tipo B.

A continuación se presenta un resumen de las principales conclusiones extraídas del estudio de la degradación de la mezcla de micro-contaminantes mediante foto-Fenton solar a pH 5 en efluente de EDAR y que pueden contribuir a fijar las condiciones operacionales del proceso para poder trabajar a pH neutro:

- Los experimentos por dosis de peróxido determinaron que para las condiciones más desfavorables, la cantidad de peróxido de hidrógeno necesaria para la degradación del 90% no fue mayor de 1,06 mM (36 mgH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L). Se fija por tanto el uso de una concentración inicial de 1,5 mM, ya que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> debe dosificarse de manera que no limite la velocidad de reacción pero a su vez evitando una dosis excesiva que provoque su uso ineficiente.
- La aplicación del foto-Fenton en condiciones suaves a pH 5 y concentración inicial de Fe(II) de 0,1 mM es factible, pero concentrar el efluente de EDAR mediante NF puede no ser eficiente desde el punto de vista del tiempo de tratamiento.
- La forma más conveniente de adicionar hierro es añadir 0,1 mM de Fe(II) al inicio del tratamiento. Aumentar la dosis inicial de hierro o dosificarlo durante el tratamiento no mejora el tiempo de tratamiento, aunque dosificarlo reduce ligeramente el consumo de peróxido de hidrógeno.

**Tabla 3.18.** Resultados de foto-Fenton solar para el tratamiento directo (FCV1) y concentrado (FCV4) en efluentes de EDAR utilizando diferentes dosificaciones del hierro. Todos los resultados mostrados corresponden a una degradación mayor del 90%.

Dosificación del Fe(II)	Fe(II) <sub>0</sub> =0,1 mM				Fe(II) <sub>0</sub> =0,2 mM		Fe(II) <sub>0</sub> =0,02 mM 4 Dosis de 0,02 mM	Fe(II) <sub>0</sub> =0,1 mM 5 Dosis de 0,02 mM
	Dosificación tipo A				Dosificación tipo A		Dosificación tipo B	Dosificación tipo B
	FCV	1		4		4		4
µg/L	<sup>a</sup> ΣC <sub>0</sub> =500	<sup>a</sup> ΣC <sub>0</sub> =75	<sup>b</sup> ΣC <sub>c</sub> ≈2000	<sup>b</sup> ΣC <sub>c</sub> ≈300	<sup>b</sup> ΣC <sub>c</sub> ≈300			
t <sub>30W</sub> (min)	37,2	17,8	187	151,5	179,0	184,6	175,6	
Q <sub>UV</sub> (kJ/L)	9,4	4,5	44,5	36,8	45,3	52,1	45,5	
k <sub>ap</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,062	0,063	0,037	0,035	0,032	0,031	0,030	
r <sub>0</sub> (µM/min)	0,130	0,020	0,330	0,039	0,035	0,036	0,037	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumido (mM)	1,4	0,7	2,1	1,3	1,6	1,1	1,2	
COD inicial (mg/L)	26,6	19,0	68,0	60,6	49,5	52,7	45,8	
COD final (mg/L)	25,5	17,0	63,2	57,4	45,8	50,4	38,3	
pH inicial	5,4	5,8	5,6	5,5	5,7	5,1	6,0	
pH final	3,9	4,1	4,2	4,5	4,2	4,6	4,0	
Fe <sub>total</sub> inicial (mM)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,02	0,1	
Fe <sub>total</sub> final (mM)	0,05	0,05	0,06	0,07	0,15	0,03	0,12	

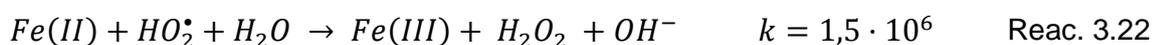
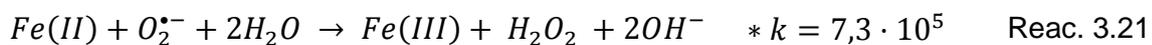
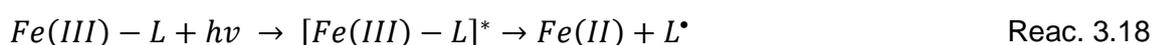
<sup>a</sup> Concentración enriquecida en el efluente directo FCV 1, suma de los 5 contaminantes.

<sup>b</sup> Concentración obtenida al final del uso de las membranas.

### 3.1.3. Tratamiento de concentrados mediante foto-Fenton solar a pH neutro utilizando dos agentes complejantes de hierro: EDDS y citrato

Los problemas encontrados con la pérdida de eficiencia del proceso foto-Fenton solar a pH neutro podría ser solventado adicionando agentes complejantes del hierro en disolución. Como ya se comentó en el Apartado 2.2.1, donde se trabajó con agua natural, el hierro puede ser estabilizado a valores de pH elevados debido a la presencia de policarboxilatos y aminopolicarboxilatos, además de que los complejos formados exhiben coeficientes de absorción molar más elevados a regiones próximas al UV y visible que los aquo-complejos, por lo que para la eliminación de micro-contaminantes es una alternativa atractiva para llevar a cabo el tratamiento [Faust, 1990; Pignatello, 2006].

La presencia de tales complejos puede producir radicales hidroxilo por otros mecanismos diferentes al Fenton y foto-Fenton. Por ejemplo, estudios previos han demostrado [Stasicka, 2011] que los complejos formados con Fe(III) podrían producir Fe(II) y un ligando radical libre por transferencia de carga-ligando metal (LMCT) bajo irradiación (Reac. 3.18). El ligando radical libre es capaz de reaccionar con el oxígeno disuelto en agua para formar radicales superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) (Reac 3.19). El radical  $O_2^{\bullet-}$  y su ácido conjugado radical hidroxiperoxido ( $HO_2^{\bullet}$ ) (Reac 3.20) pueden participar en reacciones que generan  $H_2O_2$  y oxígeno disuelto (Reac 3.21- 3.24). Como consecuencia de ello, puede formarse  $HO^{\bullet}$  por reacción de Fenton por oxidación de Fe(II) con  $H_2O_2$  (Reac. 3.25).



\*Las unidades de las constantes cinéticas son en  $M^{-1} s^{-1}$  [Sychev, 1995]

Las reacciones fotoquímicas y de foto-Fenton utilizando agentes complejantes de hierro han recibido recientemente mucha atención, ya que pueden llevarse a cabo a pH neutro. Existen diferentes estudios enfocados a la eliminación de micro-contaminantes en bajas

concentraciones en efluentes de EDAR mediante foto-Fenton con complejos, tales como, ácido cítrico, oxalato y EDDS [Silva, 2007; Trovo, 2011; Li, 2010; Huang, 2012.; Klamerth, 2013]. Sin embargo, el proceso foto-Fenton solar con agentes formadores de complejos de hierro a pH neutro no ha sido evaluado para el tratamiento de concentrados de efluentes de EDAR mediante procesos de membrana. Por lo tanto, este estudio fue enfocado a la evaluación del tratamiento de concentrados de efluente de EDAR a bajas concentraciones de micro-contaminantes. La concentración seleccionada de cada uno de los contaminantes de la mezcla utilizada fue de 15 µg/L, y por tanto la suma ( $\Sigma C_0=75 \mu\text{g/L}$ ) se aproxima a la suma de los micro-contaminantes que se pueden llegar a detectar en un efluente directo de salida de EDAR. Existen una gran variedad de complejos, pero para el estudio fueron seleccionados el citrato y el EDDS.

### **3.1.3.1. Selección de la proporción Fe(III):EDDS y Fe(III):Citrato**

El primer paso fue determinar cuál es la proporción Fe(III):agente complejante más eficiente en la eliminación de micro-contaminantes teniendo en cuenta el consumo de peróxido de hidrógeno, el tiempo de tratamiento y energía necesaria para alcanzar un porcentaje de eliminación mayor del 90%.

Se han publicado pocos trabajos utilizando EDDS y citrato en condiciones cercanas a la realidad, como tratamiento terciario de efluentes de EDAR mediante foto-Fenton solar a escala planta piloto, y algunos de ellos han sido llevados a cabo por nuestro grupo de investigación. Además, la mayoría de los estudios fueron evaluados con agua desmineralizada y muy pocos con efluentes reales. En bibliografía se han encontrado dos estudios del uso de citrato bajo radiación solar [Silva, 2007; Trovó, 2011]. Silva et al. 2007 evaluaron la degradación de terbutiron, un herbicida, mediante foto-Fenton solar con citrato férrico como complejo usando agua desmineralizada como matriz. Este estudio se llevó a cabo con una alta concentración del herbicida de 0,5 mM (COD aportado de 54mg/L), mientras que el complejo fue adicionado en una concentración de 1 mM usado en proporción 1:1 (Fe(III):Citrato) (COD aportado por el citrato de 72 mg/L) y la concentración inicial de peróxido de hidrógeno utilizada fue de 10 mM (340 mg/L). El trabajo concluyó que mediante el uso de ácido cítrico como agente complejante en la proporción 1:1 (en concentraciones elevadas de agente complejante) se obtuvieron resultados satisfactorios, alcanzando un 78% de degradación del terbutiron y un 20% de mineralización a valores de pH alrededor de 7,5. Además, se realizaron pruebas sin adición de peróxido, observándose una degradación del compuesto de hasta un 15% lo que fue justificado por la generación de peróxido de hidrógeno debida a la fotólisis del

complejo que conduce a la generación de radicales hidroxilo en el medio sin un aporte del oxidante principal. Por otro lado, Trovó et al. 2011 estudiaron la degradación de diclofenaco mediante foto-Fenton a una concentración inicial de fármaco de 0,1 mM (33,4 mg/L) en efluente de EDAR en un intervalo de pH de 5 a 8. En este caso el complejo fue evaluado a diferentes concentraciones iniciales de 0,05, 0,1 y 0,2 mM siempre en la misma proporción 1:1 con respecto al hierro. Observaron una bajada de eficiencia del proceso conforme aumentaba el pH hasta 7, concluyendo que fue debido a la presencia de carbonatos y bicarbonatos en el efluente. De hecho, el estudio realizado en agua natural (véase Apartado 2.1.3.1) con y sin carbonatos, demostró que el complejo se desestabiliza perdiendo el hierro y, y consecuentemente disminuyendo la eficiencia en el proceso a pH neutro. Por lo tanto, los experimentos evaluados en este estudio fueron realizados en ausencia de carbonatos.

Con respecto al EDDS como agente complejante, Klamerth et al. 2013 evaluó la eliminación de compuestos farmacéuticos en efluentes de EDAR en baja concentración con EDDS, evaluando dos proporciones Fe(III):EDDS, 1:1 y 1:2, concluyendo que con la proporción 1:2 (concentración de EDDS de 0,2 mM) el proceso fue ligeramente mejor que con la proporción 1:1 en términos de velocidad de degradación y de consumo de peróxido de hidrógeno.

Basándonos en los trabajos previos encontrados en bibliografía, se decidió realizar unos ensayos a escala de laboratorio (reactores de 1 L) antes de pasar al estudio a escala planta piloto. Las concentraciones iniciales de la mezcla seleccionadas fueron 15 µg/L de cada uno para FCV1 y la concentración obtenida al concentrar a FCV4 de unos 60µg/L aproximadamente (de cada contaminante). El pH inicial se encontraba en todos los casos entre 6-7. Se seleccionaron diferentes proporciones de Fe:agente complejante: 1:0,5, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 y 1:5 para Fe:Citrato y hasta 1:3 para Fe:EDDS, probando con concentraciones iniciales de hierro de 0,1 ó 0,2 mM dependiendo de si trabajamos con el efluente de EDAR directo (FCV 1) o concentrado (FCV 4) (véase Tabla 3.19). La concentración inicial de peróxido de hidrógeno fue de 1,5 mM, considerada suficiente para el tratamiento de micro-contaminantes a bajas concentraciones (Apartado 2.2.1). Debería destacarse que al adicionar estos agentes complejantes se está introduciendo al sistema un aporte de COD extra que podría llegar a afectar a la cinética de degradación, por ello no se utilizaron ratios mayores de 1:3 para el EDDS y mayores de 1:5 para el caso del citrato. El aporte de citrato y EDDS hace que el COD varíe en el efluente directo FCV1 desde 10-30 mg/L hasta 56-67 mg/L

debido al citrato y hasta 64-66 mg/L por el uso del EDDS. En FCV4 nos encontramos un aumento de COD desde 40-60 mg/L debido a la concentración, y el aporte de los complejos hace que aumente hasta 110-125 mg/L con citrato y 100-110 mg/L con EDDS (los intervalos de COD corresponden a diferentes lotes de efluente de EDAR).

**Tabla 3.19.** Proporciones evaluadas de Fe:agente complejante en el tratamiento de efluente de EDAR (FCV1 y FCV4). Se muestra también H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mM) consumido y energía acumulada requerida para llegar a alcanzar una degradación mayor del 90%.

Fe(III):Citrato						
FCV	Fe:Citrato	Fe(III) (mM)	COD <sub>total</sub> (mg/L)	Degradación (%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	Q <sub>UV</sub> (kJ/L)
1	1:0,5	0,1	21,4	77	0,7	21,3
1	1:1		25,0	83	0,9	21,3
1	1:2		32,2	84	1,2	21,3
1	1:3		39,4	84	1,4	21,3
<b>1*</b>	<b>1:4</b>		<b>48,4</b>	<b>90</b>	<b>1,1</b>	<b>2,9</b>
1	1:5		55,4	90	1,1	2,9
Fe(III):EDDS						
FCV	Fe:EDDS	Fe(III) (mM)	COD <sub>total</sub> (mg/L)	Degradación (%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	Q <sub>UV</sub> (kJ/L)
1	1:0,5	0,1	26,5	90	0,7	11,0
1	1:1		32,1	90	0,8	2,4
<b>1*</b>	<b>1:2</b>		<b>44,4</b>	<b>90</b>	<b>0,8</b>	<b>1,6</b>
1	1:3		57,7	90	0,8	1,3
4	1:0,5	0,1	46,3	53	1,1	16,1
4	1:1		51,4	61	1,5	16,1
4	1:2		64,2	73	1,7	16,1
4	1:3		77,8	82	2,2	16,1
4	1:1		70,6	80	1,9	17,9
<b>4*</b>	<b>1:2</b>	<b>95,5</b>	<b>90</b>	<b>1,9</b>	<b>8,6</b>	

\*Condiciones seleccionadas para planta piloto

La proporción del complejo Fe:Citrato elegida para el tratamiento de efluente de EDAR directo (FCV1) en planta piloto fue 1:4, para una concentración inicial de hierro de 0,1

mM, debido a que la degradación del 90% de los micro-contaminantes fue alcanzada con un consumo de peróxido de hidrógeno de 1,1 mM y requirió una energía de 2,9 kJ/L, menor que para las demás proporciones ensayadas. Sin embargo, el 90% de degradación no fue alcanzado en los concentrados (FCV4) bajo las mismas condiciones. Por lo tanto, se decidió aumentar la concentración inicial de hierro a 0,2 mM y para el concentrado FCV4 la proporción Fe:Citrato seleccionada fue de 1:5 ya que el consumo de peróxido de hidrógeno y energía necesaria fueron los más bajos (Tabla 3.19). De la misma forma, se evaluó el complejo de hierro con EDDS. Las proporciones seleccionadas para los experimentos a escala planta piloto fueron para ambos casos 1:2 (FCV 1 y FCV4). Los mejores resultados fueron obtenidos cuando la concentración de hierro inicial fue de 0,1mM y 0,2mM en FCV1 y FCV4, respectivamente.

### **3.1.3.2. Tratamiento de concentrados en planta piloto mediante foto-Fenton solar con complejos del hierro**

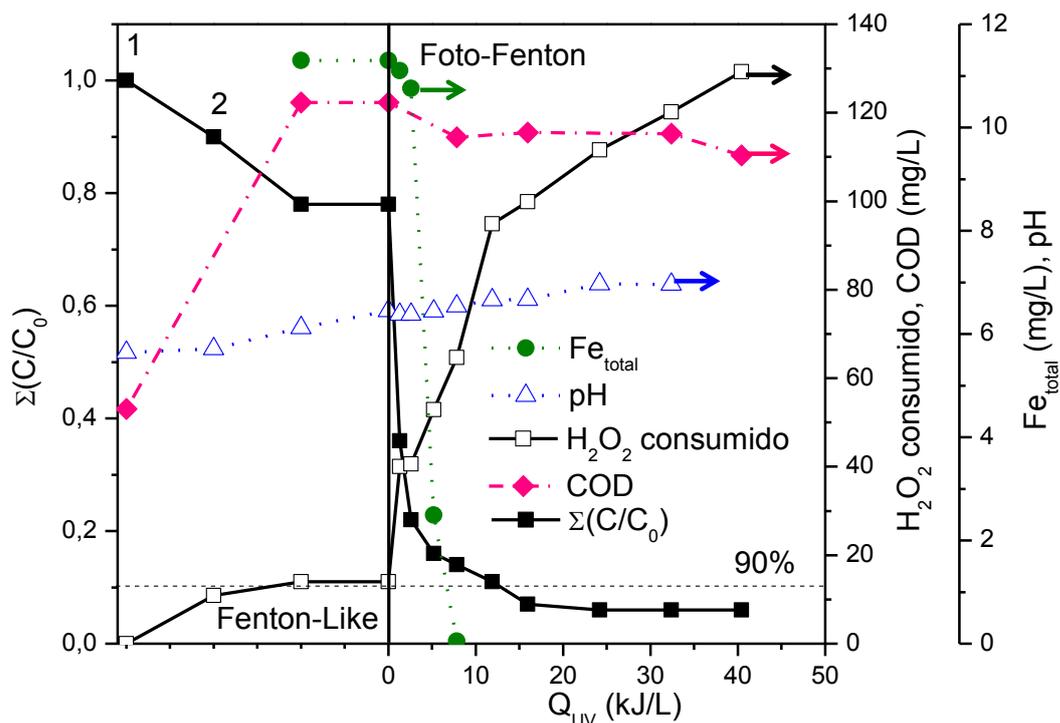
En vista de los resultados a escala de laboratorio se procedió a realizar los experimentos a escala planta piloto (CPC) con las condiciones seleccionadas previamente (Tabla 3.19). La concentración inicial de peróxido de hidrógeno fue para todos los casos de 1,5 mM.

El tratamiento de los concentrados para cada uno de los agentes complejantes utilizados se muestra en las Figuras 3.36 y 3.37. La concentración de hierro en ambos casos va disminuyendo debido principalmente a la foto-degradación del complejo (Reac. 3.18) y, debido al alto valor de pH, el hierro empieza a precipitar. En cualquier caso, esto no impidió que se obtuviera una degradación mayor del 90% de la mezcla en un periodo de tiempo de iluminación relativamente corto. En las Figuras 3.36 y 3.37, se muestra cómo decrece la velocidad de degradación de la mezcla después de la precipitación del hierro, pero el proceso de precipitación del hierro y envejecimiento de este precipitado es un proceso complejo. Primero se forman oligómeros, los cuales crecen y se deshidratan formando precipitados termodinámicamente estables [Blesa, 1989]. Sin embargo, la disolución es irradiada durante los experimentos, por lo que de forma paralela al envejecimiento se produce una descomposición fotorreductiva del hierro coloidal y el hierro precipitado puede liberar hierro ferroso a la disolución, el cual podría re-oxidarse con el peróxido de hidrógeno presente (reacción de Fenton, produciendo radicales hidroxilo). Esta fotorreducción es una reacción de transferencia de carga ligando-metal, donde el ligando puede ser agua o compuestos orgánicos [Wells, 1991]. Además, el hierro férrico precipitado puede tener propiedades de semiconductor, por lo

que cabe la posibilidad de que se lleve a cabo producción de electrones y huecos al incidir un fotón y la consecuente oxidación de los micro-contaminantes absorbidos en la superficie [Pulgarín, 1995; Leland, 1987; Barona, 2015]. Debido a todos estos procesos se puede producir una lenta degradación de los micro-contaminantes.

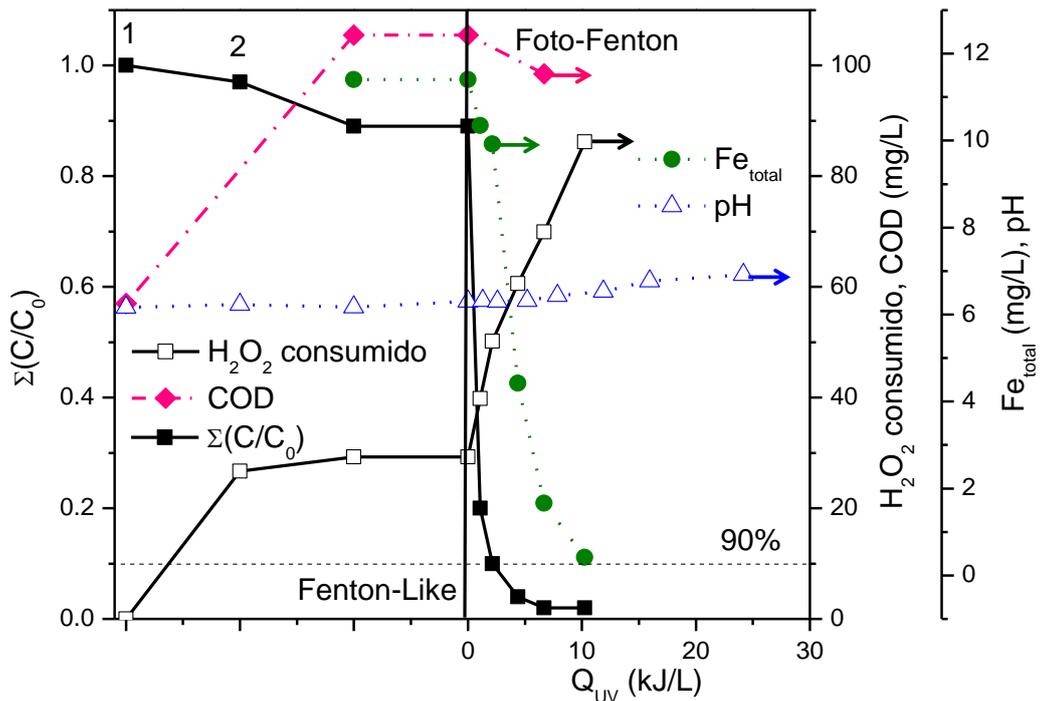
Con respecto al pH, éste va en aumento durante el experimento (Figura 3.36 y 3.37). Para los dos complejos utilizados el pH se incrementó desde 5,6-6,2 hasta 6,9-7,0. Este aumento de pH indica que las reacciones 3.21-3.23 y 3.25 están implicadas, produciendo iones hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) que aumentan el pH. Además, la producción de radicales tales como  $\text{HO}_2^\bullet$  o  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , dependen del pH ( $\text{pK}_a=4,8$ ). Huang et al. 2012 describen que a pH ácido la forma principal es el radical hidroperóxido ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) y entre pH 6.2 y 8.7 la forma principal es el radical superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), como se muestra en la reacción 3.20, la cual contribuye en parte a la degradación de los micro-contaminantes en la primera etapa [Bielski, 1985]. Además, debe ser mencionado que la alta presencia de sales (Tabla 3.5) favorece que no se produzca un descenso del pH acusado (máximo de 0,2 unidades) [Liu et al., 2012]. La mineralización alcanzada en ambos casos (Fe:Citrato y Fe:EDDS) fue solamente del 10%, lo cual no debe considerarse un problema debido a que el propósito principal es la degradación de los micro-contaminantes y el efluente del tratamiento de foto-Fenton sería devuelto a la EDAR. Diferentes estudios [Metsärinne, 2001; Majumder, 2013], demuestran que tanto el citrato como el EDDS son sustancias biodegradables y sus productos de degradación no son tóxicos.

En ambos casos hubo un consumo fuerte de peróxido de hidrógeno desde que el reactor fue iluminado hasta el momento en el que el hierro empieza a precipitar (aproximadamente en 10-12 kJ/L, ver Figuras 3.36 y 3.37). Desde ese momento, se aprecia como la degradación de los micro-contaminantes decrece y el consumo de peróxido es menor, debido a la ausencia de hierro en disolución. Este efecto fue más pronunciado en el caso donde se utilizó Fe:Citrato, ya que la degradación fue más lenta que con Fe:EDDS. La Figura 3.36 muestra la degradación de la suma de micro-contaminantes normalizada en concentrados FCV4 para el caso donde se utilizó como agente complejante el citrato. En este caso, se alcanzó una degradación total del 94%, quedando una concentración remanente de FMQ (2% de la inicial), CBM (6%) y SFM (19%), siendo una concentración total de 15,7  $\mu\text{g/L}$ , o lo que es lo mismo un 6% del total de la concentración inicial. El final del experimento fue alcanzado a un tiempo de iluminación de 96 minutos y una energía de 24,2 kJ/L, ver Figura 3.36.



**Figura 3.36.** Degradación de la suma de la concentración normalizada de los cinco microcontaminantes en FCV4 mediante foto-Fenton solar a pH neutro en efluente de EDAR utilizando Fe(III):Citrato 1:5. (1) Adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y (2) adición del complejo (Fe(III)<sub>0</sub> = 0,2 mM).

Por otro lado, cuando el complejo Fe:EDDS fue utilizado a pH neutro, en los primeros 45 minutos de tiempo de iluminación se alcanzó un 96% de eliminación (Figura 3.37). Al final del tratamiento sólo el SFM estaba presente (7% de la concentración inicial), en una concentración de 5,2 µg/L, la cual corresponde a un 2% de la suma total de microcontaminantes añadidos. Un tiempo de iluminación de 8,5 minutos y una energía de 2,16kJ/L fueron necesarios para alcanzar la degradación del 90%. El foto-Fenton solar con el complejo Fe:Citrato fue más lento que cuando se utilizó el complejo Fe:EDDS. Esto puede deberse, probablemente, a que el complejo formado con citrato es más rápidamente foto-degradado, por lo que el hierro precipita antes. Ya que el EDDS es una molécula de mayor tamaño que el citrato, el complejo formado fue más estable, incluso siendo la concentración de EDDS menor (0,4mM) que la de citrato (1mM).



**Figura 3.37.** Degradación de la suma de la concentración normalizada de los cinco micro-contaminantes en FCV4 mediante foto-Fenton solar a pH neutro en efluente de EDAR utilizando Fe(III):EDDS 1:2. (1) Adición de  $H_2O_2$  y (2) adición del complejo ( $Fe(III)_0 = 0,2$  mM).

En ambos casos, el mecanismo de reacción con complejos es el mismo, pero dependiendo del ligando (Reac. 3.28), los complejos de hierro tienen diferentes propiedades de absorción, y por tanto la Reac. 3.28 tiene lugar a diferentes longitudes de onda y tiene rendimientos cuánticos diferentes [Pignatello, 2006; Li, 2010; Stasicka, 2011].

### 3.1.3.3. Comparación del tratamiento directo y del concentrado

El tratamiento de efluente de EDAR sin concentrar fue evaluado a dos concentraciones iniciales de micro-contaminantes:  $15 \mu\text{g/L}$  de cada uno ( $\Sigma C_0 = 75 \mu\text{g/L}$ ) y  $60 \mu\text{g/L}$  de cada uno ( $\Sigma C_0 = 300 \mu\text{g/L}$ ) concentración esperada al concentrar en un FCV de 4. También se evaluó FCV 4 a  $15 \mu\text{g/L}$  de cada contaminante. El objetivo principal fue determinar el efecto del aumento de la concentración de micro-contaminantes y de las otras sustancias contenidas en los efluentes de EDAR. Para el tratamiento directo, la concentración de hierro inicial fue de  $0,1$  mM. Los resultados obtenidos en el efluente directo FCV1 para las dos concentraciones iniciales ensayadas, muestran que prácticamente fue necesaria la misma energía acumulada para la degradación del 90% de la mezcla (ver Tabla 3.20) ( $12,7$  y  $11,8$  kJ/L cuando se usó Fe:Citrato y  $1,03$  y  $1,06$  kJ/L cuando se usó Fe:EDDS). El consumo de peróxido de hidrógeno fue mayor a la

concentración más baja probada para FCV1, probablemente porque la relación COD/micro-contaminante era mayor y hubo una mayor competición por los radicales hidroxilo formados. El mejor de los tratamientos del efluente sin concentrar se dio cuando se trabajó con EDDS como agente complejante.

Pero la comparación más relevante es entre el concentrado FCV4 y el efluente sin concentrar FCV1. El consumo de peróxido de hidrógeno fue un 32% menor en el tratamiento del FCV4 que en el de FCV1 con 60µg/L de cada contaminante. Además, la energía requerida en el tratamiento con EDDS fue mucho menor que en el tratamiento con citrato. Cuando se trabajó con el complejo de Fe(III):Citrato, el consumo de peróxido de hidrógeno y la energía requerida fue bastante similar tanto en FCV4 como en FCV1, sin embargo, se debe destacar que en el tratamiento del concentrado FCV4 la proporción Fe(III):Citrato fue mayor (1:5) que la usada en el efluente directo FCV1 (1:4) (véase Tabla 3.20). Con respecto al complejo formado con EDDS, el proceso fue más eficiente utilizando la misma proporción en ambos tratamientos (1:2), obteniéndose valores de energía acumulada significativamente menores tanto para FCV1 (1,03kJ/L) como para FCV4 (2,16kJ/L).

**Tabla 3.20.** Resultados para el 90% de degradación de la suma de cinco micro-contaminantes durante el tratamiento de efluentes directos FCV 1 y de concentrados FCV 4 en efluentes de EDAR utilizando complejos de hierro (Fe:Citrato y Fe:EDDS).

<b>Foto-Fenton solar con Fe(III):Citrato</b>						
<b>Matriz (FCV)</b>	<b>Proporción Fe:Citrato</b>	<b>Fe(III) (mM)</b>	<b>COD<sub>total</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido (mM)</b>	<b>t<sub>30w</sub> (min)</b>	<b>Q<sub>UV</sub> (kJ/L)</b>
1 <sup>a</sup>	1:4	0,1	67,3	2,0	50,3	12,74
1 <sup>b</sup>	1:4	0,1	55,9	1,3	46,2	11,75
4 <sup>c</sup>	1:5	0,2	122,3	2,0	46,9	11,88
<b>Foto-Fenton solar con Fe(III):EDDS</b>						
<b>Matriz (FCV)</b>	<b>Proporción Fe:EDDS</b>	<b>Fe(III) (mM)</b>	<b>COD<sub>total</sub> (mg/L)</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido (mM)</b>	<b>t<sub>30w</sub> (min)</b>	<b>Q<sub>UV</sub> (kJ/L)</b>
1 <sup>a</sup>	1:2	0,1	64,4	2,2	4,90	1,03
1 <sup>b</sup>	1:2	0,1	66,2	1,0	4,14	1,06
4 <sup>c</sup>	1:2	0,2	105,5	1,5	8,50	2,16

<sup>a</sup> Concentración enriquecida en el efluente directo FCV 1 de 15 µg/L de cada contaminante.  
<sup>b</sup> Concentración enriquecida en el efluente directo FCV 1 de 60 µg/L de cada contaminante.  
<sup>c</sup> Concentración obtenida al final del uso de la membranas (≈60 µg/L de cada contaminante)

Por otro lado, también hay que tener en cuenta la presencia de iones inorgánicos tales como Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, etc, presentes en los efluentes de EDAR que

además son retenidos en más de un 80% mediante las membranas de NF (ver Tabla 3.5), pueden afectar a los procesos cinéticos de reacción. Los iones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  se encuentran en una concentración muy elevada en los concentrados ( $\text{Ca}^{2+}$  entre 93 -276 mg/L y  $\text{Mg}^{2+}$  entre 143 – 240 mg/L, véase Tabla 3.5), siendo un parámetro muy importante ya que pueden competir con el hierro por el agente complejante [Chen, 2011]. Consecuentemente, esto podría haber sido una de las razones por la que parte del hierro se perdió durante la reacción de foto-Fenton solar en los concentrados en este estudio. Por otra parte, cabe mencionar que en un estudio realizado por Chen et al., 2011 utilizando Fe(III):Citrato demostraron que la presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{HCO}_3^-$  no afectó a la degradación de contaminantes en las concentraciones en las que se suelen encontrar en los efluentes. Bacardit et al. 2007 también mostró que la presencia de altas concentraciones de  $\text{Cl}^-$  (mayor de 3.000 mg/L) afectó fuertemente al mecanismo de degradación del foto-Fenton solar debido a la formación de complejos Fe-Cl, pero que no consumían radicales hidroxilo. Sin embargo, en nuestro estudio la concentración de  $\text{Cl}^-$  en los concentrados fue menor de 1.700 mg/L (Tabla 3.5, página 169), por lo que este efecto no se observó. Los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  también pueden formar complejo con el Fe(III) a través de las reacciones 3.26 y 3.27 [De Laat, 2005]. Estos sulfato-complejos no reaccionan con los radicales hidroxilo, y consecuentemente, la velocidad de degradación podría verse afectada debido a que decrece la concentración de hierro activo en disolución. Pero los complejos de Fe:EDDS y Fe:Citrato fueron lo suficientemente fuertes para evitar la formación de los sulfato-complejos y/o la concentración de estos complejos fue bastante baja ya que no afectó a la velocidad de reacción cuando se incrementó la concentración de sulfatos mediante NF, al menos en las primeras etapas de la reacción donde se llegó a alcanzar más del 90% de degradación.



Además, los experimentos previos (Apartado 2.1.5) desarrollados en agua natural con altas concentraciones de estos iones inorgánicos en concentrados con FCV de 4 y FCV10, mostraron que el foto-Fenton solar no se ve significativamente afectado para la degradación de bajas concentraciones de micro-contaminantes. A la vista de estos resultados, las diferencias encontradas entre el tratamiento del efluente directo (FCV1) y el concentrado (FCV4), fueron probablemente causadas por el aumento del COD y quizás por la turbidez, la cual fue elevada en los concentrados (Tabla 3.5, página 169). Sin embargo, el tratamiento de los concentrados con agentes complejantes de hierro a

pH neutro fue lo suficientemente rápido (de pocos minutos) para ser considerado como una alternativa atractiva.

A continuación se presenta un resumen de las principales conclusiones extraídas del estudio:

- La degradación de la mezcla de micro-contaminantes concentrados en un FCV de 4 mediante foto-Fenton solar a pH neutro con agentes complejantes de hierro (citrato y EDDS) en efluente de EDAR a pH entre 6 y 7 fue satisfactoria.
- Las proporciones de Fe(III):agente complejante para el tratamiento de los concentrados con 0,2 mM de Fe(III) fueron 1:2 cuando se utiliza EDDS y 1:5 cuando se utiliza citrato.
- No se encontraron diferencias significativas en la energía y consumos de peróxido de hidrógeno para la degradación de más del 90% de la mezcla de micro-contaminantes entre el tratamiento del efluente directo y el tratamiento del concentrado.
- La mejor opción como agente complejante del hierro en el tratamiento a pH neutro, bajo las condiciones ensayadas, es el EDDS.

En vista a estos resultados, principalmente en los concentrados, se selecciona el tratamiento con EDDS como agente complejante como el tratamiento más eficiente para trabajar a pH neutro. El siguiente paso es realizar un estudio monitoreando las concentraciones reales de micro-contaminantes con las condiciones seleccionadas anteriormente, comparándolo con el tratamiento a un pH óptimo (pH 3). Como ya se ha comentado a lo largo de todo el trabajo, la principal desventaja del proceso de foto-Fenton a pH 3, es la etapa de acidificación y la neutralización posterior. Al trabajar con complejos, vemos que se pueden alcanzar los mismos resultados a un valor de pH cercano al natural del agua.

### **3.2. Tratamiento de concentrados mediante foto-Fenton solar: estudio comparativo a pH 3 y a pH neutro en efluentes de EDAR**

En este apartado se mostrará un estudio realizado en efluentes de EDAR, mediante el monitoreo de la degradación de todos los micro-contaminantes presentes. Los resultados obtenidos de estos experimentos en condiciones reales, serán utilizados en el análisis económico (Apartado 6). Además, se realizó un estudio de toxicidad, tanto aguda como crónica, como se verá en el Apartado 5. Se seleccionaron las mejores condiciones para trabajar a pH neutro, que fueron las obtenidas en el apartado anterior

para el complejo formado con EDDS y para comparar se realizaron también a condiciones óptimas del foto-Fenton, es decir a pH 3. El tratamiento con citrato como agente complejante fue descartado, debido a que no se obtuvieron resultados competitivos frente al EDDS.

Los experimentos realizados fueron:

- Foto-Fenton solar en condiciones óptimas (pH 3): a partir de aquí se denotará como FFO.
  - Efluente directo, FCV1: 0,1mM Fe(II) y 1,5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
  - Efluente concentrado, FCV4: 0,1mM F(II) y 1,5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- Foto-Fenton solar a pH neutro con EDDS: a partir de aquí se denotará como FFC.
  - Efluente directo, FCV1: relación Fe:EDDS de 1:2, 0,1mM Fe(III), 0,2mM EDDS y 1,5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
  - Efluente concentrado, FCV4: relación Fe:EDDS de 1:2, 0,2mM Fe(III), 0,4mM EDDS y 1,5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

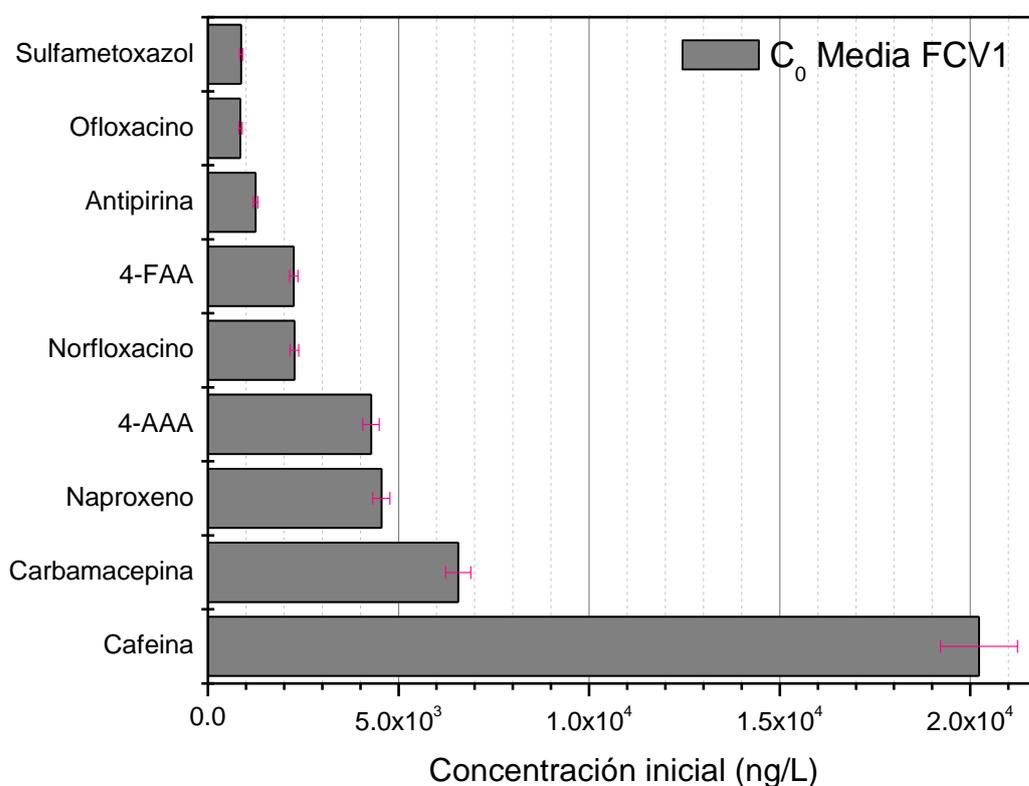
### **3.2.1. Concentraciones de micro-contaminantes detectados en las muestras iniciales**

El estudio fue evaluado para un mismo lote de efluente de EDAR del mes de Octubre de 2013, donde fueron identificados un total de 35 micro-contaminantes (Tabla 3.21). El análisis de los micro-contaminantes fue llevado a cabo mediante cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tándem (LC-QTRAP5500-MS/MS) para cuantificar el proceso de degradación de cada uno de los contaminantes presentes, descrito en el Apartado 2.3.3, del Capítulo II de Materiales y Métodos. Se debe destacar que un total de 35 de los 75 micro-contaminantes que el método analítico es capaz de analizar fueron detectados y cuantificados.

Las concentraciones iniciales de cada uno de los micro-contaminantes en el efluente directo FCV 1 son mostradas como valores medios, ya que las muestras iniciales fueron analizadas para cada uno de los tratamientos. Se muestran por rangos de concentración en tres figuras diferentes: concentración inicial media entre 800-20.000 ng/L en la Figura 3.38, entre 100-600 ng/L en la Figura 3.39 y un rango donde la concentración detectada fue menor a 100 ng/L en la Figura 3.40, e incluyen tanto las muestras iniciales para el FFO como para el FFC. La suma media total fue de  $\Sigma C_0 = 46.880$  ng/L para ambos tratamientos.

Rango de 800-20.000 ng/L en efluente directo FCV1:

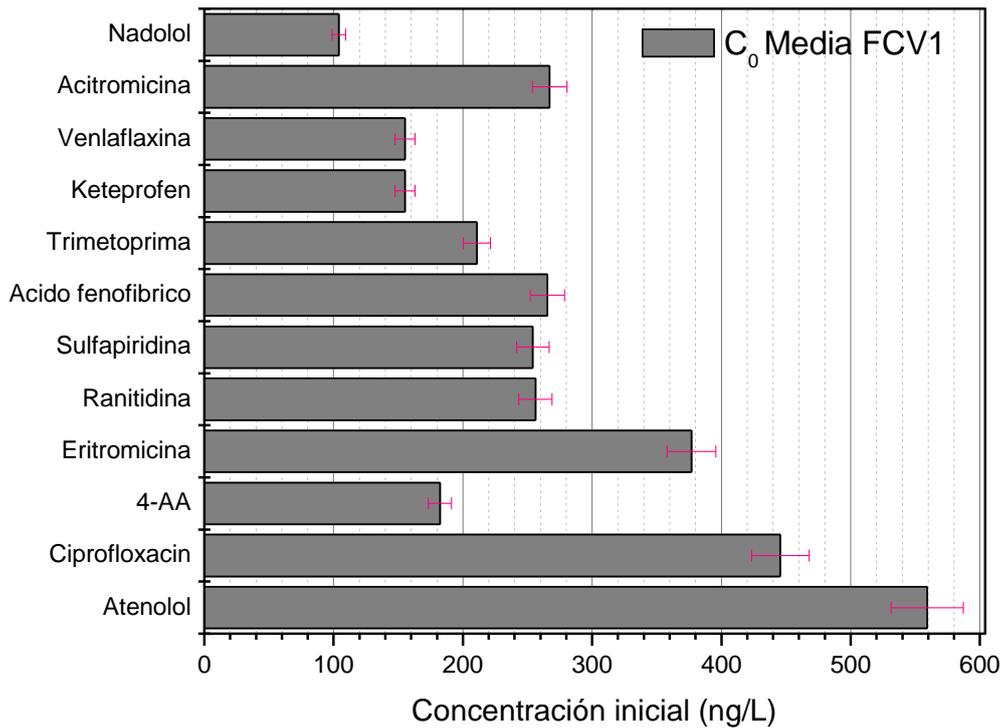
Un grupo de 9 micro-contaminantes presentaba una concentración superior a 800 ng/L, siendo más del 90% de la carga total de contaminantes analizados. La suma en concentración se encuentra alrededor de 43 µg/L en la muestra inicial. Este grupo de 9 sustancias estaba compuesto básicamente por fármacos como 4-AAA, 4-FAA (metabolitos de la dipirona o metamizol, comúnmente conocido en España por su distribución comercial como Nolotil), antipirina, carbamacepina, naproxeno, norfloxacino y sulfametoxazol, así como una sustancia de abuso como la cafeína, que fue uno de los compuestos que se detectó en alta concentración, alrededor de 20 µg/L (véase Figura 3.38).



**Figura 3.38.** Concentración inicial media detectada en un efluente directo de EDAR en el rango de 800-20.000ng/L.

Rango de 100- 600 ng/L en efluente directo FCV1:

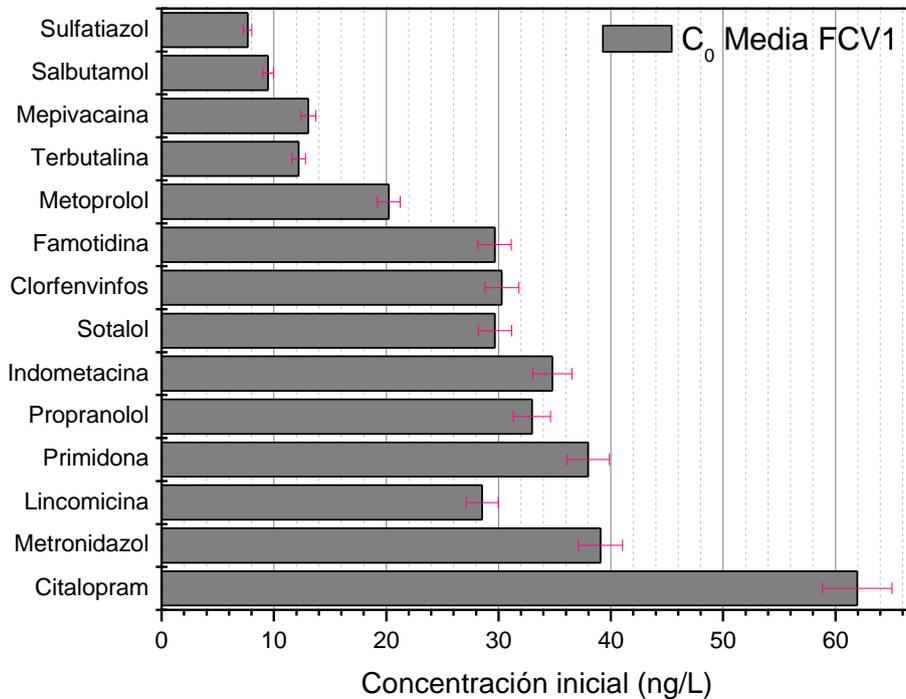
Se distinguió otro subgrupo, de un total de 12 micro-contaminantes, que fueron detectados en rango de concentraciones entre 100-600 ng/L.



**Figura 3.39.** Concentración inicial media detectada en un efluente directo de EDAR en el rango de 100-600 ng/L.

Rango menor de 100 ng/L en efluente directo FCV1:

Y finalmente un total de 14 micro-contaminantes fueron detectados en rango de concentraciones menor de 100 ng/L.



**Figura 3.40.** Concentración inicial media detectada en un efluente directo de EDAR en concentración menor a 100 ng/L.

Cabe destacar que prácticamente todos los micro-contaminantes detectados en el lote utilizado fueron productos farmacéuticos, excepto, la cafeína y el clorfenvinfos un insecticida utilizado para plagas caseras, tales como moscas, pulgas y ratones.

En la Tabla 3.21, se recogen la clasificación y usos de cada uno de los micro-contaminantes detectados en el efluente directo de EDAR, así como su fórmula molecular, el número CAS y peso molecular.

**Tabla 3.21.** Clasificación, fórmula molecular, PM y N° CAS de los micro-contaminantes detectados en el efluente de EDAR.

Nº	Micro-contaminantes	Nº CAS	Fórmula	PM (g/mol)	Clasificación y uso
1	4-AA	83-07-8	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O	203,2	
2	4-AAA	83-15-8	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	245,3	Metabolitos de la dipirona, conocido como Nolotil (analgésico y antipirético).
3	4-FAA	1672-58-8	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	231,2	
4	Ácido Fenofíbrico	42017-89-0	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>4</sub>	318,8	Metabolito del fenofibrato (Reducción de triglicéridos en sangre)
5	Antipirina	60-80-0	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	188,2	Antipirético, analgésico y anti reumatoide. Conocida como Fenazona
6	Atenolol	29122-68-7	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	266,3	Beta bloqueante, usado principalmente en enfermedades cardiacas.
7	Acitromicina	83905-01-5	C <sub>38</sub> H <sub>72</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	748,9	Antibiótico para el tratamiento de infecciones bacterianas, como bronquitis, neumonía y enfermedades de transmisión sexual.
8	Cafeína	58-08-2	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	194,2	Droga de abuso. Alcaloide del grupo de las xantinas que actúa como psicoactiva y estimulante.
9	Carbamacepina	298-46-4	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	236,3	Fármaco anticonvulsivo y estabilizador del estado de ánimo utilizado, principalmente, para controlar las crisis epilépticas y el trastorno bipolar
10	Ciprofloxacino	85721-33-1	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> FO <sub>3</sub>	331,3	Antibiótico del grupo de las fluoroquinolonas con efectos bactericidas. Se usa en infecciones respiratorias (neumonía), infección urinaria, etc.
11	Citalopram	59729-33-8	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> FO	324,3	Medicamento antidepresivo e inhibidor selectivo de la recaptación de serotonina.
12	Clorfenvinfos	470-90-6	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	359,6	Antiparasitario de uso veterinario
13	Eritromicina	114-07-8	C <sub>36</sub> H <sub>67</sub> NO <sub>13</sub>	733,9	Antibiótico usado para trastornos de la motilidad como la gastroparesia.
14	Famotidina	76824-35-6	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	337,4	Medicamento antagonista H <sub>2</sub> , uno de los receptores de la histidina. Se usa normalmente para el tratamiento de la enfermedad de úlcera péptica y de reflejo gastroesofásico.

Nº	Micro-contaminantes	Nº CAS	Fórmula	PM (g/mol)	Clasificación y uso
15	Indometacina	53-86-1	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> NCIO <sub>4</sub>	357,8	Antiinflamatorio no esteroideo derivado del indol metilado relacionado con el diclofenaco. Se usa para el alivio del dolor, fiebre y la inflamación en pacientes con osteoartritis, artritis reumatoide, dolor muscular, etc.
16	Ketoprofeno	22071-15-4	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	254,3	Antiinflamatorio no esteroideo, antirreumatoide y analgésico. Sirve para el tratamiento de enfermedades reumáticas, traumatologías y procesos inflamatorios en general.
17	Lincomicina	154-21-2	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S	406,5	Antibiótico natural del grupo de las lincosamidas extraído de la bacteria actinomices <i>Streptomyces lincolnensis</i>
18	Mepivacaína	96-88-8	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	246,3	Anestésico local de acción intermedia. Normalmente usado por dentistas.
19	Metronidazol	443-48-1	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	171,1	Antibiótico y antiparasitario del grupo de los nitroimidazoles. Utilizado para enfermedades dermatológicas como el acné.
20	Metoprolol	51384-51-1	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>	267,4	Bloqueador del receptor β <sub>1</sub> selectivo usado en el tratamiento de enfermedades severas del sistema cardiovascular, especialmente de la hipertensión y el infarto agudo de miocardio
21	Nadolol	72956-09-3	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>4</sub>	309,4	Bloqueador tanto del receptor β <sub>1</sub> como del β <sub>2</sub> .
22	Naproxeno	22204-53-1	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	230,26	Analgésico de uso general, empleado en el tratamiento del dolor leve a moderado/fuerte de la fiebre, la inflamación y la rigidez provocados por afecciones como la osteoartritis, la artritis prostática, la artritis psoriásica, la espondilitis anquilosante, diversas lesiones, la tendinitis y la bursitis, y en el tratamiento de la dismenorrea primaria y calambres menstruales
23	Norfloxacino	70458-96-7	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> FO <sub>3</sub>	319,3	Antibiótico sintético del grupo de las quinolonas (fluroquinolonas) de amplio espectro, indicado casi exclusivamente en el tratamiento de las infecciones urinarias como las cistitis.
24	Ofloxacino	82419-36-1	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> FO <sub>4</sub>	361,4	Antibiótico sintético del grupo de las quinolonas, efectiva en contra de un gran número de bacterias Gram positivas y Gram negativas, por lo que se considera un antibiótico de amplio espectro

Nº	Micro-contaminantes	Nº CAS	Fórmula	PM (g/mol)	Clasificación y uso
25	Primidona	125-33-7	$C_{12}H_{14}N_2O_2$	218,2	Antiepiléptico, tiene un efecto inhibitorio en las células cerebrales y disminuye la actividad eléctrica cerebral excesiva
26	Propranolol	525-66-6	$C_{16}H_{21}NO_2$	259,3	Bloqueador beta utilizado principalmente en el tratamiento de la hipertensión
27	Ranitidina	66357-35-5	$C_{13}H_{22}N_4O_3S$	314,4	Antagonista $H_2$ , inhibe la producción de ácido gástrico, comúnmente usado para el tratamiento de úlcera péptica y de reflujo gastroesofágico.
28	Salbutamol	18559-94-9	$C_{13}H_{21}NO_3$	239,1	Agonista $\beta_2$ adrenérgico de efecto rápido para el alivio del broncoespasmo. Se utiliza para el tratamiento de pacientes con asma y la enfermedad pulmonar obstructiva crónica.
29	Sotalol	3930-20-9	$C_{12}H_{20}N_2O_3S$	272,4	Bloqueador tanto del receptor $\beta_1$ como del $\beta_2$ . Se utiliza para trastornos del ritmo cardiaco y de la hipertensión arterial
30	Sulfametoxazol	723-46-6	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	253,3	Antibiótico bacteriostático tipo sulfonamida, normalmente se usa de forma sinérgica con Trimetoprima. Se utiliza en el tratamiento de enfermedades del tracto urinario.
31	Sulfapiridina	144-83-2	$C_{11}H_{11}N_3O_2S$	249,3	Antibacteriano del grupo de las sulfonamidas.
32	Sulfatiazol	72-14-0	$C_9H_9N_3O_2S_2$	255,3	Antibiótico bacteriostático de amplio espectro tipo sulfonamida, también utilizado para infecciones vaginales por gérmenes sensibles.
33	Terbutalina	23031-25-6	$C_{12}H_{19}NO_3$	225,3	Fármaco del grupo de los agonistas de los receptores adrenérgicos $\beta_2$ con acciones broncodilatadoras, por lo que se indica en medicina en el tratamiento a corto plazo del asma, y de obstrucciones pulmonares
34	Trimetoprima	738-70-5	$C_{14}H_{18}N_4O_3$	290,3	Antibiótico bacteriostático derivado de la trimetoxibenzilpirimidina y de uso casi exclusivo en el tratamiento de infecciones urinarias.
35	Venlafaxina	93413-69-5	$C_{17}H_{27}NO_2$	277,4	Antidepresivo de la clase inhibidor de la recaptación de serotonina y noradrenalina.

Por otro lado, los mismos micro-contaminantes fueron detectados en los concentrados (FCV4) a concentraciones elevadas. El comportamiento en la retención por el sistema de membranas respecto a cada compuesto fue diferente debido a las propiedades físico-químicas de cada micro-contaminantes (Apartado 1. Procesos de Membrana). En este caso, cabe destacar los casos de los micro-contaminantes que poseen un peso molecular por debajo del PMC de las membranas, como son antipirina, cafeína y metronidazol donde su peso molecular es menor de 200Da (véase Tabla 3.21). Los FCM son 3,3, 2,7 y 1,0, respectivamente, indicando que el metronidazol no es retenido mientras que la cafeína y la antipirina son concentradas sólo moderadamente por el sistema de membranas. Evaluando los valores de  $pK_a$  y  $\log K_{ow}$  de cada compuesto (Tabla 3.22) se puede inferir su comportamiento durante la NF.

**Tabla 3. 22.** Valores de  $pK_a$  y  $\log K_{ow}$  para los micro-contaminantes antipirina, cafeína y metronidazol.

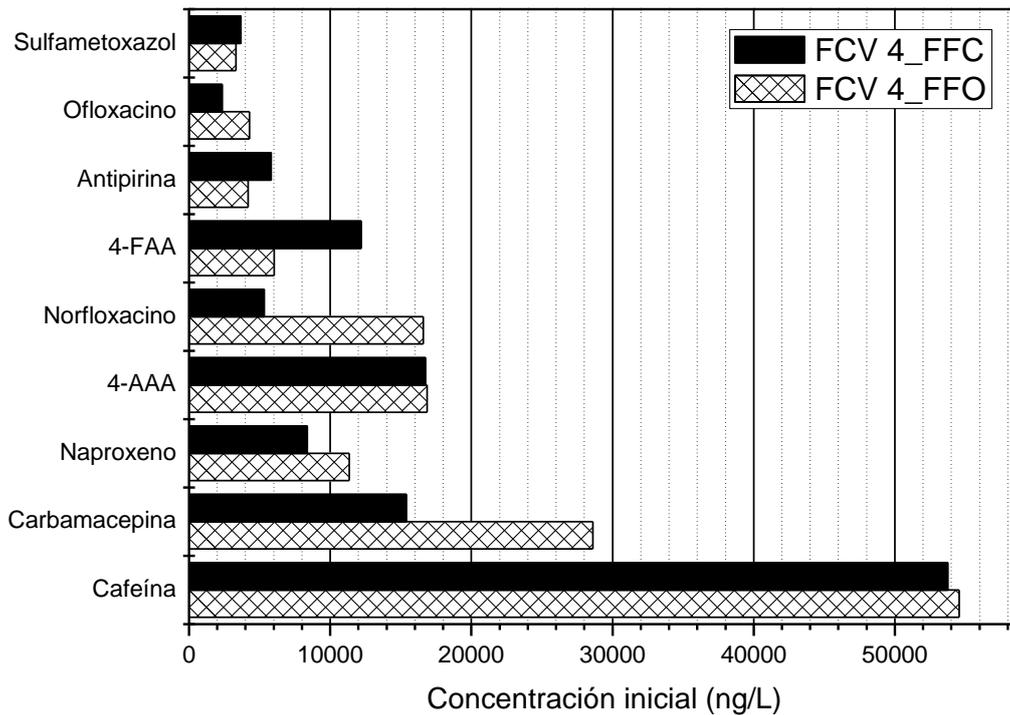
Micro-contaminante	$pK_a$	$\log K_{ow}$
Antipirina	1,4	0,38
Cafeína	10,4	-0,07
Metronidazol	15,4	-0,46

Como ya se comentó en el Apartado 1.3, los compuestos se retienen por diferentes mecanismos, por ello cabe esperar que la antipirina, aun teniendo un peso molecular menor que el PMC de la membrana, al tener un  $pK_a < pH$  se encuentra desprotonada y puede ser retenida por el efecto de la repulsión electrostática, principalmente. Por otro, lado la cafeína también es retenida moderadamente, en este caso el pH fue menor al  $pK_a$  y un valor inferior a 1,5 de  $\log K_{ow}$  indica que tiene tendencia a permanecer en la fase líquida (hidrofílico). El metronidazol no se acumula en el concentrado aun siendo el valor de  $\log K_{ow}$  más bajo, por lo tanto su retención es debida principalmente a su peso molecular (171,1 g/mol) siendo éste el más bajo de los tres.

Las concentraciones iniciales de cada uno de los micro-contaminantes detectados en el efluente concentrado FCV 4, también son mostradas por rangos de concentración: concentración inicial entre 4.000-54.000 ng/L en la Figura 3.41, entre 400-2.400 ng/L en la Figura 3.42 y en concentración inferior a 300 ng/L en la Figura 3.43, para las muestras iniciales tanto para FFO como para FFC. La suma total de todos los contaminantes detectados fue de  $\Sigma C_c = 154.760$  ng/L para FFO ( $FCM_{FFO} = 3,3$ ) y  $\Sigma C_c = 136.160$  ng/L para FFC ( $FCM_{FFC} = 2,9$ ). El FCM comparado con el FCV nos está

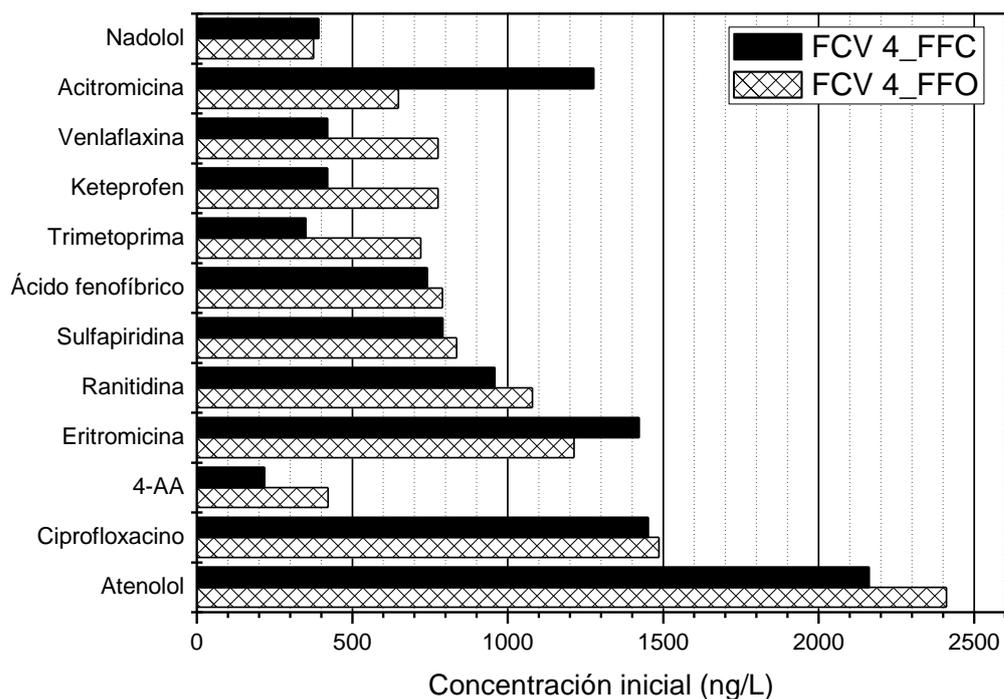
indicando que lo que no es retenido es adsorbido en la superficie de la membrana o bien sale en el permeado. De la evaluación del proceso de concentración (análisis de la alimentación, permeado y concentrado) se determinó que la suma de concentraciones de los contaminantes encontrados en el permeado corresponde a un 2,5% de la suma inicial y principalmente están presentes los compuestos más hidrófobos. Se determinó también que aproximadamente un 23% de la suma total fue adsorbido en la superficie de la membrana.

Rango de 4000-54000 ng/L en efluente concentrado FCV4:



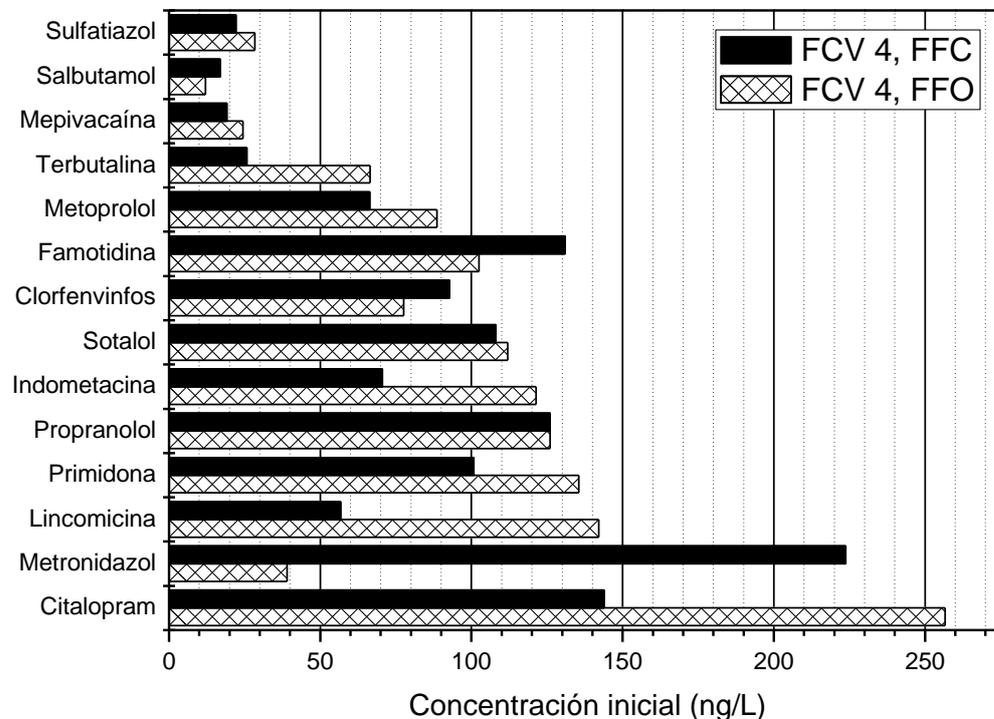
**Figura 3.41.** Concentración inicial detectada en un el efluente concentrado EDAR FCV4 en el rango de 4.000-54.000 ng/L. Muestras iniciales del tratamiento mediante FFO y FFC de un mismo lote de efluente.

Rango de 400-2.600 ng/L en efluente concentrado FCV4:



**Figura 3.42.** Concentración inicial detectada en un el efluente concentrado EDAR FCV4 en el rango de 400-2.600 ng/L. Muestras iniciales del tratamiento mediante FFO y FFC de un mismo lote de efluente.

Rango de concentración inferior a 300 ng/L en efluente concentrado FCV4:

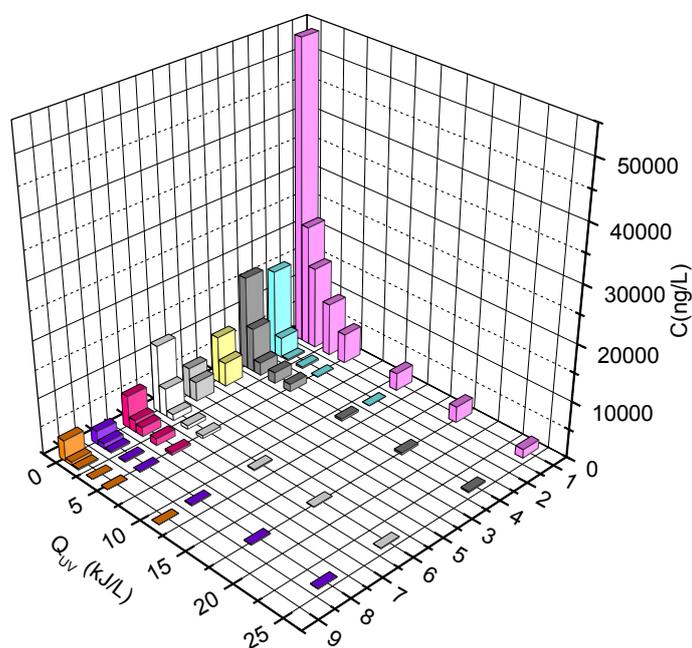


**Figura 3.43.** Concentración inicial detectada en un el efluente concentrado EDAR FCV4 en concentración inferior a 300 ng/L. Muestras iniciales del tratamiento mediante FFO y FFC de un mismo lote de efluente.

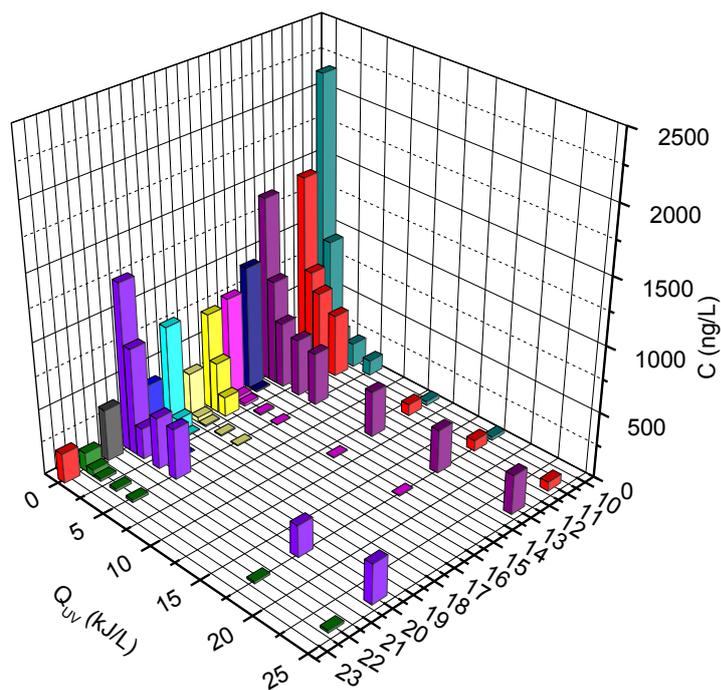
### 3.2.2. Tratamiento de concentrados FCV 4 a pH 3 y a pH neutro con EDDS

#### 3.2.2.1. Foto-Fenton solar a pH 3 del concentrado FCV4

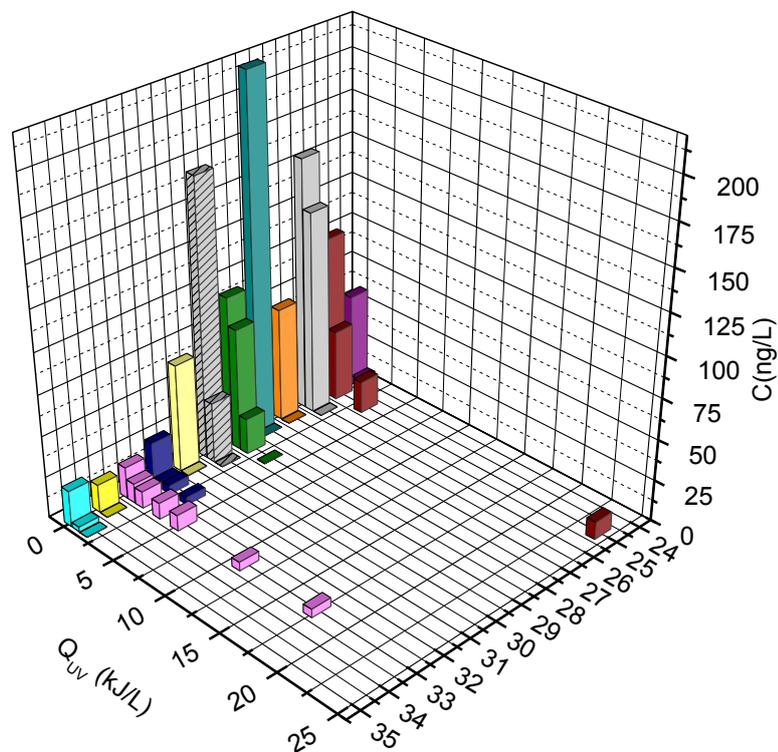
La concentración inicial detectada en el concentrado FCV4 para el experimento mediante foto-Fenton solar a pH 3 fue de 154.760 ng/L. La degradación causada por el proceso de Fenton, aunque no se muestra en las figuras, fue evaluada. De los micro-contaminantes detectados (véase Tabla 3.24), solo siete de ellos fueron eliminados por debajo del límite de detección del método (MDL) después de un tratamiento de Fenton de 15 minutos. Éstos fueron: ranitidina, 4-AA, nadolol, lincomicina, sotalol, propranolol y terbutalina. Ya en el proceso de foto-Fenton en planta piloto, en los primeros 5 minutos de iluminación, correspondiente a una energía aproximada de 1 kJ/L, fueron degradados naproxeno, indometacina y famotidina. Al final, en un tiempo de iluminación de 96 minutos quedaron siete micro-contaminantes presentes: cafeína (1,4% de la concentración inicial), cabamacepina (0,3%), 4-AAA (4,8%), 4-FAA (10%), sulfametoxazol (6%), eritromicina (1,2%) y mepivacaína (42%). Se alcanzó una degradación total del 98,3% equivalente a una concentración final de la suma total de 2.631 ng/L. Se alcanzó el 90% a 7,5 kJ/L. En las Figuras 3.44, 3.45 y 3.46 se muestra la degradación de los 35 micro-contaminantes diferenciados por rangos de concentración.



**Figura 3.44.** Degradación de micro-contaminantes en el rango de concentración de 4.000-54.000 ng/L mediante foto-Fenton solar a pH 3 en concentrados FCV4. Numeración de micro-contaminantes ver Tabla 3.24.



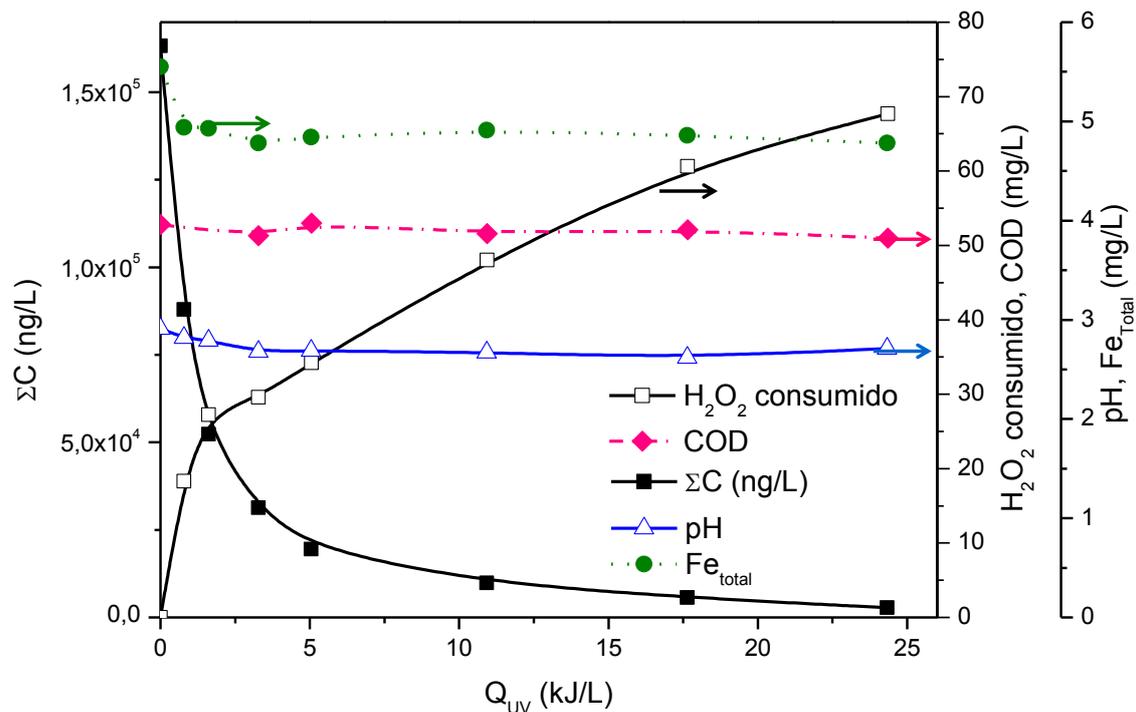
**Figura 3.45.** Degradación de micro-contaminantes en el rango de concentración de 400-2.600 ng/L mediante foto-Fenton solar a pH 3 en concentrados FCV4. Numeración de micro-contaminantes ver Tabla 3.24.



**Figura 3.46.** Degradación de micro-contaminantes en el rango de concentración inferior a 300 ng/L mediante foto-Fenton solar a pH 3 en concentrados FCV4. Numeración de micro-contaminantes ver Tabla 3.24.

El COD inicial en este experimento fue de 53 mg/L. Dicha concentración fue obtenida tras concentrar en un FCV4 un COD inicial en el efluente directo de salida de EDAR de 14,5 mg/L. La mineralización alcanzada se puede considerar despreciable. El peróxido de hidrógeno consumido fue de 2,0 mM (67,7 mg/L).

Trabajar a pH 3 hace que prácticamente todo el hierro se encuentre en disolución y en su forma más foto-activa  $[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]$ . En los primeros instantes de la reacción, un 14% del hierro se pierde debido a la precipitación en forma de hidróxido de una parte del Fe(III). En el experimento el pH descendió de 2,9 hasta 2,6, quedando hasta el final una concentración constante de hierro total de 0,085 mM (inicialmente se adicionó 0,1mM Fe(II)). La evolución en cuanto a degradación de la suma de micro-contaminantes y los parámetros evaluados como el pH, concentración de hierro en disolución, COD, así como el consumo de peróxido de hidrógeno durante el desarrollo del tratamiento a pH 3 son mostrados en la Figura 3.47.

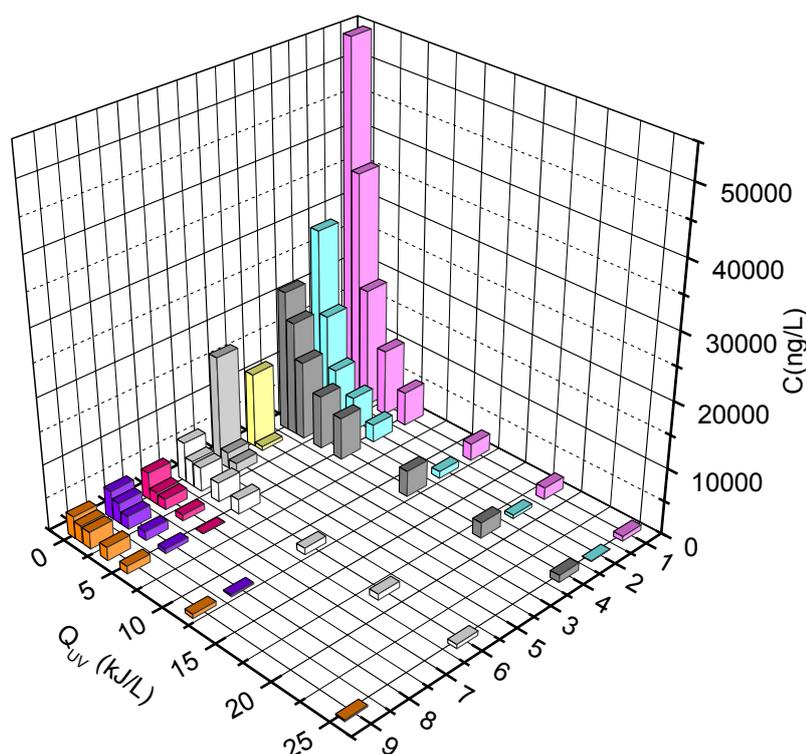


**Figura 3.47.** Degradación de la suma de 35 micro-contaminantes detectados en efluente de EDAR concentrado FCV 4. Evolución del pH, concentración de hierro en disolución, COD y consumo de peróxido durante el tratamiento mediante foto-Fenton solar a pH 3.

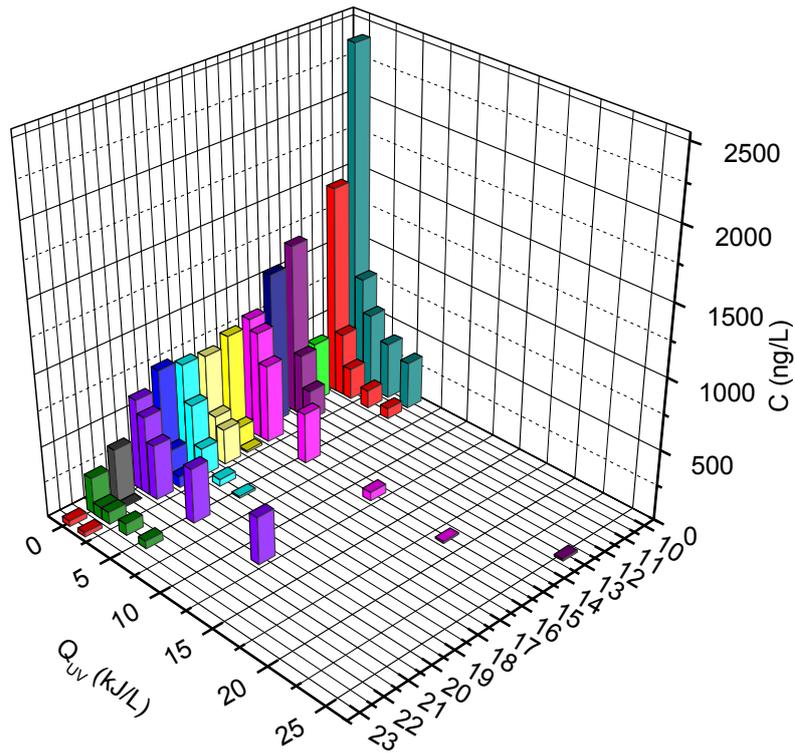
### 3.2.2.2. Foto-Fenton solar a pH neutro con EDDS del concentrado FCV4

Del mismo modo y para el mismo lote de efluente de EDAR, fue realizado el concentrado para ser tratado mediante foto-Fenton solar a pH neutro con EDDS, obteniéndose una concentración inicial de la suma total de 136.160 ng/L. En la etapa en

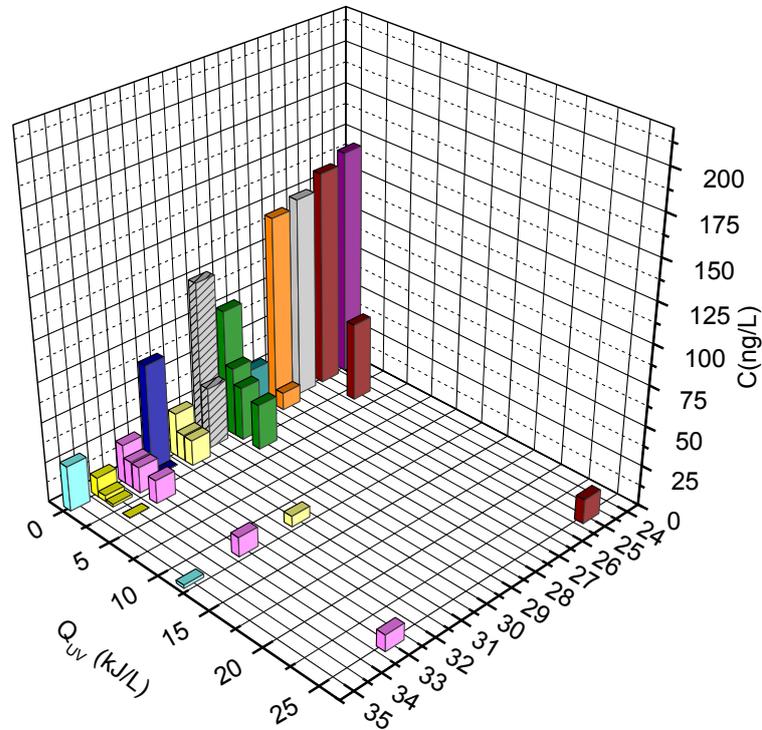
oscuridad, Fenton-like, fueron degradados por debajo del límite de detección del Qtrap5500 siete de los 35 contaminantes detectados. Éstos fueron: 4-AA, Nadolol, indometacina, sotalol, metronidazol, metoprolol y salbutamol. En los primeros 5 minutos de iluminación, correspondiente a una energía aproximada de 1 kJ/L, se eliminaron naproxeno, ranitidina, lincomicina, propranolol y sulfatiazol. Al final del tratamiento a un tiempo de iluminación de 95 minutos quedaron 10 micro-contaminantes: cafeína (2,8% de la concentración inicial), 4-AAA (1,4%), 4-FAA (1%), ofloxacino (0,4%), ciprofloxacino (0,4%), eritromicina (21%), acitromicina (23%), citalopram (12,8%), primidona (10%) y mepivacaína (26%). En este caso se alcanzó una degradación total del 98% equivalente a una concentración final de la suma total de 2.723 ng/L, resultados muy similares al tratamiento del concentrado a pH 3 (ver apartado anterior). El 90% de degradación se alcanzó a 3,8 kJ/L. En las Figuras 3.48, 3.49 y 3.60 se muestra la evolución de la degradación de los 35 micro-contaminantes diferenciados por rangos de concentración.



**Figura 3.48.** Degradación de micro-contaminantes en el rango de concentración de 4.000-54.000 ng/L mediante foto-Fenton solar a pH neutro con EDSS en concentrados FCV4. Numeración de micro-contaminantes ver Tabla 3.24.

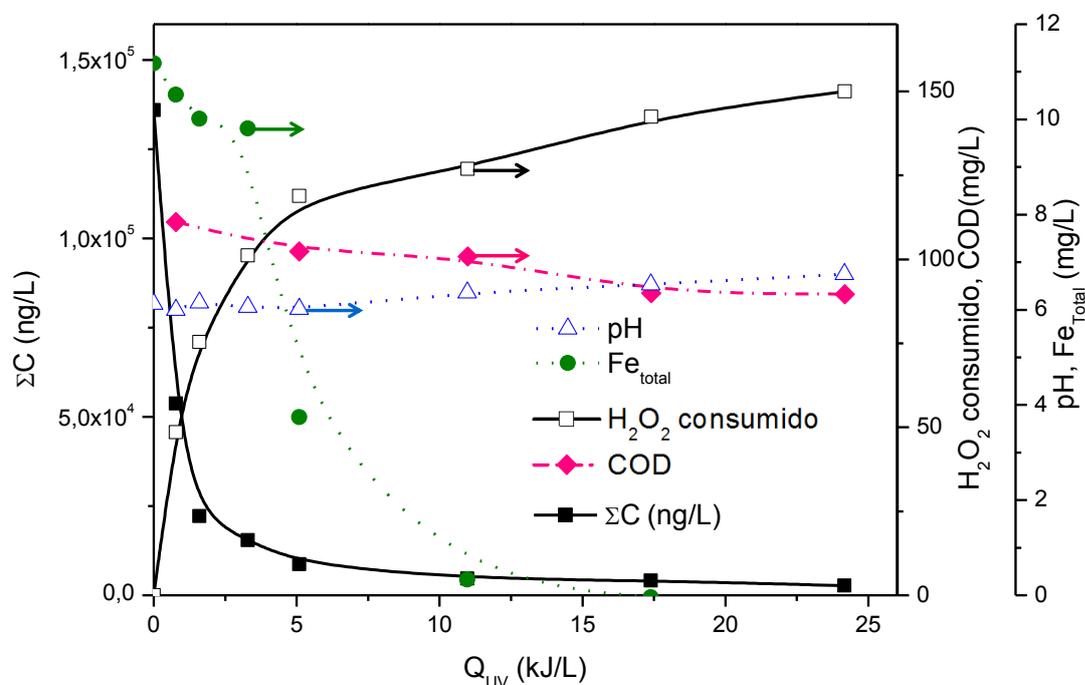


**Figura 3.49.** Degradación de micro-contaminantes en el rango de concentración de 400-2.600  $\text{ng/L}$  mediante foto-Fenton solar a pH neutro con EDDS en concentrados FCV4. Numeración de micro-contaminantes ver Tabla 3.24.



**Figura 3.50.** Degradación de micro-contaminantes en el rango de concentración inferior a 300  $\text{ng/L}$  mediante foto-Fenton solar a pH neutro con EDDS en concentrados FCV4. Numeración de micro-contaminantes ver Tabla 3.24.

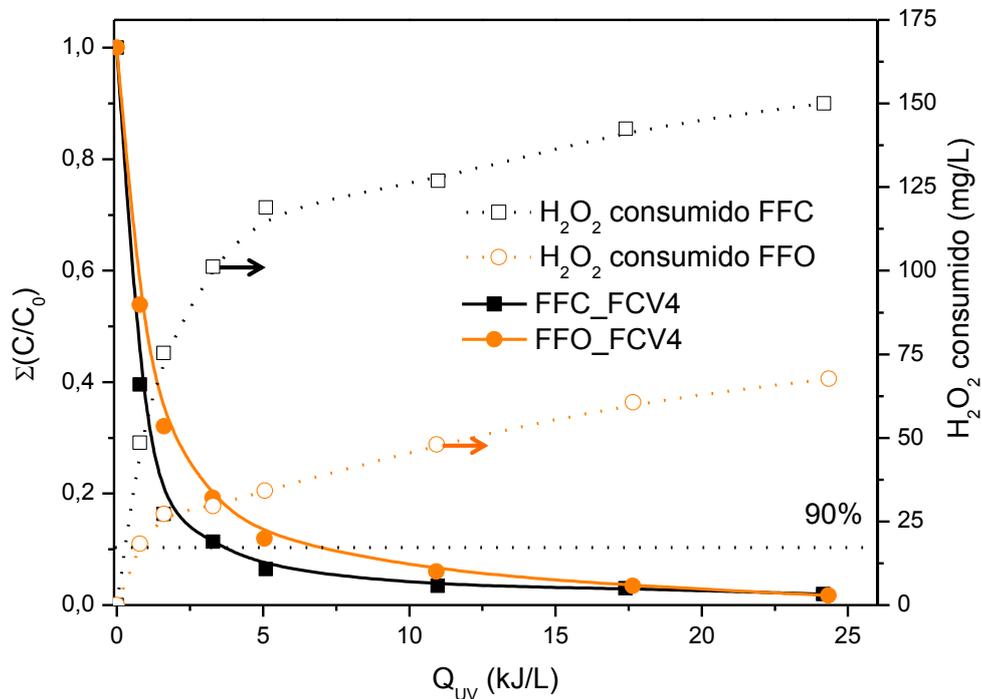
En éste caso, el COD inicial fue de 111 mg/L. Dicha concentración se obtiene tras concentrar en un FCV4 un COD inicial en el efluente directo de salida de EDAR de 14,5 mg/L además del aportado por el EDDS (0,4 mM de EDDS aporta un COD de 48mg/L). La mineralización alcanzada fue del 20%, mayor que cuando se trabajó a un pH 3 posiblemente porque en el foto-Fenton a pH 3 del concentrado la concentración inicial de hierro fue de 0,1mM mientras que para trabajar a pH neutro la concentración de hierro utilizada fue de 0,2mM. Además, al disponer del doble de hierro inicial, el consumo de peróxido de hidrógeno fue mayor (4,4 mM-150 mg/L al final del tratamiento), lo que pudo contribuir a alcanzar una mineralización mayor que cuando se trabajó en condiciones óptimas. Además, el COD del EDDS pudo degradarse con más facilidad que el COD del efluente de EDAR, aunque es imposible diferenciar entre COD procedente de una fuente u otra.



**Figura 3.51.** Degradación de la suma de 35 micro-contaminantes detectados en efluente de EDAR concentrado FCV 4. Evolución del pH, concentración de hierro en disolución, COD y consumo de peróxido durante el tratamiento mediante foto-Fenton solar a pH neutro con EDDS como agente complejante.

Durante los primeros instantes donde el hierro es mantenido en disolución (Figura 3.51), tuvo lugar la mayor degradación y un consumo acusado de peróxido de hidrógeno. En el momento que el hierro empieza a precipitar, el consumo de peróxido se ralentiza y la degradación continua pero de forma más lenta, bien porque la concentración de contaminantes ya es muy baja, bien porque se forman principalmente radicales

secundarios por la presencia de cloruros y sulfatos o por la formación de radicales tales como hidroxiperóxido y superóxidos. La Figura 3.52 muestra la comparación de ambos tratamientos.



**Figura 3.52.** Comparación de tratamientos de concentrados mediante foto-Fenton a pH 3 (0,1mM Fe(II)) y foto-Fenton a pH neutro con EDDS (Fe(III):EDDS 1:2, 0,2mM Fe(III)). Se muestra también el consumo de peróxido de hidrógeno.

En forma de resumen, en la Tabla 3.23, se muestra el tiempo, energía y consumo de peróxido de hidrógeno necesarios para alcanzar el 90% de degradación de la suma total de micro-contaminantes mediante foto-Fenton solar a pH 3 y a pH neutro para el tratamiento de los concentrados. Puede apreciarse que el tiempo necesario es menor para FFC, siendo en cambio el consumo de peróxido mayor. Estos resultados serán tenidos en cuenta en el análisis económico mostrado en Apartado 6.

**Tabla 3.23.** Tiempo de iluminación, energía y consumo de peróxido de hidrógeno necesario para alcanzar el 90% de degradación en concentrados FFCV4 mediante foto-Fenton a pH 3 y pH neutro.

Tratamiento	$\Sigma C_0$ (ng/L)	$\Sigma C_F$ (ng/L)	$t_{30w}$ (min)	$Q_{UV}$ (kJ/L)	$H_2O_2$ consumido mM
FFO	154.760	15.476	27	7,5	1,14
FFC	136.160	13.616	15	3,8	3,10

**Tabla 3.24.** Concentración inicial y final de cada micro-contaminantes en el tratamiento del concentrado (FCV4) mediante foto-Fenton solar a pH 3 y a pH neutro con EDDS como agente complejante del hierro. Se muestran también las constantes cinéticas, velocidad de reacción inicial y el FCM.

FCV4		FFO				FFC			
Nº	Micro-contaminantes	C <sub>0</sub> (ng/L)	C <sub>f</sub> (ng/L)	k (min <sup>-1</sup> )	r <sub>0</sub> (ng/L·min)	C <sub>0</sub> (ng/L)	C <sub>f</sub> (ng/L)	k (min <sup>-1</sup> )	r <sub>0</sub> (ng/L·min)
1	Cafeína	54.600	770	0,10	5.400	53.800	1.541	0,08	1.700
2	4-AAA	16.900	1.051	0,06	1.300	16.800	237	0,08	650
3	Carbamacepina	28600	73	0,11	3.300	15.400	<MDL	0,32	1.200
4	4-FAA	6000	622	0,05	330	12.200	119	0,12	630
5	Naproxeno	11400	<MDL	0,80	9.100	8.400	<MDL	0,18	780
6	Antipirina	4200	<MDL	0,13	520	5.800	<MDL	0,15	320
7	Norfloxacino	12600	<MDL	0,10	1.700	5.300	<MDL	0,12	400
8	Sulfametoxazol	3300	211	0,06	190	3.700	<MDL	0,36	210
9	Ofloxacino	4300	<MDL	0,28	1.200	2.400	107	0,07	59
10	Atenolol	2400	<MDL	0,19	450	2.200	<MDL	0,12	110
11	Ciprofloxacino	1500	<MDL	0,21	320	1.500	69	0,11	85
12	Eritromicina	1200	15	0,08	97	1.400	299	0,08	66
13	Acitromicina	650	<MDL	0,07	45	1.300	303	0,04	35
14	Ranitidina	1100	<MDL	---	---	1.000	<MDL	1,28	11
15	Ketoprofeno	740	<MDL	0,27	200	800	<MDL	0,65	68
16	Sulfapiridina	840	<MDL	0,13	100	800	<MDL	0,12	4,5
17	Ácido Fenofíbrico	790	<MDL	0,78	610	750	<MDL	0,21	82

FCV4		FFO				FFC			
Nº	Micro-contaminantes	C <sub>0</sub> (ng/L)	C <sub>f</sub> (ng/L)	k (min <sup>-1</sup> )	r <sub>0</sub> (ng/L·min)	C <sub>0</sub> (ng/L)	C <sub>f</sub> (ng/L)	k (min <sup>-1</sup> )	r <sub>0</sub> (ng/L·min)
18	Venlafaxina	780	<MDL	0,31	240	420	<MDL	0,51	16
19	Nadolol	380	<MDL	---	---	400	<MDL	---	---
20	Trimetoprima	720	<MDL	0,14	100	350	<MDL	0,26	10
21	Metronidazol	40	<MDL	0,04	1,4	220	<MDL	---	---
22	4-AA	420	<MDL	---	---	220	<MDL	---	---
23	Sotalol	110	<MDL	---	---	110	<MDL	---	---
24	Famotidina	100	<MDL	0,27	2,7	130	<MDL	0,41	15
25	Propranolol	130	<MDL	---	---	130	<MDL	0,06	7,3
26	Citalopram	260	<MDL	0,08	22	150	18	0,13	6,5
27	Primidona	140	15	0,04	5,6	100	11	0,04	1,6
28	Clorfenvinfos	80	<MDL	0,11	8,7	90	<MDL	0,19	15
29	Indometacina	120	<MDL	0,65	79	70	<MDL	---	---
30	Metoprolol	90	<MDL	0,05	1,5	70	<MDL	---	---
31	Lincomicina	140	<MDL	---	---	60	<MDL	0,66	3,3
32	Terbutalina	70	<MDL	---	---	30	<MDL	0,47	2,1
33	Sulfatiazol	30	<MDL	0,11	3,2	20	<MDL	0,54	1,6
34	Mepivacaína	20	10,2	0,03	0,62	20	5	0,08	1,0
35	Salbutamol	10	<MDL	0,27	3,3	20	<MDL	---	---
<b>Suma total</b>		154.760	2.631	0,08	12.000	136.160	2.723	0,07	9.500

### **3.2.3. Comparación del tratamiento del efluente directo FCV1 con el concentrado FCV4**

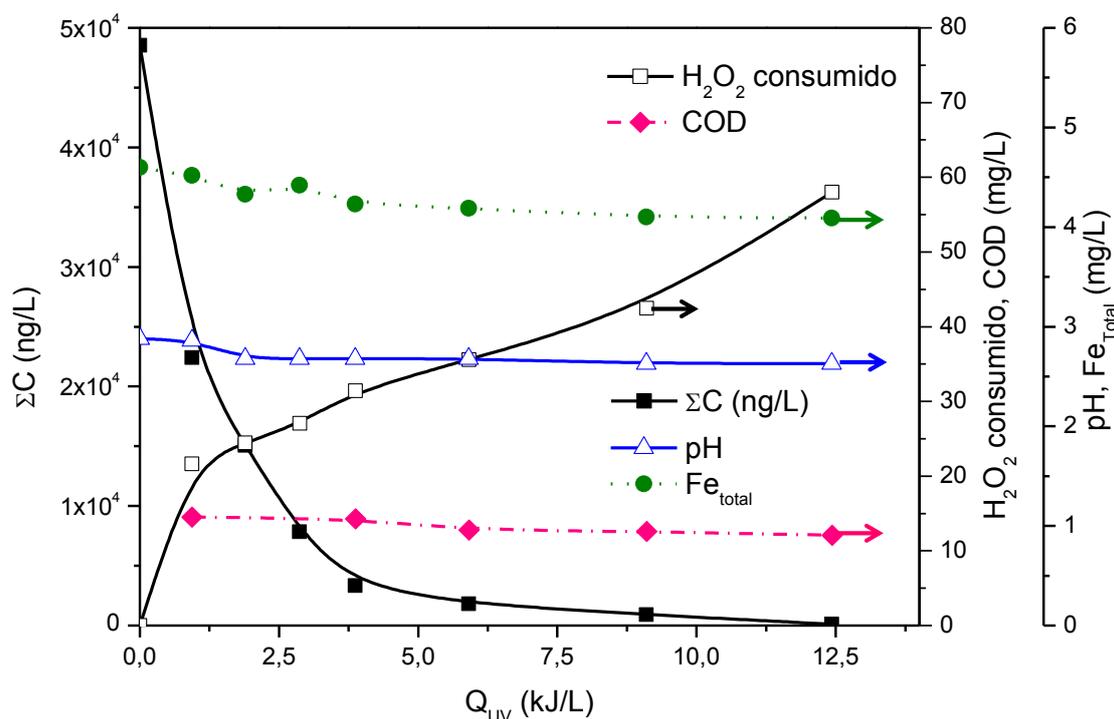
De forma simultánea se realizaron los mismos experimentos en el efluente de salida de EDAR, denotados durante todo el estudio como FCV1, con el principal fin de ver si la combinación de membranas y foto-Fenton genera resultados que puedan ser más convenientes que el uso de foto-Fenton directamente sobre FCV1. En este apartado se mostrarán los resultados tomando siempre como referencia la carga total de micro-contaminantes, sin incidir específicamente sobre cada uno de los micro-contaminantes por separado. En la Tabla 3.26 sí se muestra un resumen del comportamiento de cada uno de ellos.

#### **3.2.3.1. Foto-Fenton solar a pH 3 y pH neutro con EDDS del efluente de EDAR (FCV1)**

Las condiciones iniciales para cada uno de los tratamientos realizados fueron seleccionadas basadas en los estudios previos. En el tratamiento del efluente FCV1 mediante foto-Fenton solar a pH 3, la concentración de hierro inicial utilizada fue de 0,1mM Fe(II), la misma que para el tratamiento directo mediante foto-Fenton con EDDS estando el complejo en una proporción 1:2 (concentración de EDDS inicial de 0,2mM). La concentración de peróxido de hidrógeno inicial fue de 1,5 mM, en ambos casos.

Para el experimento realizado a pH 3 y pH neutro del efluente FCV1, la carga total de micro-contaminantes media fue de 46.880 ng/L (Tabla 3.26). En la primera etapa evaluada (no mostrada en las figuras) correspondiente a la reacción de Fenton a pH 3 fueron eliminados 7 micro-contaminantes de los 35: 4-AA, famotidina, lincomicina, norfloxacino, propranolol, sotalol, terbutalina. Por otra parte, se eliminaron un total de 13 contaminantes mediante Fenton-like al operar a pH neutro con EDDS: ácido fenofibrico, clorfenvinfos, famotidina, indometacina, lincomicina, metoprolol nadolol, primidona, propranolol, ranitidina, sotalol, sulfapiridina y terbutalina. Al final del tratamiento a pH3 (tiempo de iluminación de 49 minutos) la concentración remanente de contaminantes fue de 115 ng/L (99,8% de eliminación de la carga inicial) correspondiente a 6 micro-contaminantes de los 35 iniciales (Tabla 3.26): 4-AAA (0,7%), cafeína (0,2%), carbamacepina (0,2%), eritromicina (2,6%), mepivacaína (11%) y sulfametoxazol (1,4%). Al final del tratamiento a pH neutro (tiempo de iluminación de 50 minutos) la suma fue 987 ng/L (97,9% de eliminación) y, en este caso, quedaron un total de 8 micro-contaminantes: 4-FAA (2,6%), acitromicina

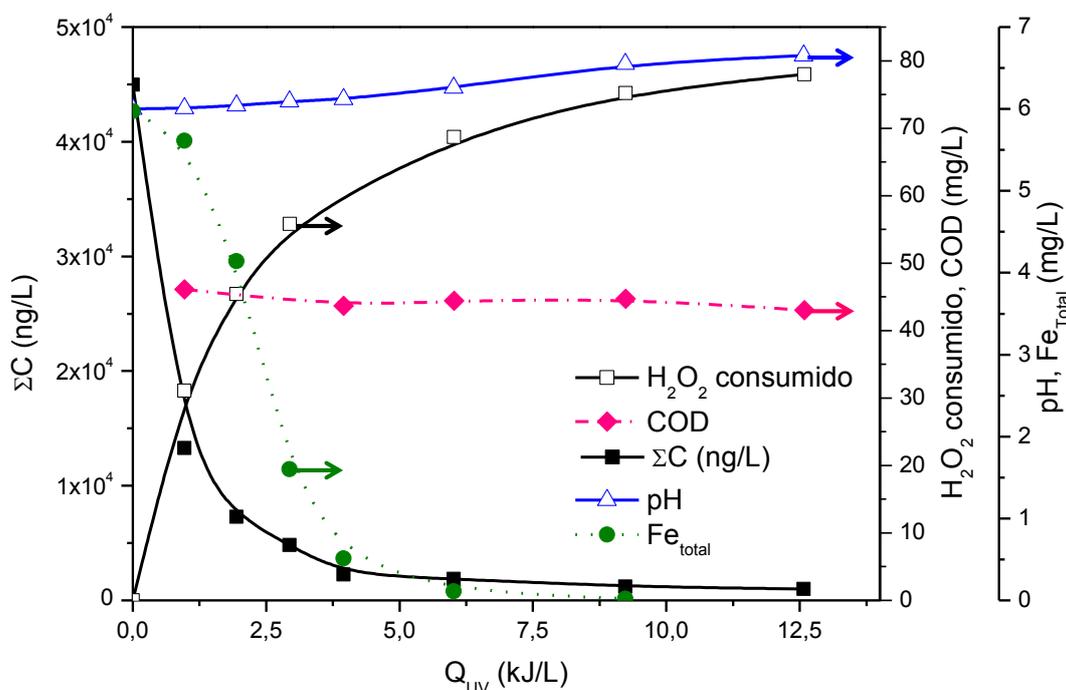
(29,7%), cafeína (2,4%), carbamacepina (5,2%), citalopram (18%), eritromicina (1,9%), sulfametoxazol (2,3%) y mepivacaína (10%). Cabe destacar que en ambos casos, al igual que en el tratamiento de los concentrados FCV4, se alcanzó un porcentaje de eliminación mayor del 90% (Figuras 3.53 y 3.54) en tiempo de iluminación de 13,9 minutos y 11,6 minutos para pH3 y pH neutro con EDDS, respectivamente. Además, 5 de ellos (cafeína, carbamacepina, eritromicina, mepivacaína y sulfametoxazol) resultaron ser los más recalcitrantes en ambos tratamientos.



**Figura 3.53.** Degradación de la suma de 35 micro-contaminantes detectados en efluente de EDAR FCV 1. Evolución del pH, concentración de hierro en disolución, COD y consumo de peróxido durante el tratamiento mediante foto-Fenton solar a pH 3.

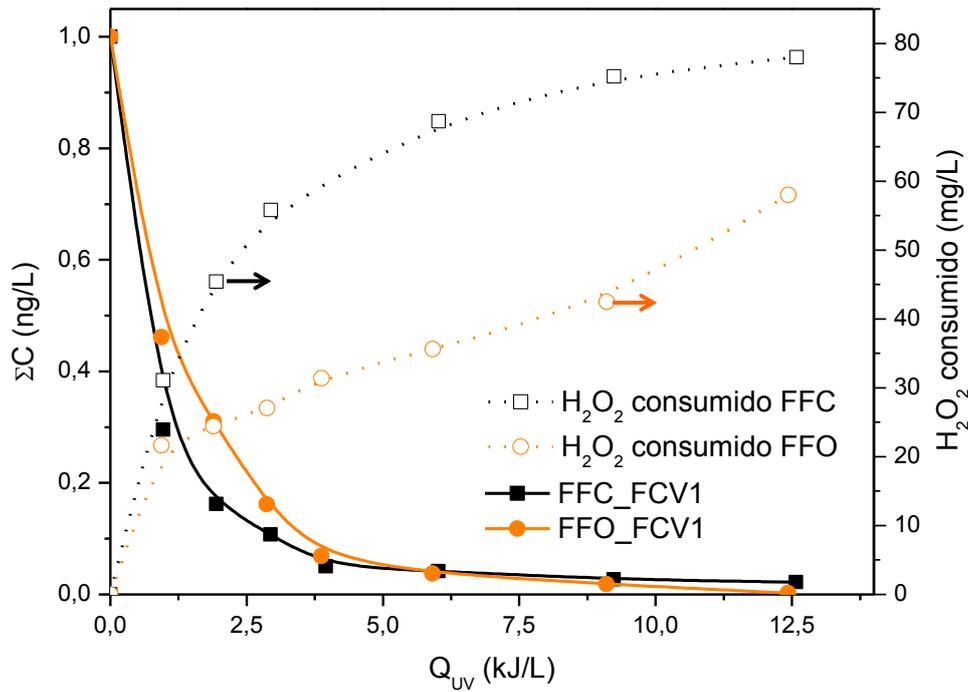
Tanto en la Figura 3.53 como en la 3.54, se muestra la degradación de la carga total de micro-contaminantes en el efluente directo (FCV1) en función de la energía acumulada para los dos tratamientos evaluados, mostrando además la evolución del COD, pH, consumo de peróxido de hidrógeno, así como la concentración de hierro total en disolución. El COD inicial en el efluente de EDAR de este estudio, como ya se ha comentado anteriormente, fue de 14,5 mg/L, y a pH 3 se alcanzó una mineralización del 16%. A pH neutro, al COD inicial del efluente hay que sumarle el aportado por el EDDS, que este caso fue de 24 mg/L, (correspondiente a una concentración de 0,2mM de EDDS). En este caso la mineralización alcanzada fue del

7%. En ambos tratamientos hubo pérdida de hierro. A pH 3 fue del 11 % inicialmente, mientras que durante el tratamiento fue decreciendo muy lentamente de 0,1mM inicial hasta 0,07mM. En el caso donde se trabajó a pH neutro, la pérdida fue del 100% después de 36 minutos de iluminación, pero a 11,6 minutos ya se había alcanzado una degradación del 90%.



**Figura 3.54.** Degradación de la suma de 35 micro-contaminantes detectados en un efluente de EDAR FCV 1. Evolución del pH, concentración de hierro en disolución, COD y consumo de peróxido durante el tratamiento mediante foto-Fenton solar a pH neutro con EDDS.

Comparando ambos tratamientos (Figura 3.55), se obtienen resultados muy similares, salvo en el consumo de peróxido de hidrógeno, que fue mayor en foto-Fenton solar con EDDS, debido a la mayor concentración de COD, que aunque disminuye poco sin embargo si produce un consumo de peróxido relevante debido a la oxidación, aunque sea parcial, del complejo (Tabla 3.25).



**Figura 3.55.** Comparación del tratamiento directo del efluente de EDAR (FCV1) mediante foto-Fenton solar a pH 3 y foto-Fenton solar a pH neutro con EDDS.

En forma de resumen, en la Tabla 3.25 se muestra para ambos tratamientos el tiempo de iluminación, energía y consumo de peróxido de hidrógeno, necesarios para alcanzar el 90% de degradación. Estos resultados serán utilizados en el análisis económico.

**Tabla 3.25.** Tiempo de iluminación, energía y consumo de peróxido de hidrógeno necesario para alcanzar un 90% de degradación del efluente directo de EDAR FCV1 mediante foto-Fenton a pH 3 y foto-Fenton a pH neutro con EDDS.

Tratamiento	$\Sigma C_0$ (ng/L)	$\Sigma C_F$ (ng/L)	$t_{30W}$ (min)	$Q_{UV}$ (kJ/L)	$H_2O_2$ consumido mM
FFO	46.880	4.688	13,9	3,5	0,88
FFC			11,6	2,9	1,64

**Tabla 3.26.** Concentración inicial y final de cada micro-contaminante en el tratamiento de efluente de EDAR (FCV1) mediante foto-Fenton solar a pH 3 y a pH neutro con EDDS. Se muestran también las constantes cinéticas y velocidad inicial de reacción.

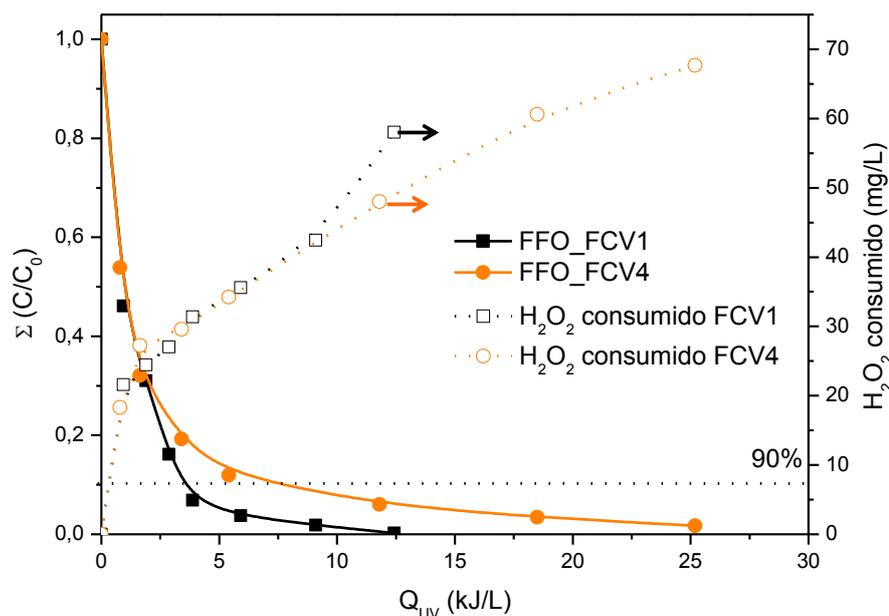
FCV1			FFO			FFC		
Nº	Micro-contaminantes	C <sub>0</sub> media (ng/L)	C <sub>f</sub> (ng/L)	k (min <sup>-1</sup> )	r <sub>0</sub> (ng/L·min)	C <sub>f</sub> (ng/L)	k (min <sup>-1</sup> )	r <sub>0</sub> (ng/L·min)
1	Cafeína	20.200	43	0,11	2.300	488	0,11	1.100
2	4-AAA	4.300	32	0,09	390	<MDL	0,22	110
3	Carbamacepina	6.600	17	0,12	890	342	0,16	140
4	4-FAA	2.300	<MDL	0,17	360	60	0,16	24
5	Naproxeno	4.500	<MDL	0,98	4.700	<MDL	0,99	110
6	Antipirina	1.300	<MDL	0,17	220	<MDL	0,42	58
7	Norfloxacinó	2.300	<MDL	---	---	<MDL	0,27	140
8	Sulfametoxazol	870	11,9	0,09	80	20	0,46	7,9
9	Ofloxacinó	860	<MDL	0,96	1.100	<MDL	0,09	28
10	Atenolol	560	<MDL	0,19	110	<MDL	1,31	5,5
11	Ciprofloxacino	450	<MDL	0,37	120	<MDL	0,30	21
12	Eritromicina	380	9,8	0,07	27	7,4	0,16	27
13	Acitromicina	270	<MDL	0,08	11	77,4	0,06	9,5
14	Ranitidina	260	<MDL	1,07	310	<MDL	---	---
15	Keteprofeno	160	<MDL	0,50	99	<MDL	1,38	1,7
16	Sulfapiridina	260	<MDL	0,17	46	<MDL	---	---
17	Ácido Fenofibríco	270	<MDL	0,92	200	<MDL	---	---
18	Venlafaxina	160	<MDL	0,28	52	<MDL	1,24	1,6
19	Nadolol	100	<MDL	0,17	18	<MDL	---	---

FCV1			FFO			FFC		
Nº	Micro-contaminantes	C <sub>0</sub> media (ng/L)	C <sub>f</sub> (ng/L)	k (min <sup>-1</sup> )	r <sub>0</sub> (ng/L·min)	C <sub>f</sub> (ng/L)	k (min <sup>-1</sup> )	r <sub>0</sub> (ng/L·min)
20	Trimetoprima	210	<MDL	0,41	87	<MDL	---	---
21	Metronidazol	40	<MDL	0,07	2,7	<MDL	0,13	3,2
22	4-AA	180	<MDL	--	--	<MDL	0,17	3,6
23	Sotalol	30	<MDL	---	---	<MDL	---	---
24	Famotidina	30	<MDL	---	---	<MDL	---	---
25	Propranolol	30	<MDL	---	---	<MDL	---	---
26	Citalopram	60	<MDL	0,19	10	10,8	0,10	1,4
27	Primidona	40	<MDL	0,49	18	<MDL	---	---
28	Clorfenvinfos	30	<MDL	0,55	18	<MDL	---	---
29	Indometacina	40	<MDL	0,21	7,4	<MDL	---	---
30	Metoprolol	20	<MDL	0,11	2,6	<MDL	---	---
31	Lincomicina	30	<MDL	---	---	<MDL	---	---
32	Terbutalina	10	<MDL	---	---	<MDL	---	---
33	Sulfatiazol	10	<MDL	0,12	0,87	<MDL	0,12	0,87
34	Mepivacaína	10	1,1	0,16	1,9	1	0,12	1,5
35	Salbutamol	10	<MDL	0,25	2,5	<MDL	0,36	3,3
<b>Suma total</b>		46.880	115	0,11	5.300	987	0,18	8.100

### 3.2.3.2. Comparación del tratamiento directo FCV1 y del concentrado FCV4

La principal comparación en este estudio, es entre el tratamiento directo del efluente (FCV1) y el tratamiento del concentrado (FCV4). En este apartado serán comparados para cada uno de los procesos utilizados. Hay que tener en cuenta que al tratar el concentrado estamos tratando el 25% del efluente conteniendo la mayor parte de los micro-contaminantes. Al mismo tiempo se obtiene un 75% del efluente (permeado de NF) de alta calidad (véase Tabla 3.5, página 169). Todo ello hace que la combinación de tecnologías pueda suponer un ahorro en gastos de operación y de amortización, comparado con el uso del foto-Fenton sobre el volumen total de efluente.

La Figura 3.56 muestra la comparación entre el tratamiento directo del efluente de EDAR frente al concentrado de NF, ambos tratados mediante foto-Fenton solar a pH 3 con una concentración inicial de hierro de 0,1 mM. Al final de ambos experimentos quedaron ligeras concentraciones de los micro-contaminantes (véase Tablas 3.24 y 3.26).

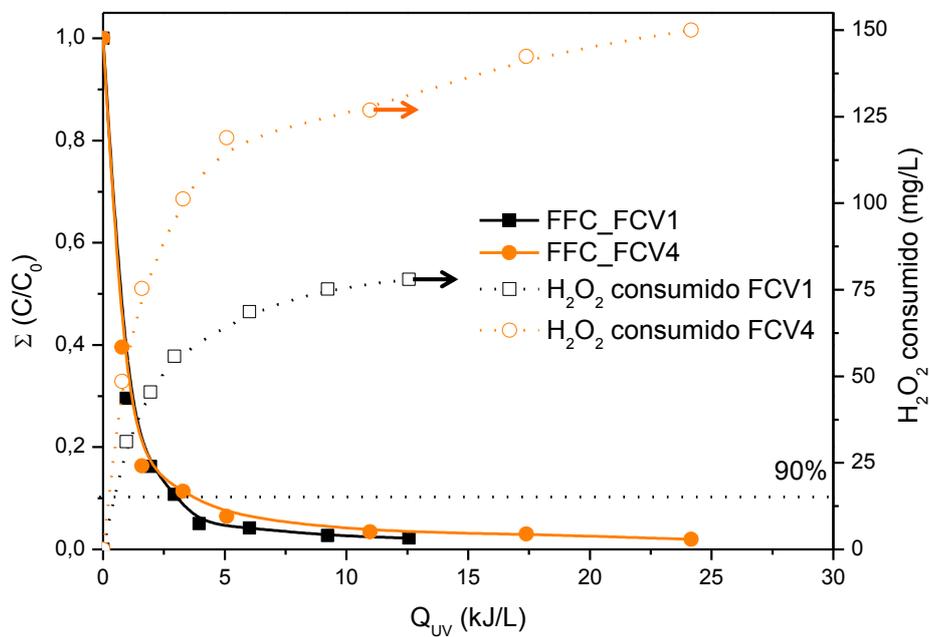


**Figura 3.56.** Comparación del tratamiento del efluente de EDAR (FCV1) y concentrado (FCV4) mediante foto-Fenton solar a pH 3 (0,1mM Fe(II)).

Comparando los experimentos en base al 90% del porcentaje de degradación (al igual que en los apartados anteriores) se obtiene (véase Tabla 3.27) que el tratamiento de FCV4 requiere un 23% más de consumo de peróxido (reactivo más caro), aunque todo esto lleva aparejado que en FCV4 es necesario tratar mediante oxidación avanzada solo un 25% del volumen que debe tratarse en FCV1. Por tanto, estos mayores consumos en FCV4 son únicamente aparentes ya que están calculados a partir de los experimentos

mostrados, sin tener en cuenta esta diferencia en la cantidad de volumen a tratar. En el Apartado 6, dónde se incluyen los cálculos económicos, esto quedará más claro.

La Figura 3.57 muestra la comparación entre el tratamiento directo del efluente de EDAR frente al concentrado, ambos tratados mediante foto-Fenton solar a pH neutro con una concentración inicial de hierro de 0,1 mM en FCV1 y de 0,2 mM en FCV4, en los que prácticamente se obtiene la misma velocidad de degradación. Al final de ambos experimentos quedaron ligeras concentraciones de los micro-contaminantes (Tablas 3.24 y 3.26). El tratamiento del efluente FCV1 requiere un 47% menos de consumo de peróxido que el concentrado, pero en términos de energía necesaria la diferencia fue bastante menor que cuando se trabajó a pH 3 (véase Tabla 3.27).



**Figura 3.57.** Comparación del tratamiento directo del efluente de EDAR (FCV1) y concentrado (FCV4) mediante foto-Fenton solar a pH neutro con EDDS.

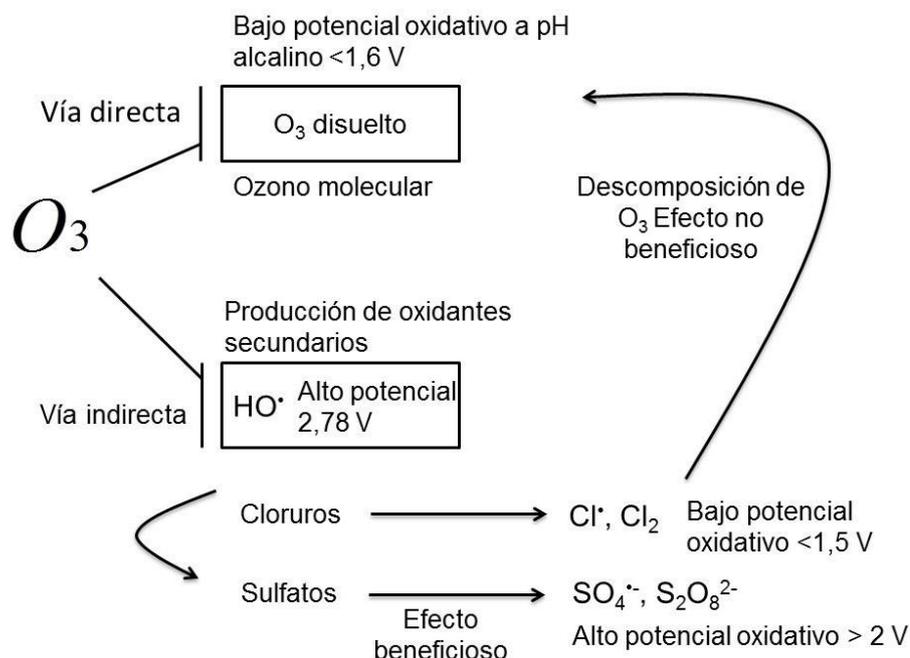
**Tabla 3.27.** Tiempo de iluminación, energía y consumo de peróxido de hidrógeno necesario para alcanzar el 90% degradación en el efluente directo de EDAR FCV1 y concentrado FCV4 mediante foto-Fenton a pH 3 y foto-Fenton a pH neutro con EDDS.

Porcentaje de degradación (%)	FCV	Tratamiento	t <sub>30w</sub> (min)	Q <sub>UV</sub> (kJ/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumido mM
90	1	FFO	13,9	3,5	0,88
	4		27,0	7,5	1,14
	1	FFC	11,6	2,9	1,64
	4		15,0	3,8	3,10

## 4. Ozonización para el tratamiento de concentrados de nanofiltración en diferentes matrices acuosas

Los resultados mostrados en esta sección engloban todos los experimentos de ozonización realizados de forma análoga a los realizados en el foto-Fenton para poder comparar ambos tratamientos en términos económicos y de aplicación. El ozono es uno de los tratamientos terciarios más implantados a día de hoy en los sistemas de depuración de aguas, pero es bien sabido que es un proceso con elevado consumo eléctrico por la generación de ozono *in situ* y que, además, dependiendo del tipo de agua tratada puede generar productos de alta toxicidad, como por ejemplo formaldehídos, cetonas, fenoles, nitrometanos, así como sustancias carcinógenas como los bromatos y N-nitrodimetilamina [Von Gunten, 2003].

Bajo condiciones alcalinas (pH mayor de 7,5) el ozono molecular degrada los micro-contaminantes por dos vías, la vía indirecta (mediante la generación de radicales oxidantes) y la vía directa (basada en el poder oxidante del mismo ozono). Los parámetros que pueden afectar en el tratamiento de los concentrados, son principalmente el contenido en cloruros y sulfatos (véase Figura 3.58).



**Figura 3.58.** Vías de degradación de micro-contaminantes mediante ozono a pH mayor de 7,5.

En presencia de altas concentraciones de iones inorgánicos y, especialmente de iones cloruros, como ocurre en el caso de los concentrados FCV4 y FCV10, se reduce la

eficiencia de degradación debido a que dichas especies reaccionan con los radicales hidroxilo, que se generan a valores de pH por encima de 7,5 (Reacciones 3.28-3.29) [Muthukumar, 2004; Umar, 2013].



A partir de las reacciones 3.28 y 3.29, se generan  $Cl^{\bullet}$  y  $Cl_2$  que promueven la descomposición del ozono mediante las reacciones 3.30-3.34 [Sotelo, 1989; Umar, 2013]. Debe tenerse en cuenta que el radical  $^{\bullet}ClO_2$  (Reac.3.31) y el  $Cl^{\bullet}$  (Reac. 3.32) generados poseen un potencial de oxidación menor que el del ozono [Umar, 2013], disminuyendo la capacidad oxidativa del sistema.



Además, los iones sulfato también puede actuar neutralizando a los radicales hidroxilo, como se comentó en el Apartado 2.1.6, mediante las reacciones 3.1 y 3.4 (página 204). Los iones sulfato pueden tener un efecto beneficioso ya que pueden contribuir a la degradación de los micro-contaminantes debido a que generan radicales sulfato e iones peroxisulfato, los cuales poseen un alto potencial oxidativo de 2,6 V y 2,01 V, respectivamente [Muthukumar, 2004; Liang, 2007].

De forma similar a los experimentos realizados con foto-Fenton solar modificado (véase Apartados 2 y 3), los experimentos llevados a cabo mediante ozonización se realizaron en agua natural y efluente de EDAR a diferentes FCV. En agua natural, la concentración inicial seleccionada de la mezcla de cinco contaminantes fue de 75 µg/L para FCV1 de forma que la las alcanzadas tras concentrar mediante NF se corresponden con  $\Sigma C_c \approx 300$  µg/L para FCV4 y con  $\Sigma C_c \approx 750$  µg/L para FCV10. En efluente de EDAR sólo se trabajó con un FCV4 ( $\Sigma C_c \approx 300$  µg/L).

## 4.1. Tratamiento de concentrados mediante ozonización en agua natural

### 4.1.1. Efecto combinado de la presencia de bicarbonatos y otras sales inorgánicas

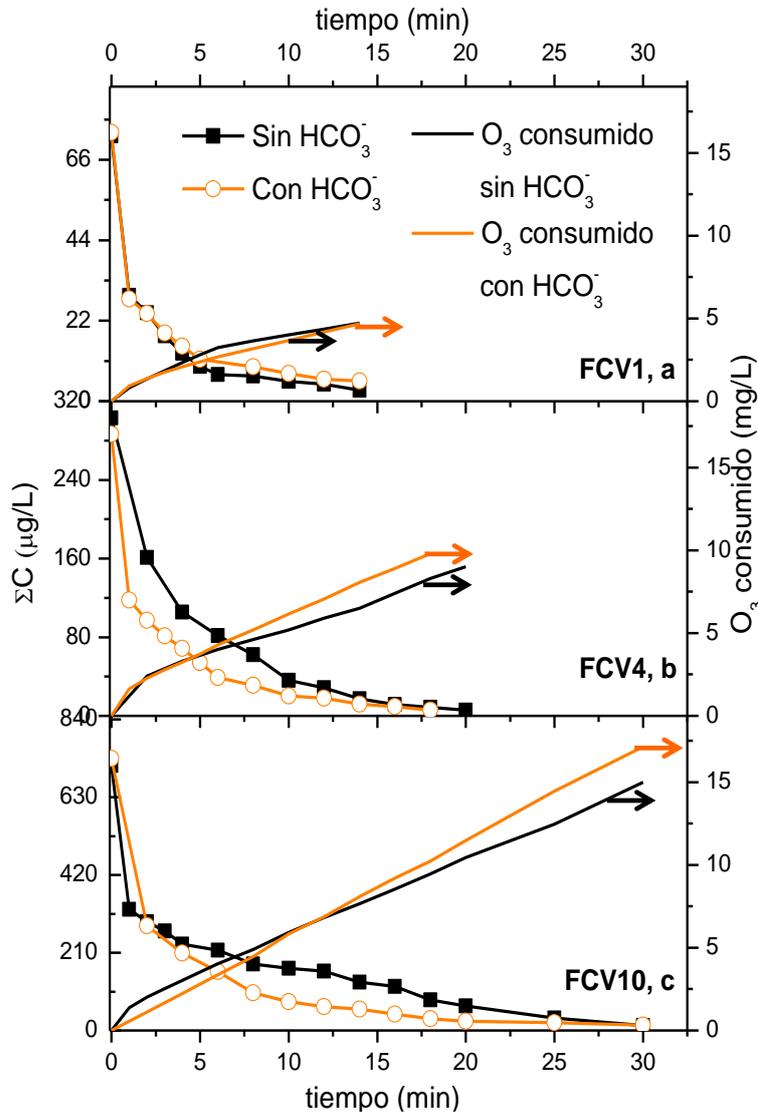
Este estudio fue realizado con agua natural para evaluar el efecto de la presencia y ausencia de carbonatos ( $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ) sobre la degradación de los micro-contaminantes mediante ozonización. Estas especies también pueden tener un efecto importante en el proceso (reacciones 3.35 y 3.36) sumado al efecto de la concentración de las sales inorgánicas, principalmente sulfatos y cloruros. Considerando que los experimentos de ozonización se llevaron a cabo a pH entre 8-8,5, la especie predominante en disolución es el bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) (alrededor del 97% a pH 8 y del 98% a pH 8,5;  $\text{pK}_{a1}=6,37$  y  $\text{pK}_{a2}=10,33$  en la reacción 3.37) [Buxton, 1988].



Los FCV utilizados en agua natural fueron 4 y 10 (Tabla 3.3, página 164), aparte de los correspondientes experimentos con el agua sin concentrar (FCV1). Los bicarbonatos fueron retenidos alrededor de un 60-70% (Tabla 3.3). Por lo tanto, el concentrado FCV4 contenía una concentración de bicarbonatos entre 1.780-1.930 mg $\text{HCO}_3^-$ /L y el concentrado FCV 10 contenía entre 2.440-2.500 mg $\text{HCO}_3^-$ /L. El contenido en bicarbonatos del agua sin concentrar (FCV1) se encontraba entre 500-600 mg $\text{HCO}_3^-$ /L, mientras que en los casos en los que se trabajó sin bicarbonatos la concentración inicial fue menor de 25 mg  $\text{HCO}_3^-$ /L.

El pH inicial de los ensayos fue 8-8,5 (en el caso donde se trabajó sin carbonatos fue ajustado mediante adición de NaOH 2N). Como se explica en el protocolo experimental (Capítulo II, Apartado 4.6), el generador de ozono se ajustó a un 30% de potencia, generando 2,4 g/h de ozono. En la Figura 3.59 se muestra la degradación de la mezcla de cinco contaminantes para cada ensayo y el consumo de ozono durante el tratamiento. Para alcanzar un porcentaje de degradación del 90% en el concentrado FCV4, se necesitaron 8 minutos en presencia de bicarbonatos y 12 minutos sin carbonatos (Figura 3.59-b), siendo el consumo de ozono necesario de 5,2 y 2,0 mg $\text{O}_3$ /L, respectivamente. Para el concentrado FCV de 10 en presencia de bicarbonatos, se alcanzó el mismo porcentaje de degradación en 12 minutos de reacción con un

consumo de ozono de 6,9 mgO<sub>3</sub>/L, mientras que en ausencia de bicarbonatos el tiempo fue de 18 minutos consumiéndose 9,5 mgO<sub>3</sub>/L (Figura 3.59-c). En la Figura 3.59-a también se muestran los ensayos a FCV1 (con y sin bicarbonatos) donde el consumo de ozono fue de 3,7 y 3,2 mgO<sub>3</sub>/L, después de 10 y 6 minutos de reacción, respectivamente. En todos los casos la mineralización puede considerarse despreciable.



**Figura 3.59.** Degradación de la suma de cinco micro-contaminantes ( $\Sigma C$ ) con y sin bicarbonatos para FCV1 (a), FCV 4 (b) y para FCV 10 (c). Se muestra también consumo de ozono para cada caso.

En vista a estos resultados, cabe destacar que la principal ventaja de trabajar en ausencia de bicarbonatos en los concentrados FCV4 y FCV10 es que se obtiene un menor consumo de ozono. En presencia de bicarbonatos, debido a las reacciones 3.53-3.55, los radicales hidroxilo producidos son consumidos en las reacciones de descomposición del ozono a pH superior a 7,5 (reacciones 1.1-1.10, página 49,

Apartado 2.2.2, Capítulo I Introducción). Además, el efecto positivo de los radicales sulfato e iones peróxidosulfato generados a altas concentraciones [Benner, 2008; Benitez, 2009] (reacciones 3.1-3.4) contribuyeron a que el consumo de ozono por masa de contaminante fuera menor en los concentrados (FCV4 y FCV10) que en el tratamiento directo del agua (FCV1). En el concentrado FCV10, el consumo de ozono fue mayor en ausencia de bicarbonatos, aunque debe tenerse en cuenta que la concentración de cloruros fue de 1.300 mg/L, por tanto el efecto negativo de elevadas concentraciones de cloruros mediante reacciones 3.30-3.34 provocó un mayor consumo de ozono y mayor tiempo de tratamiento a medida que FCV aumentaba.

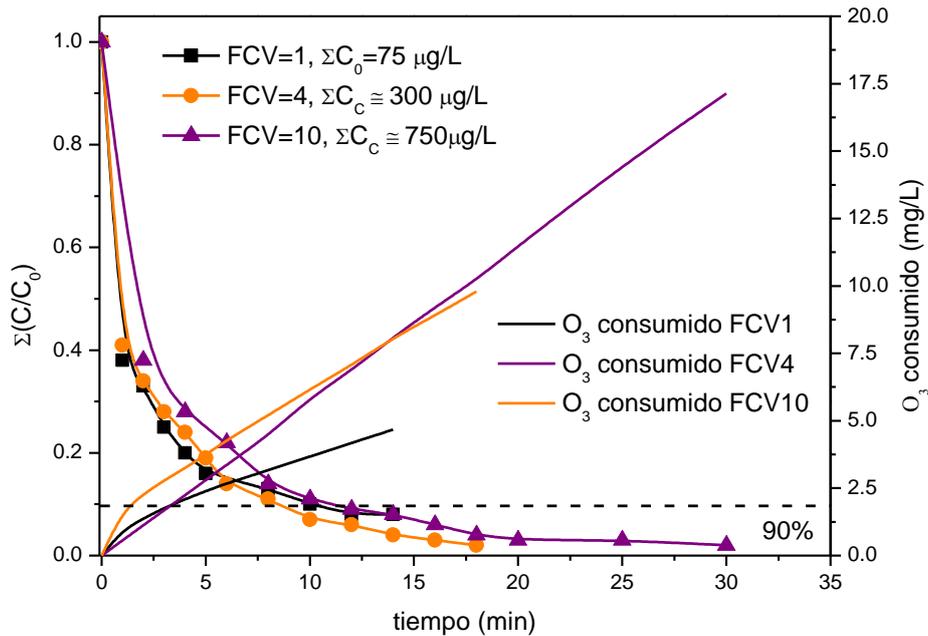
En la Tabla 3.28 se muestran las constantes cinéticas y la velocidad inicial de reacción para cada caso. En la ozonización, la degradación siguió una cinética de primer orden, donde en este caso la constante aparente recoge la contribución de los radicales hidroxilo y del ozono en disolución.

**Tabla 3.28.** Constantes cinéticas, velocidad inicial de reacción y consumo de ozono en el agua sin concentrar y concentrados FCV4 y FCV10 en agua natural en presencia y ausencia de bicarbonatos.

FCV	Carbonatos	$k_{ap}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$\text{O}_3$ consumido (mg/L)	$r_0$ ( $\mu\text{g/L min}$ )
1	Si	0,33	0,9915	3,7	24,8
	No	0,34	0,9945	3,2	25,5
4	Si	0,19	0,9897	5,2	57,0
	No	0,18	0,9971	2,0	54,0
10	Si	0,15	0,9813	6,9	112,5
	No	0,14	0,9834	9,5	105,0

Las constantes cinéticas no varían de forma significativa con la presencia o ausencia de carbonatos, sin embargo, el cambio es apreciable al aumentar el FCV, principalmente como consecuencia del aumento de la concentración de sulfatos y cloruros en los concentrados. La velocidad inicial de reacción, debido a la carga inicial contaminante, aumenta apreciablemente al aumentar FCV. Dicho aumento de velocidad fue mayor en presencia de carbonatos por lo que los experimentos a partir de este punto se realizaron sin eliminar carbonatos, que por otro lado es lo más rentable económicamente al evitar consumo de ácido y operaciones adicionales.

En la Figura 3.60, se muestra la evolución de la concentración (normalizada) para los concentrados FCV4 y FCV10 en agua natural con bicarbonatos así como el tratamiento del agua sin concentrar FCV1. También se muestran los consumos de ozono.



**Figura 3.60.** Degradación de la suma (normalizada) de los cinco micro-contaminantes mediante ozonización en agua natural con carbonatos para el agua sin concentrar FCV1 y los concentrados FCV 4 y 10. Se muestra también el consumo de ozono para cada caso.

## 4.2. Tratamiento de concentrados mediante ozonización de efluente de EDAR

En el estudio en efluente de EDAR, el FCV10 se descartó por los mismos motivos descritos en el primera parte de este Capítulo Apartado 2.1.4. En primer lugar, se evaluaron dos concentraciones iniciales de los cinco micro-contaminantes modelo añadidas al efluente de EDAR, es decir, para el efluente sin concentrar FCV1 se probaron  $\Sigma C_0=500 \mu\text{g/L}$  y  $\Sigma C_0=75 \mu\text{g/L}$ , y el tratamiento del correspondiente concentrado donde la concentración de los contaminantes se incrementó hasta  $\Sigma C_C \approx 2000 \mu\text{g/L}$  y  $\Sigma C_C \approx 300 \mu\text{g/L}$ , respectivamente. En segundo lugar, se evaluó el efluente sin enriquecer de dos lotes diferentes de efluente.

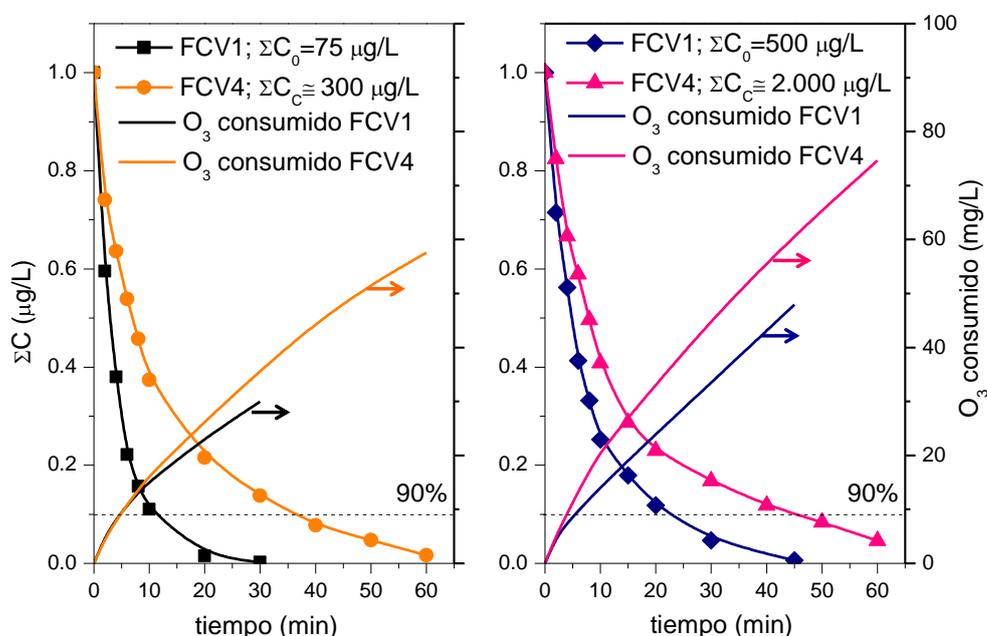
### 4.2.1. Tratamiento mediante ozonización de efluente de EDAR enriquecido: FCV 1 y FCV 4

El tratamiento fue llevado a cabo sin eliminar carbonatos. En la Figura 3.61 se muestra una comparación entre los tratamientos directos del efluente y los concentrados. El consumo de ozono en todos los casos fue mayor que los respectivos consumos obtenidos en agua natural (Apartado 4.1), principalmente debido a la presencia de carga orgánica (COD).

En la Tabla 3.29 puede verse el efecto provocado por el aumento de la concentración inicial de micro-contaminantes usando la misma matriz, ya sea en FCV1 o FCV4, que repercute directamente en el consumo de ozono. En el efluente directo FCV1, donde el aumento de concentración fue de 75 a 500  $\mu\text{g/L}$ , el consumo de ozono aumentó en 9,9 mg/L, mientras que el aumento de la concentración en FCV4 (de 300 a 2.000  $\mu\text{g/L}$ ) supuso un aumento del consumo de ozono en 19 mg/L. El efecto sobre el consumo de ozono correspondiente al aumento de contenido orgánico (COD) y de la concentración de las sales inorgánicas como consecuencia del proceso de NF puede verse comparando los consumos entre FCV1 y FCV4. El mayor consumo de ozono se dio en el concentrado donde tanto el COD como los bicarbonatos presentes fueron mayores (véase Tabla 3.29).

**Tabla 3.29.** Tiempo de tratamiento y consumo de ozono para alcanzar un 90% de degradación en el tratamiento de agua natural enriquecida (FCV1 y FCV4) con una mezcla de micro-contaminantes a dos concentraciones iniciales diferentes.

FCV	$\Sigma C_0$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$\text{COD}_0$ (mg/L)	Bicarbonatos iniciales (mg/L)	Tiempo (min)	Consumo de $\text{O}_3$ (mg/L)
1	500	23,7	508	22,8	26,6
4	$\approx 2.000$	69,5	1.780	45,0	60,5
1	75	22,4	460	12,0	16,7
4	$\approx 300$	65,0	1.620	36,7	41,5



**Figura 3.61.** Comparación del tratamiento directo FCV 1 frente al concentrado FCV 4 en efluente de EDAR a diferentes concentraciones iniciales mediante ozonización a pH 8.

Al final de todos los tratamientos ensayados, los contaminantes remanentes fueron siempre FMQ e IBP. Como puede verse en la Tabla 3.30, las constantes cinéticas menores fueron las correspondientes a la eliminación de FMQ e IBP. Tal y como muestran los resultados, cuando trabajamos en la misma matriz (FCV1 o FCV4), las constantes cinéticas se pueden considerar similares, mientras que comparando FCV1 con FCV4 se aprecia un cambio significativo, hecho que puede asociarse al proceso de concentración del resto de componentes del efluente de EDAR como consecuencia de la NF. En todos los casos, la velocidad inicial de FCV4 es mayor que FCV1, al ser mayor la concentración de los micro-contaminantes.

**Tabla 3.30.** Constantes cinéticas y velocidad de reacción inicial tratamiento de efluentes directos FCV1 y concentrados FCV4 enriquecidos con una mezcla de micro-contaminantes a dos concentraciones iniciales diferentes.

FCV1 ( $\Sigma C_0=500 \mu\text{g/L}$ )				FCV4 ( $\Sigma C_c \approx 2000 \mu\text{g/L}$ )		
Micro-contaminantes	k ( $\text{min}^{-1}$ )	$r_0$ ( $\mu\text{g/L}\cdot\text{min}$ )	$R^2$	k ( $\text{min}^{-1}$ )	$r_0$ ( $\mu\text{g/L}\cdot\text{min}$ )	$R^2$
CBM	0,186	18,4	0,9930	0,157	52,0	0,9967
IBP	0,142	12,8	0,9885	0,039	16,3	0,9868
FMQ	0,027	2,7	0,9829	0,020	6,8	0,9986
OFX	0,354	35,6	0,9976	0,147	64,4	0,9990
SFM	0,382	39,6	0,9952	0,139	54,8	0,9970
Total	0,116	57,2	0,9883	0,075	144,2	0,9927

FCV1 ( $\Sigma C_0=75 \mu\text{g/L}$ )				FCV4 ( $\Sigma C_c \approx 300 \mu\text{g/L}$ )		
Micro-contaminantes	k ( $\text{min}^{-1}$ )	$r_0$ ( $\mu\text{g/L}\cdot\text{min}$ )	$R^2$	k ( $\text{min}^{-1}$ )	$r_0$ ( $\mu\text{g/L}\cdot\text{min}$ )	$R^2$
CBM	0,234	3,4	0,9978	0,160	9,5	0,9916
IBP	0,143	1,2	0,9996	0,039	2,2	0,9857
FMQ	0,029	0,4	0,9887	0,020	1,1	0,9912
OFX	0,354	5,9	0,9999	0,147	9,5	0,9961
SFM	0,393	6,5	0,9965	0,139	8,6	0,9998
Total	0,218	15,2	0,9998	0,074	22,0	0,9956

## 4.2.2. Tratamiento mediante ozonización de efluente de EDAR

### 4.2.2.1. Concentraciones de micro-contaminantes detectados en las muestras iniciales de cada lote de efluente

Los experimentos de ozonización fueron llevados a cabo con dos lotes de efluente de EDAR de diferentes meses. En el Lote I, correspondiente al mes de noviembre de 2013,

se detectaron un total de 33 micro-contaminantes y en el Lote II, del mes de abril de 2014, un total de 40 micro-contaminantes. En la Tabla 3.31 se muestran las concentraciones iniciales presentes de cada micro-contaminante, tanto en el efluente directo FCV1 como en el concentrado FCV4.

**Tabla 3.31.** Concentraciones iniciales en el efluente FCV1 y en FCV4 para micro-contaminantes detectados en los lotes de noviembre 2013 (Lote I) y abril 2014 (Lote II).

		Lote I				Lote II	
		FCV1	FCV4			FCV1	FCV4
Nº	Micro-contaminantes	C <sub>0</sub> (ng/L)	C <sub>0</sub> (ng/L)	Nº	Micro-contaminantes	C <sub>0</sub> (ng/L)	C <sub>0</sub> (ng/L)
1	Cafeína	9.700	38.300	1	4-FAA	10.400	39.800
2	4-AAA	7.600	15.600	2	Acitromicina	7.800	34.000
3	Naproxeno	2.200	3.900	3	4-AAA	6.000	19.400
4	4-AA	1.000	2.400	4	Ciprofloxacino	5.800	12.000
5	Atenolol	790	4.400	5	Eritromicina	4.700	22.000
6	Ciprofloxacino	730	2.000	6	Ofloxacino	4.200	13.900
7	4-FAA	720	1.600	7	Amitriptilina	3.200	11.900
8	Sulfametoxazol	570	1.500	8	Citalopram	2.100	7.800
9	Ranitidina	280	900	9	Paraxantina	2.000	8.600
10	Ketoprofeno	260	920	10	Nicotina	1.300	1.100
11	Trimetoprima	250	630	11	Atenolol	780	2.200
12	Venlaflaxina	220	900	12	Ranitidina	770	3.600
13	Citalopram	190	370	13	Sulfametoxazol	620	2.400
14	Antipirina	180	280	14	Trimetoprima	410	1.200
15	Sulfapiridina	150	500	15	Venlaflaxina	400	1.500
16	Carbamacepina	150	410	16	4-AA	290	640
17	Acitromicina	140	600	17	Carbamacepina	280	460
Suma < 100 ng/L (16)		320	1.180	18	Ketoprofeno	270	980
<b>Total</b>		25.500	76.400	19	Antipirina	240	990
				20	Sulfapiridina	210	890
				21	Claritromicina	130	400
				22	Cafeína	100	370
				Suma < 100 ng/L (18)		630	2.400
				<b>Total</b>		52.600	188.500

En el Lote I el micro-contaminante encontrado en mayor concentración fue nuevamente la cafeína (9.700 ng/L) mientras que en el Lote II fue uno de los metabolitos de la dipirona, el 4-FAA (10.400 ng/L). En el Lote I se detectaron un total de 17

contaminantes, de los 33 presentes, a una concentración superior a 100 ng/L. La suma de concentraciones en el efluente sin concentrar fue de 25.500 ng/L, mientras que en el concentrado (FCV4) ascendió hasta un total de 76.400 ng/L (FCM de 3,0). En el Lote II, la concentración total detectada fue de 52.600 para FCV1 y de 188.500 ng/L para FCV4 (FCM de 3,6). Los resultados mostrados se corresponden a 22 contaminantes de los 40 detectados en el Lote II, con una concentración por encima de 100 ng/L. Los micro-contaminantes detectados en concentraciones inferiores a 100 ng/L para el Lote I fueron 16: ácido fenofibrico, carba-epóxido, claritromicina, famotidina, indometacina, lincomicina, mepivacaína, metronidazol, metoprolol, ofloxacino, primidona, propranolol, salbutamol, sulfadiacina, sulfatiazol, y terbutalina, siendo la suma total de 320 ng/L. En el Lote II se encontraron un total de 18: ácido fenofibrico, atracina, carba-epóxido, clomipramina, cotinina, fluoxetina, indometacin, ifosfamida, lincomicina, loratadina, mepivacaína, metronidazol, metoprolol, primidona, propranolol, salbutamol, sulfatiazol, y terbutalina, siendo la suma total de 630 ng/L (véase Tabla 3.31).

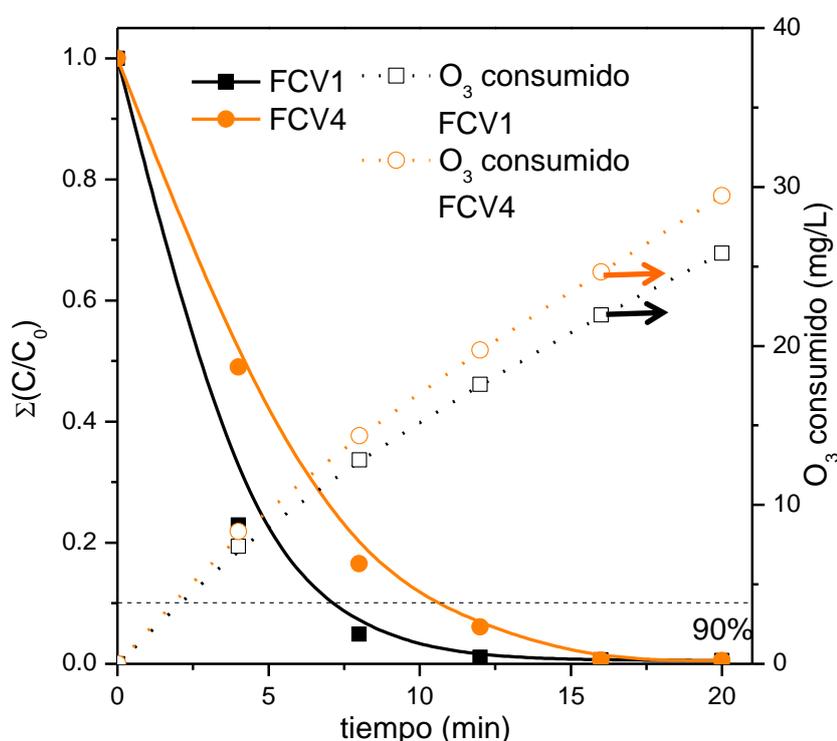
En la Tabla 3.32, se recogen la clasificación y usos de cada uno de los micro-contaminantes nuevos detectados en ambos lotes, que no fueron detectados en el efluente utilizado en los experimentos de foto-Fenton solar, completa la Tabla 3.21.

**Tabla 3.32.** Clasificación, fórmula molecular, PM y N° CAS de los micro-contaminantes detectados en el efluente de EDAR en experimentos de ozonización, que se complementa con Tabla 3.21.

Micro-contaminantes	N° CAS	Fórmula	PM (g/mol)	Clasificación y uso
Amitriptilina	50-48-6	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> N	277,4	Medicamento antidepresivo de la clase de tricíclicos
Atracina	1912-24-9	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>	215,7	Herbicida de uso agrícola.
Clomipramina	303-49-1	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> Cl	314,9	Medicamento antidepresivo de la clase de tricíclicos.
Cotinina	486-56-6	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	176,2	Alcaloide hallado en el tabaco y como metabolito de la nicotina. Se utiliza para medir la exposición al humo activo y, sobre todo, al pasivo
Fluoxetina	54910-89-3	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> NF <sub>3</sub> O	309,3	Antidepresivo de la clase inhibidor selectivo de la recaptación de serotonina
Ifosfamida	3778-73-2	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	261,0	Fármaco de quimioterapia anticanceroso
Loratadina	79794-75-5	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> ClO <sub>2</sub>	382,9	Fármaco utilizado para el tratamiento de alergias
Nicotina	54-11-5	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	162,2	Alcaloide encontrado en la planta de tabaco.
Paraxantina	611-59-6	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	180,1	Metabolito de la cafeína.
Sulfadiacina	68-35-9	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	250,3	Antibiótico del tipo sulfonamida

#### 4.2.2.2. Ozonización del Lote I

En ambos casos, el 99% de degradación fue alcanzado en 16 minutos (véase Figura 3.62). En el tratamiento directo del efluente FCV1 el consumo de ozono fue de 17,6 mg/L, quedando una concentración de contaminantes final de 275 ng/L, correspondiente a 5 micro-contaminantes: 4-AAA, acitromicina, cafeína, carbamacepina y claritromicina. Con respecto al tratamiento de FCV4, el consumo de ozono fue de 24,7 mg/L y la concentración final de micro-contaminantes encontrada de 463 ng/L, correspondiente a 8 micro-contaminantes: 4-AAA, 4-FAA, acitromicina, ácido fenofíbrico, carbamacepina, claritromicina, ranitidina, sulfadiacina. En ambos casos la mineralización alcanzada fue despreciable.



**Figura 3.62.** Degradación normalizada del tratamiento directo FCV 1 y concentrado FCV 4 del lote I de EDAR mediante ozonización. Se presenta el consumo de ozono para cada caso.

La diferencia más importante con respecto al tratamiento de los concentrados con el efluente directo es el consumo de ozono. El ahorro en el consumo de ozono en el concentrado es muy apreciable, y a pesar de que son necesarios 17,7 mg/L de ozono en el concentrado frente a los 11,3 mg/L del tratamiento directo del efluente, el volumen de tratamiento del concentrado es cuatro veces inferior (FCV 4). Esto supone, en el caso del Lote I, un ahorro de ozono con respecto a FCV 1 del 61% (véase Tabla 3.33).

**Tabla 3.33.** Tiempo de ozonización y consumo de ozono para la degradación del 90% de los micro-contaminantes en el Lote I.

FCV	$\Sigma C_0$ ( $\mu\text{g/L}$ )	Tiempo (min)	Consumo de $\text{O}_3$ ( $\text{mg/L}$ )
1	25.500	6,8	11,3
4	76.400	10,5	17,7

En la Tabla 3.34, se muestran las constantes cinéticas y velocidades de reacción de aquellos micro-contaminantes que fueron detectados en una concentración superior a 100 ng/L, además de la correspondiente a la de la suma de todos ellos.

**Tabla 3.34.** Constantes cinéticas y velocidad inicial de reacción en FCV1 y FCV4 para micro-contaminantes detectados en Lote I.

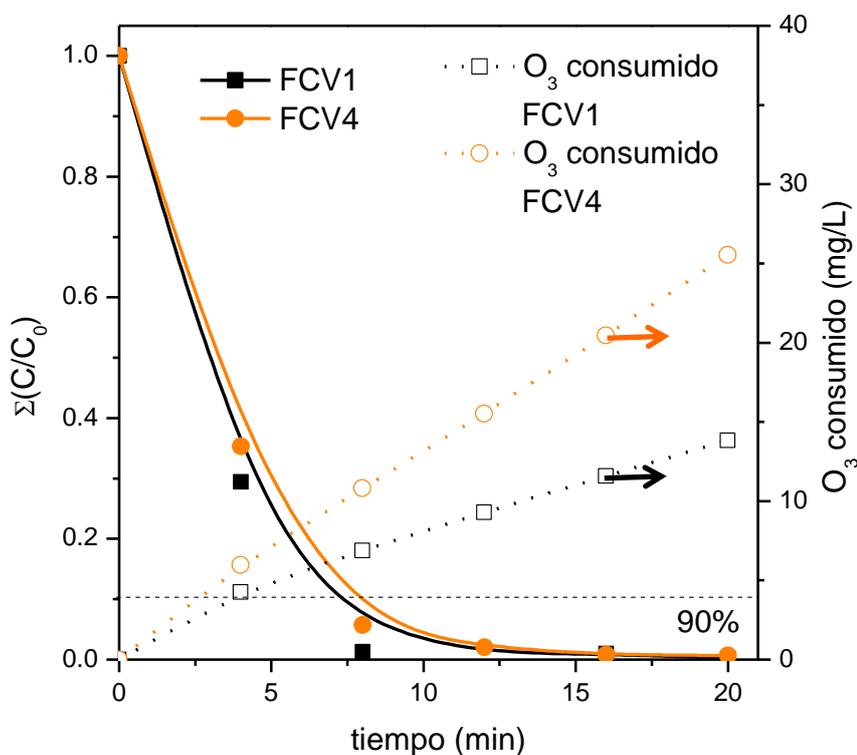
Nº	Micro-contaminantes	FCV1			FCV4		
		k ( $\text{min}^{-1}$ )	$r_0$ ( $\text{ng/L}\cdot\text{min}$ )	$R^2$	k ( $\text{min}^{-1}$ )	$r_0$ ( $\text{ng/L}\cdot\text{min}$ )	$R^2$
1	Cafeína	0,392	3.800	0,9804	0,197	7.500	0,9979
2	4-AAA	0,331	2.500	0,9247	0,194	3.000	0,9892
3	Naproxeno	*	*	*	*	*	*
4	4-AA	0,543	560	0,9820	0,256	610	0,9608
5	Atenolol	0,350	280	0,9974	0,082	370	0,9748
6	Ciprofloxacino	0,841	610	0,9498	0,490	990	0,9676
7	4-FAA	0,653	470	0,9877	0,439	710	0,9679
8	Sulfametoxazol	0,576	320	0,9995	0,166	260	0,9975
9	Ranitidina	*	*	*	0,271	240	0,9679
10	Ketoprofeno	0,255	66	0,9947	0,069	64	0,9961
11	Trimetoprima	*	*	*	*	*	*
12	Venlafaxina	0,740	160	0,9885	0,158	140	0,9975
13	Citalopram	0,521	98	0,9944	0,350	130	0,9600
14	Antipirina	0,578	110	0,9997	0,177	48	0,9596
15	Sulfapiridina	0,613	94	0,9999	0,178	89	0,9989
16	Carbamacepina	0,105	15	0,9442	0,087	36	0,9815
17	Acitromicina	0,317	44	0,9820	0,101	61	0,9907
<b>Total</b>		0,377	9.600	0,9999	0,261	20.000	0,9997

\*Eliminados durante los primeros 4 minutos

En los primeros cuatro minutos de reacción con el ozono, en el efluente directo FCV1 fueron eliminados un total de 13 micro-contaminantes del total, mientras que en el concentrado FCV4 fueron eliminados un total de 11 micro-contaminantes, los mismos que en el efluente directo menos indometacin y mepivacaína, los cuales se eliminaron en 8 y 12 minutos, respectivamente (véase Tabla 3.34).

### 4.2.2.3. Ozonización del Lote II

Al igual que en el caso anterior, la ozonización fue llevada a cabo en un segundo lote de efluente recogido en el mes de abril de 2014 (Lote II). El 99% de degradación total fue alcanzado en un tiempo total de 16 minutos para el tratamiento tanto de FCV1 como de FCV4). Al final del tratamiento, el consumo de ozono obtenido en el efluente directo fue de 11,6 mg/L y en el concentrado de 20,5 mg/L. En este lote, la concentración inicial de contaminantes detectada fue mayor que para el Lote I. En el efluente directo al final del tratamiento quedaban 546 ng/L del total, correspondiente a la presencia de carbamacepina, nicotina y ofloxacino, mientras que para FCV4, la concentración final fue de 1.537 ng/L correspondiente a la presencia de 9 micro-contaminantes de los 40 detectados: ácido fenofíbrico, carbamacepina, cotinina, keteprofeno, metronidazol, nicotina, ofloxacino, paraxantina y sulfametoxazol.



**Figura 3.63.** Degradación normalizada del tratamiento directo FCV 1 y concentrado FCV 4 del Lote II de EDAR mediante ozonización. Se presenta el consumo de ozono para cada caso.

Analizando la evolución de la concentración normalizada de ambos tratamientos, que puede verse en la Figura 3.63, se observa cómo ambos tratamientos siguen una cinética similar y que el contenido en sales de FCV4 afecta directamente al consumo de ozono aumentándolo (Tabla 3.35).

**Tabla 3.35.** Tiempo de ozonización y consumo de ozono para la degradación del 90% de los micro-contaminantes en el Lote II.

FCV	$\Sigma C_0$ ( $\mu\text{g/L}$ )	Tiempo (min)	Consumo de $\text{O}_3$ (mg/L)
1	52.600	6,7	6,1
4	188.500	7,4	10,1

En la Tabla 3.36 se muestran las constantes cinéticas y velocidad de reacción inicial para cada uno de los micro-contaminantes que se encontraron en concentraciones superiores a 100ng/L, así como la de la suma de todos los contaminantes.

**Tabla 3.36.** Constantes cinéticas y velocidad inicial de reacción en el efluente FCV1 y FCV4 para cada micro-contaminantes del Lote II.

Nº	Micro-contaminantes	FCV1			FCV4		
		k ( $\text{min}^{-1}$ )	$r_0$ (ng/L·min)	$R^2$	k ( $\text{min}^{-1}$ )	$r_0$ (ng/L·min)	$R^2$
1	4-FAA	0,334	3.500	1,0000	0,289	11.000	1,0000
2	Acitromicina	0,489	3.800	0,9835	0,272	9.200	1,0000
3	4-AAA	0,378	2.400	1,0000	0,314	6.100	1,0000
4	Ciprofloxacino	0,344	2.000	1,0000	0,258	3.100	0,9998
5	Eritromicina	0,309	1.400	0,9999	0,136	3.000	0,9988
6	Ofloxacino	0,532	2.200	0,9897	0,342	4.700	0,9958
7	Amitriptilina	0,132	480	1,0000	0,158	1.900	1,0000
8	Citalopram	0,288	590	0,9823	0,193	1.500	0,9995
9	Paraxantina	*	*	*	0,141	1.200	0,9938
10	Nicotina	0,109	130	1,0000	0,023	26	0,9923
11	Atenolol	0,064	49	0,9912	0,055	120	0,9878
12	Ranitidina	0,747	580	1,0000	0,648	2.400	1,0000
13	Sulfametoxazol	0,201	130	0,9984	0,163	380	0,9882
14	Trimetoprima	0,542	220	1,0000	0,286	340	0,9999
15	Venlafaxina	*	*	*	*	*	*
16	4-AA	*	*	*	*	*	*
17	Carbamacepina	0,517	140	0,9999	0,133	61	0,9825
18	Keteprofeno	*	*	*	0,024	24	1,0000
19	Antipirina	0,134	32	0,9899	0,120	120	1,0000
20	Sulfapiridina	0,101	210	0,9999	0,136	120	0,9999
21	Claritromicina	0,180	22	1,0000	0,195	77	1,0000
22	Cafeína	0,148	16	0,9923	0,094	35	0,9970
<b>Total</b>		0,538	28.000	1,0000	0,312	58.000	0,9928

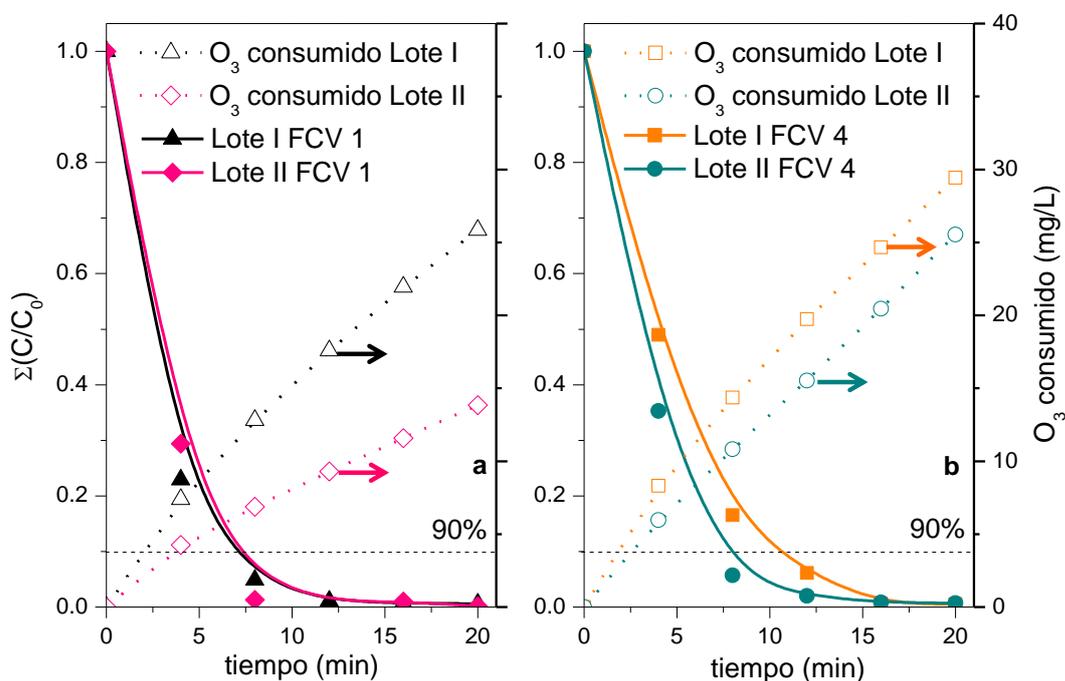
\*Eliminados durante los primeros 4 minutos

Las constantes cinéticas fueron ligeramente menores en el concentrado, pero en general se pueden considerar similares lo que permite concluir que la presencia de altas cantidades de sales en disolución no afecta significativamente a la degradación de los contaminantes bajo las condiciones estudiadas.

En el tratamiento directo del efluente FCV1, en los primeros cuatro minutos de reacción con el ozono, se eliminaron un total de 11 micro-contaminantes, mientras que en el concentrado FCV4 fueron eliminados un total de 6 micro-contaminantes, los mismos que en el efluente directo menos carba-epóxido, clomipramina, ifosfamida, metronidazol y primidona (véase Tabla 3.36).

#### 4.2.2.4. Comparación del tratamiento directo y del concentrado mediante ozonización de dos lotes diferentes de efluente de EDAR

En la Figura 3.64 se comparan, en términos de degradación de los micro-contaminantes, los tratamientos mediante ozonización de los dos lotes de efluente de EDAR descritos en las secciones anteriores.



**Figura 3.64.** Comparación del tratamiento directo FCV 1 para el lote I y II (a) frente al tratamiento del concentrado FCV 4 para el lote I y II (b).

El mayor consumo de ozono fue obtenido en el tratamiento del Lote I, aunque la carga inicial de micro-contaminantes era más baja que en el Lote II. Esto puede deberse principalmente a que el contenido en bicarbonatos y el COD inicial fue mayor en el Lote

I (véase Tabla 3.37). Además, las concentraciones iniciales de cloruros y sulfatos para cada uno de los lotes se muestran en la Tabla 3.37.

**Tabla 3.37.** Concentración inicial de bicarbonatos, COD inicial, tiempo de ozonización y consumo de ozono para la degradación del 90% del total en los dos lotes de efluente de EDAR.

Lote	FCV	DOC <sub>0</sub> (mg/L)	Bicarbonatos (mg/L)	Cloruros (mg/L)	Sulfatos (mg/L)	Tiempo (min)	Consumo de O <sub>3</sub> (mg/L)
I	1	23,4	613	410	146	6,8	11,3
II	1	19,0	500	350	205	6,7	6,1
I	4	53,9	1.300	1.350	580	10,5	17,7
II	4	46,5	1.020	1.140	690	7,4	10,1

Los resultados de los ensayos mediante ozonización de los dos lotes de EDAR evaluados ponen de manifiesto que es posible alcanzar altas tasas de degradación de micro-contaminantes independientemente de la estrategia elegida. Sin embargo, también se ha demostrado que el consumo de ozono se ve fuertemente influenciado por la carga orgánica (COD), bicarbonatos y sales inorgánicas. Debe tenerse en cuenta que este consumo tiene una repercusión muy alta sobre los costes del tratamiento, tal y como se verá en el Apartado 6.

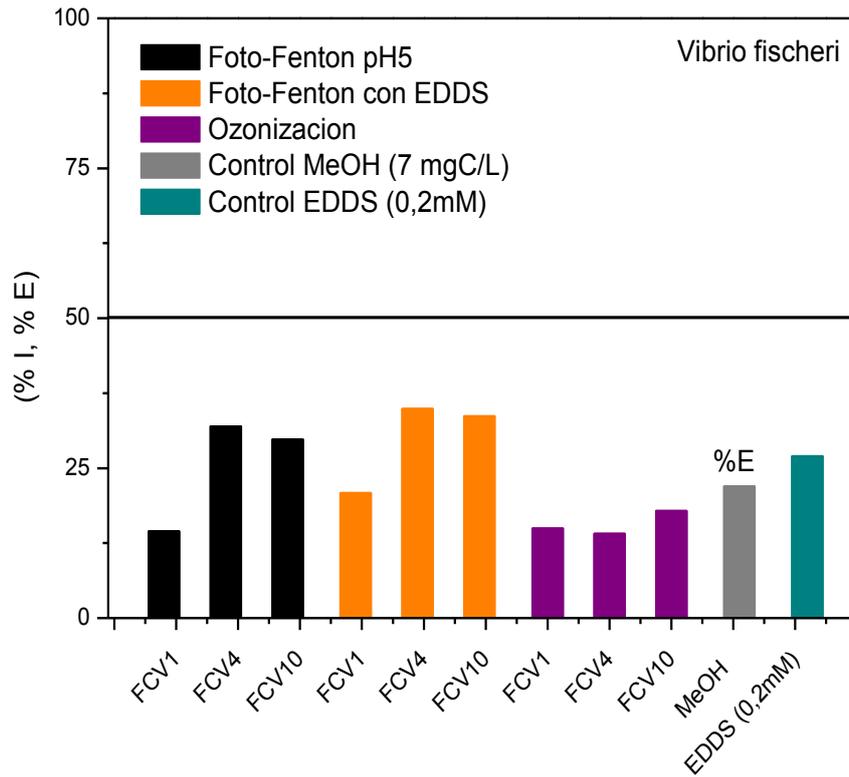
## 5. Evaluación de toxicidad agua y crónica en diferentes matrices acuosas

---

En este apartado se muestran los resultados de toxicidad aguda y crónica de las muestras de los tratamientos realizados en las condiciones más realistas de entre las ensayadas en esta Tesis, fundamentalmente en agua natural y efluentes de EDAR. Se realizaron pruebas de toxicidad aguda con *Vibrio fischeri* en agua natural enriquecida con la mezcla de 5 micro-contaminantes modelo (CBM, IBP, FMQ, OFX y SFM) para los diferentes FCV ensayados (1, 4 y 10). En efluente de EDAR se realizó un estudio más en profundidad, evaluando la toxicidad aguda mediante *Vibrio fischeri* y *Daphnia magna*, así como toxicidad crónica con *Daphnia magna*.

### 5.1. Bioensayos de toxicidad aguda con *Vibrio fischeri* en agua natural

En agua natural se realizaron bioensayos de toxicidad aguda con *V. fischeri* (ver Apartado 2.7.1.1, Capítulo II de Materiales y Métodos), sin realizar diluciones de las muestras, ya que interesa fundamentalmente determinar si al final del tratamiento se producía un cambio significativo de toxicidad, debido a la formación de subproductos de degradación. Las muestras evaluadas en éste caso fueron: (i) tratamiento mediante foto-Fenton solar a pH 5 para los FCV1, 4 y 10 (Apartado 2.1.5, resultados mostrados en las Figura 3.27 y 3.28), (ii) tratamiento mediante foto-Fenton solar con EDDS para los FCV1, 4 y 10 (Apartado 2.2.2, resultados mostrados en las Figura 3.31) y (iii) tratamiento mediante ozonización (Apartado 4.1.1, resultados mostrados en la Figura 3.60). Es decir, aquellos experimentos que fueron realizados enriqueciendo agua natural con la concentración más cercana a la realidad (CBM, IBP, FMQ, OFX y SFM, 15µg/L de cada uno). Los controles realizados fueron: (i) MeOH, el cual forma parte de la solución madre S-I, aportando una concentración de COD de 7 mgC/L correspondiente a la concentración mayor ensayada de 60µg/L (véase Apartado 1.3, Capítulo II: Materiales y Métodos) y (ii) EDDS, aportado en los ensayos en una concentración de 0,2 mM. En la Figura 3.65 se muestran los valores obtenidos en porcentaje de inhibición (%I) o estimulación (%E), para cada caso.



**Figura 3.65.** Porcentajes de inhibición o estimulación con *V. fischeri* de muestras finales de los diferentes tratamientos evaluados a diferentes FCV en agua natural enriquecida.

Estas pruebas mostraron porcentajes de inhibición de la bioluminiscencia bajos, que indican que la toxicidad se puede considerar baja y por tanto que el tratamiento no genera compuestos de toxicidad significativa. Además, se comprueba que la concentración utilizada de EDDS de 0,2 mM no es tóxica.

## 5.2. Bioensayos de toxicidad aguda y crónica en efluente de EDAR

En efluente de EDAR se realizaron diferentes bioensayos de toxicidad, tanto aguda como crónica siguiendo los protocolos descritos en el Apartado 2.7 del Capítulo II, Materiales y Métodos. Las muestras seleccionadas fueron las finales de los tratamientos de FFO (foto-Fenton solar a pH 3) y FFC (foto-Fenton solar a pH neutro con EDDS) del lote de Octubre 2013 (véase Apartado 3.2) y las muestras finales de la ozonización del Lote II (véase Apartado 4.2.2.3). En el lote de Octubre fueron detectados un total de 35 micro-contaminantes (véase concentraciones en la Tabla 3.25 para FCV1 y la Tabla 3.23 para FCV4), mientras que en los experimentos de ozonización (Lote II) fueron detectados un total de 40 micro-contaminantes (véase concentraciones en la Tabla 3.31 para FCV1 y FCV4). En la Tabla 3.38 se muestra los micro-contaminantes que quedaron al final de cada uno de los tratamientos. En este caso, las muestras iniciales

de FCV1 y FCV4, así como para el EDDS a 0,4mM también fueron evaluadas. En los experimentos de FFC la concentración de EDDS fue de 0,2 mM en FCV1 y 0,4mM en FCV4. Como se describe en el Apartado 2.7 cada test fue realizado por duplicado y realizando diluciones consecutivas (1/1, 1/2, 1/4, 1/8 y 1/16) para poder realizar un análisis estadístico de los resultados obtenidos y obtener los valores de EC<sub>50</sub>.

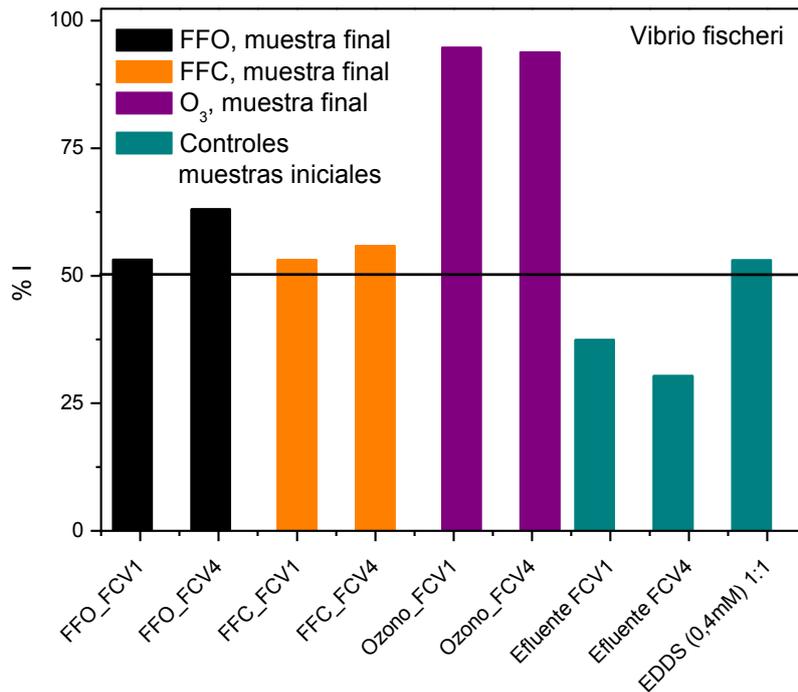
**Tabla 3.38.** Micro-contaminantes remanentes al final de cada tratamiento.

FFO, FCV1	FFO, FCV4	FFC, FCV1	FFC, FCV4	O <sub>3</sub> , FCV1	O <sub>3</sub> , FCV4
4-AAA	4-AAA	4-FAA	4-AAA	CBM	Ác.fenofibrico
Cafeína	4-FAA	Acitromicina	4-FAA	Nicotina	CBM
CBM	Cafeína	Cafeína	Acitromicina	OFX	Cotinina
Eritromicina	CBM	CBM	Cafeína		Keteprofeno
Mepivacaína	Eritromicina	Citalopram	Ciprofloxacino		Metronidazol
SFM	Mepivacaína	Eritromicina	Citalopram		Nicotina
	SFM	Mepivacaína	Eritromicina		OFX
			Mepivacaína		Paraxantina
			OFX		SFM
			Primidona		

### 5.2.1. Toxicidad aguda con *Vibrio fischeri* y *Daphnia magna*

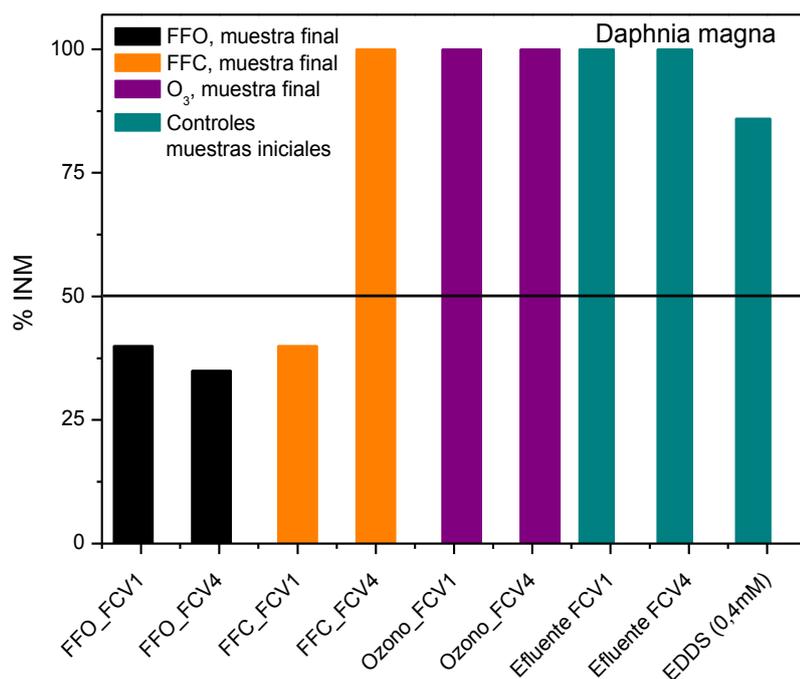
Los resultados son evaluados de forma general para todos los casos mediante el porcentaje de inhibición (*V. fischeri*) Figura 3.66 y porcentaje de inmovilización (*D. magna*) Figura 3.67 para las muestras sin diluir (1/1).

De los resultados obtenidos con *V. fischeri* de las muestras al 100% (sin diluir, 1/1) en la Figura 3.66 se observa como al final de los tratamientos existe una toxicidad superior al 50%, siendo ésta más acusada en los tratamientos con ozonización. En las muestras diluidas 1/2 (resultados no mostrados en la figura) se observó un descenso acusado de la toxicidad (valores por debajo del 30% de inhibición) en todos los casos, exceptuando en las muestras tratadas mediante ozonización donde la toxicidad continuaba en porcentajes mayores al 50%.



**Figura 3.66.** Porcentaje de inhibición de *V. fischeri* de efluente FCV1 y FCV4, así como muestras finales tratadas mediante FFO, FFC y O<sub>3</sub>. Se incluye también EDDS 0,4 mM. EDDS 0,2 mM mostrado en Figura 3.65. Muestras al 100% (1/1).

Los resultados con *D. magna* muestran un bajo porcentaje de inmovilización en los experimentos de FFO (FCV 1 y 4), así como para el tratamiento directo (FCV1) con EDDS (0,2mM), indica una disminución de la toxicidad al final del tratamiento con respecto a las muestras iniciales del efluente (FCV 1 y 4) para los que se obtuvo un porcentaje de inmovilización del 100% en las muestras sin diluir (Figura 3.67). Además, de nuevo se obtiene que una concentración de EDDS de 0,4mM, proporciona altos porcentajes de inmovilización, si bien este valor se reduce considerablemente en la dilución 1/2 (resultados no mostrados en la figura), del 86% al 25%. Con respecto, a los tratamientos en los que se obtiene una alta toxicidad de las muestras sin diluir, cabe destacar que para dilución 1/2 la toxicidad disminuyó por debajo del 40% en casi todos los casos. Únicamente las muestras tratadas mediante ozonización y concentrado sin tratar (denotado en la Figura 3.67 como Efluente\_FCV4) mantuvieron la toxicidad, aun diluidas 1/2.



**Figura 3.67.** Porcentaje de inmovilización de *D. magna* de efluente FCV1 y FCV4, así como muestras finales tratadas mediante FFO, FFC y O<sub>3</sub>. Se incluye también EDSS 0,4 mM. EDSS 0,2 mM mostrado en Figura 3.80. Muestras al 100% (1/1).

Por otro lado, en la Tabla 3.39 se muestran los valores de EC<sub>50</sub> resultantes del estudio estadístico realizado para los ensayos de toxicidad aguda para cada una de las muestras finales evaluadas, así como las muestras iniciales. Además, se determina el índice toxicológico UT (unidades de toxicidad), parámetro que nos indica cómo puede afectar el vertido de un efluente (véase Tabla 2.8, Apartado 2.7, Capítulo II: Materiales y Métodos). Un valor de UT mayor de 3 nos indica que la carga tóxica es considerable. Para comparar ambos bioensayos de toxicidad aguda se considera el valor de UT mostrado en la Tabla 3.39, de lo que se deduce que las muestras con una carga tóxica considerable son las finales del tratamiento de ozono (UT mayor de 4) para ambos ensayos. En los resultados de concentrado tratado mediante FFC (FFC\_FCV4), se aprecia una toxicidad moderada al final del tratamiento, al mismo nivel que el control realizado al agente complejante (0,4mM); mientras que en el tratamiento del FCV1 donde la concentración de EDSS fue de 0,2mM, no se aprecia un cambio significativo y, en general, la carga tóxica fue irrelevante. Por tanto puede deducirse que el aumento de toxicidad en el tratamiento del concentrado a pH neutro es debido al agente complejante a 0,4mM. Cabe destacar que si el efluente tratado se diluye en una proporción 1/2 la toxicidad se podría considerar despreciable ya que se obtuvo un porcentaje de inhibición del 30% (resultados no mostrado en las figuras).

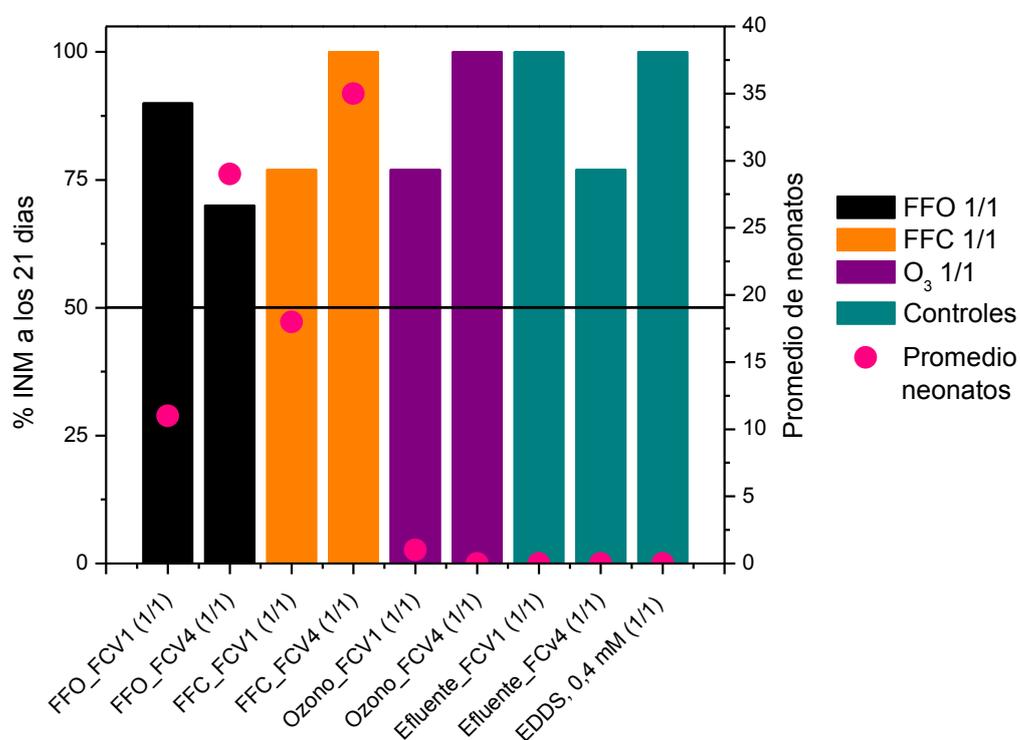
**Tabla 3.39.** Resultados de biotoxicidad aguda (*V. fischeri* y *D. magna*) en muestras de efluente de EDAR tratadas mediante FFO, FFC y Ozonización.

FCV	Matriz	Test de toxicidad aguda	Muestra	EC <sub>50</sub> (%dilución)	UT
<b>Controles</b>					
1	35*	<i>Vibrio fischeri</i>	Inicial	57,9	1,7
1		<i>Daphnia magna</i>	Inicial	54,5	1,9
1	40**	<i>Vibrio fischeri</i>	Inicial	59,9	1,7
1		<i>Daphnia magna</i>	Inicial	160,8	0,8
4	40**	<i>Vibrio fischeri</i>	Inicial	52,4	1,9
4		<i>Daphnia magna</i>	Inicial	50,2	2,4
1	0,4 mM de EDDS	<i>Vibrio fischeri</i>	Inicial	41,4	2,4
1		<i>Daphnia magna</i>	Inicial	30,0	3,3
<b>Foto-Fenton a pH 3 (FFO)</b>					
1	35*	<i>Vibrio fischeri</i>	Final	36,9	2,7
1		<i>Daphnia magna</i>	Final	507	0,2
4	35*	<i>Vibrio fischeri</i>	Final	35,7	2,8
4		<i>Daphnia magna</i>	Final	98,8	1,0
<b>Foto-Fenton con EDDS (FFC)</b>					
1	35*	<i>Vibrio fischeri</i>	Final	48,9	2,0
1		<i>Daphnia magna</i>	Final	103,6	0,7
4	35*	<i>Vibrio fischeri</i>	Final	34,5	2,9
4		<i>Daphnia magna</i>	Final	28,6	3,5
<b>Ozonización (O<sub>3</sub>)</b>					
1	40**	<i>Vibrio fischeri</i>	Final	25,2	4,0
1		<i>Daphnia magna</i>	Final	21,4	4,7
4	40**	<i>Vibrio fischeri</i>	Final	20,8	4,9
4		<i>Daphnia magna</i>	Final	22,1	4,5
*Efluente de EDAR lote Octubre 2013, ver concentraciones de micro-contaminantes presentes en Tabla 3.25 para FCV1 y Tabla 3.23 para FCV4					
**Efluente de EDAR lote de Abril 2014, ver concentraciones de micro-contaminantes presentes en Tabla 3.31 para FCV1 y FCV4					

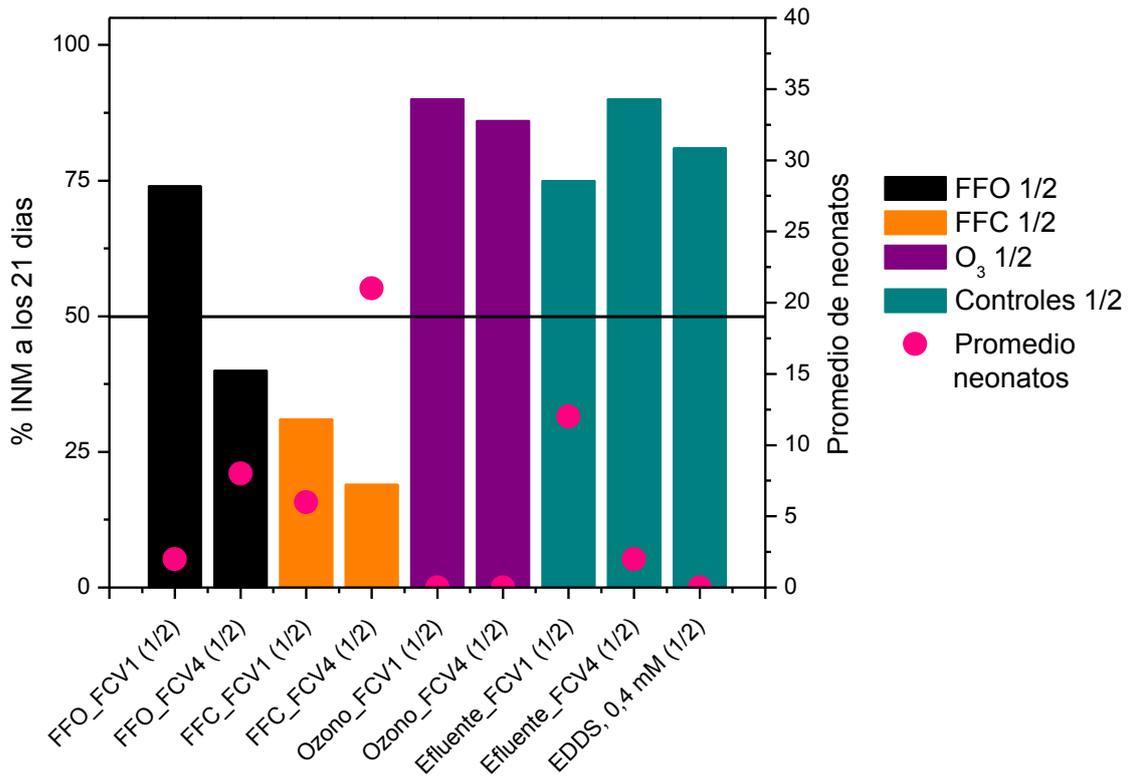
### 5.2.2. Toxicidad crónica con *Daphnia magna*

La medida de toxicidad aguda mostrada en el apartado anterior nos indica el efecto inmediato, pero también interesa conocer el efecto a largo plazo (crónico), debido a que cuando se trabaja con contaminantes a muy bajas concentraciones un factor determinante de toxicidad es su capacidad de bioacumulación (véase Apartado 1.4, Capítulo I: Introducción). Existen pocos estudios de toxicidad crónica en matrices reales de efluentes de EDAR así como en concentrados o mezclas de micro-contaminantes no adicionados [Vasquez, 2014]. Para evaluar la toxicidad crónica se tuvo en cuenta dos

parámetros diferentes: el porcentaje de inmovilización a los 21 días y el promedio del número de neonatos. El valor de  $EC_{50}$  y consecuentemente el valor de UT, en este caso, no se pudo determinar, debido a que el comportamiento general ha sido un aumento de la mortalidad al aumentar las diluciones a partir de la dilución 1/2. Es decir, al diluir la muestra la toxicidad aumentaba, lo que solo se explica por un efecto estimulante que existiera en las muestras sin diluir. Por tanto, se infiere que el contenido orgánico del efluente (COD) tuviera un efecto positivo y sirviera como alimento, estimulando a las *Daphnias*, por lo tanto una disminución del COD debido a la dilución posiblemente ha podido potenciar además el efecto negativo de los micro-contaminantes remanentes y subproductos formados al final del tratamiento (véase Tabla 3.38). El COD inicial en los experimentos de FCV1 se encontraba alrededor de 10-30 mg/L, mientras que en el FCV4 entre 40-60mg/L. Cabe destacar que en los experimentos de FFC con EDDS hay que añadir el COD aportado por el agente complejante, que para el FCV1 fue de 24mg/L (EDDS 0,2 mM) mientras que para el FCV4 fue de 48mg/L (EDDS 0,4 mM). Estos resultados pueden verse en las Figuras 3.68 y 3.69, donde se muestran los altos porcentajes de inmovilización en los efluentes sin tratar, tanto para FCV1 como para FCV4, donde además sólo hubo una estimulación en la puesta de neonatos en las diluciones 1/2 (Figura 3.69).



**Figura 3.68.** Porcentaje de inmovilización a los 21 días (barras coloreadas) y número promedio de neonatos (puntos) para los diferentes tratamientos en efluente de EDAR. Muestras sin diluir (1/1).



**Figura 3.69.** Porcentaje de inmovilización a los 21 días (barras coloreadas) y número promedio de neonatos (puntos) para los diferentes tratamientos en efluente de EDAR. Muestras diluidas 1/2.

Durante el ensayo de toxicidad crónica en los tratamientos de foto-Fenton solar se ha observado, en general, un mayor tamaño de las hembras con respecto al observado en las hembras control y una estimulación de la puesta estadísticamente significativa en las hembras expuestas a los efluentes tratados mediante FFC. Asimismo, las muestras finales de ambos tratamientos de foto-Fenton (FFO y FFC) diluidas 1/2 disminuyen la puesta de crías (promedio de neonatos) con respecto a las muestras sin diluir; aunque esta disminución no es significativa, va acompañada de una disminución de la mortalidad y consecuentemente del porcentaje de inmovilización (Figura 3.69). Con respecto a los tratamientos mediante ozono, los porcentajes de inmovilización fueron en todos los casos mayores del 80% menos en el tratamiento del FCV1 para las muestras sin diluir. Se aprecia para todos los casos una toxicidad crónica acusada durante la ozonización.

Al final del ensayo de toxicidad crónica se realizó un estudio fotográfico para evaluar si existía algún cambio en la reproducción o si se apreciaba alguna anomalía en la morfología de los individuos, denominado cicломorfosis [Castiglioni, 2008]. Según Castiglioni et al., 2008 la cicломorfosis de los dáfnidos es un fenómeno característico

de las poblaciones planctónicas y consiste en cambios en la forma de ciertas estructuras o partes del cuerpo en los organismos. Estos procesos suelen ocurrir por influencia de algún factor ambiental externo, produciendo cambios principalmente en el crecimiento de la espina caudal o una deformación de la parte de la cabeza. Estos cambios pueden deberse a cambios estacionales, de turbidez, viscosidad, estratificación en la temperatura del agua, así como debido al alimento [Brooks, 1964; Wesenberg-Lund, 1926]. También se ha estudiado cómo algunas sustancias xenobióticas provocan ciclomorfosis en los dáfnidos [Hanazato, 1993]. La presencia de micro-contaminantes puede causar estrés en los organismos acuáticos [Castiglioni, 2008; Wesenberg-Lund, 1926]. Según Castiglioni et al. 2008 los individuos afectados por presencia de xenobióticos, deben desarrollar mecanismos de detoxificación de esas sustancias, pudiendo ocurrir cambios metabólicos internos manifestados de diferentes maneras en los organismos individualmente o como mecanismo de ajuste de población. Los organismos, ante la presencia de sustancias extrañas que les provocan un estrés, dan lugar a ciclomorfosis, donde el aumento, principalmente de la espina caudal se ha indicado como una respuesta de defensa ante la presencia de algún factor que cause estrés. [Jacobs, 1987].

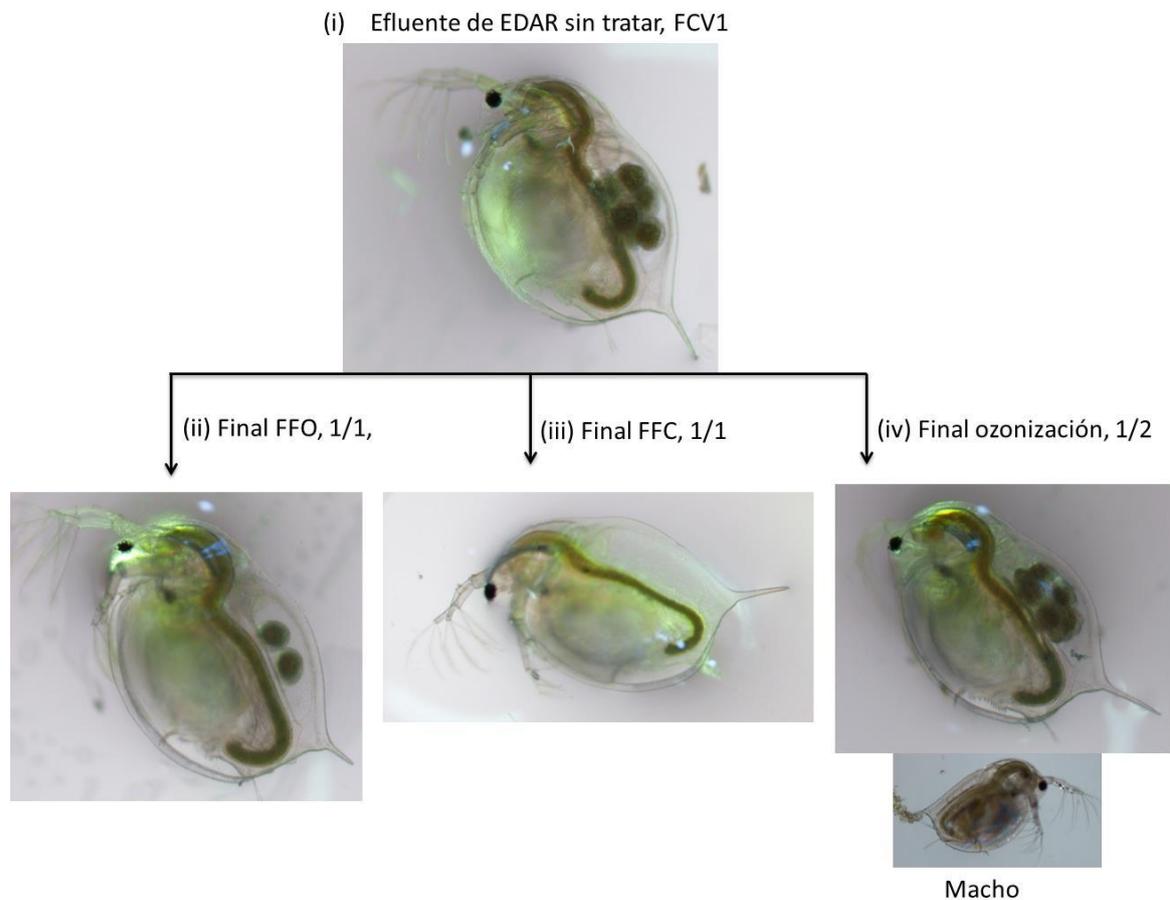
Por otro lado, teniendo en cuenta la reproducción de las daphnias, es importante destacar que en condiciones controladas sólo existen poblaciones formadas por hembras (reproducción partenogenética), mientras que en condiciones de estrés las hembras pueden dar lugar a cambios en su reproducción. Por lo tanto, en un cultivo de laboratorio la identificación de un macho es indicativo de que la población ha estado sometida a un estrés.



**Figura 3.70.** Partes importantes dónde se pueden producir cambios en la morfología de la *D. magna*. Diferencia principal entre hembra y macho.

A continuación se muestran (i) *D. magna* desarrollada en el efluente de EDAR sin tratar (FCV 1 y 4), (ii) *D. magna* desarrollada en muestras tratadas mediante FFO en FCV1, (iii) *D. magna* desarrollada en muestras tratadas mediante FFC en FCV1 y (iv) *D. magna* desarrollada en muestras tratadas mediante ozonización (FCV 1 y 4).

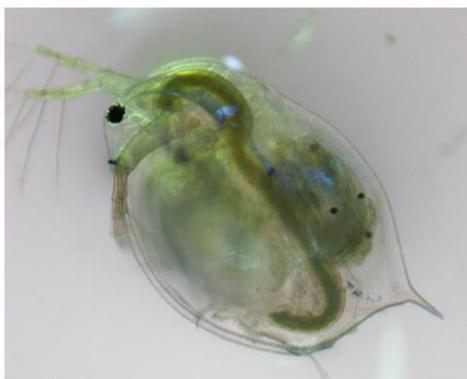
Como puede observarse en la Figura 3.71, se identificó un dáfhnido macho en la muestra del tratamiento mediante ozono, lo que indica un efecto adverso en la reproducción. Además, la espina caudal es más larga (indicativo de toxicidad) en todos los casos, menos en la muestra tratada mediante FFO.



**Figura 3.71.** *D. magna* a los 21 días en el efluente de EDAR (FCV1) sin tratar y tratado mediante diferentes AOP. Muestras dilución 1/1.

En la Figura 3.72, pueden verse las muestras del concentrado (FCV4) diluidas 1/2 antes del tratamiento y la muestra tratada con ozonización. Se observa en las muestras diluidas 1/2, que el tamaño de la espina caudal es menor, respecto a las muestras sin diluir mostradas en Figura 3.71.

(i) Efluente concentrado de EDAR sin tratar, 1/2, FCV4



(iv) Final ozonización, 1/2



**Figura 3.72.** *Daphnia magna* a los 21 días en el efluente concentrado de EDAR (FCV4) sin tratar y tratado mediante ozonización. Muestras dilución 1/2.

De forma general, se observa un efecto crónico en todas las muestras, es decir, en los efluentes que no han sido tratados (FCV 1 y 4), así como los efluentes tratados mediante FFO, FFC y ozonización. La dilución de los efluentes un 50% (1/2) reduce considerablemente los porcentajes de inmovilización y, las muestras tratadas, exhiben una estimulación de la puesta de crías en todos los casos menos en ozonización. Debe destacarse que estos resultados no son concluyentes y que sería necesario la realización de más estudios en otros efluentes tratados mediante foto-Fenton y ozonización, además de la identificación de productos de transformación que se puedan encontrar en las muestras finales que permita relacionar toxicidad con unos compuestos concretos.

## **6. Evaluación económica del tratamiento directo de efluentes de EDAR mediante AOP y combinación con sistemas de membranas**

---

### **6.1. Análisis económico en condiciones reales de operación**

El principal objetivo del análisis económico es evaluar y comparar el coste total de los distintos tratamientos combinados (membranas + AOP). Durante todo el estudio experimental, se ha evaluado tanto el tratamiento directo del efluente (FCV1) como la combinación NF/AOP para también poder llevar a cabo dicha comparación. En la determinación de costes totales se han tenido en cuenta los costes de inversión (CI) de cada uno de los equipos principales correspondientes a cada tratamiento, así como los costes de operación (CO), que se corresponden principalmente con el coste en reactivos, coste eléctrico, así como de personal y mantenimiento. El objetivo final de este estudio es obtener el coste del metro cúbico fijando un volumen de tratamiento anual.

Para la estimación de los parámetros económicos se establece un caudal de diseño de 1.000 m<sup>3</sup>/día, que supone 3,65·10<sup>5</sup> m<sup>3</sup>/año. Por otro lado, los precios de comercialización industrial utilizados para llevar a cabo los cálculos económicos son: 0,45 €/L para el peróxido de hidrógeno 33% p/v; 0,72 €/kg para el sulfato ferroso; 0,71€/kg para el sulfato férrico; 0,10 €/L para el ácido sulfúrico (98% p/v); 0,42€/kg de hidróxido de sodio; 0,10 €/kWh coste eléctrico de uso industrial y 3,5 €/L de EDDS (35% p/v) . El coste de ozono producido a partir de aire, de acuerdo con los datos facilitados por el fabricante del sistema de ozonización (ANSEROS), se consideraron 23,1 €/kg de ozono (a 20W de potencia, utilizando un flujo de aire de 100 NL/h y una transferencia de ozono del 30%). Para todos los equipos se ha considerado un periodo de amortización de 20 años.

#### **6.1.1. Costes de Inversión de equipos principales**

El CI incluye el total de los equipos y componentes de la instalación (válvulas, tuberías, tanques, etc), así como la instrumentación y el coste directo de mano de obra de su montaje.

Los equipos principales de cada tratamiento serían:

- Foto-Fenton solar: campo de captadores
- Ozonización: reactor de ozono
- Sistema de membranas: membranas de nanofiltración
  
- Campo de captadores

En la Tabla 3.40 se muestran los costes actualizados de adquisición e instalación de plantas de tratamiento foto-catalítico basadas en captadores tipo CPC para diferentes superficies de captación. Estos costes están basados en estudios previos realizados en el proyecto europeo CADOX finalizado en 2006 (A coupled advanced oxidation-biological process for recycling of industrial wastewater containing persistent organic contaminants, <http://www.psa.es/webeng/projects/cadox/index.php>), que han sido actualizados a 2014.

**Tabla 3.40.** Estimación del coste de instalación de plantas de fotocatalisis en función del área de colectores CPC requerida, precios en euros. Actualizada en base a la variación del IPC desde 2006 hasta julio 2014.

<b>Área de Captadores CPC (m<sup>2</sup>)</b>	<b>100</b>	<b>500</b>	<b>1.000</b>	<b>10.000</b>
Costes control e instrumentación (€)	30.412	40.917	48.198	76.391
Costes circuito hidráulico (depósitos, tuberías, válvulas, distribuidores, accesorios, soportes, etc.) (€)	22.029	57.859	87.698	349.127
Coste campo de captadores solares CPC incluyendo los reactores tubulares (€)	31.914	159.570	253.500	2.013.633
Coste cimentaciones e ingeniería civil (€)	9.062	45.307	90.613	906.134
Coste transporte de equipos y material (€)	904	2.374	3.599	14.325
<b>COSTE TOTAL DE INSTALACIÓN (€)</b>	<b>94.320</b>	<b>306.027</b>	<b>483.608</b>	<b>3.359.610</b>
Coste por m <sup>2</sup> de CPC (€/m <sup>2</sup> )	943	612	483	336

Para la determinación de la superficie del campo de colectores, es necesaria la energía acumulada (kJ/L) necesaria en cada tratamiento foto-catalítico. Se va a realizar de forma conjunta el cálculo de la superficie necesaria de campo para el tratamiento directo y del concentrado mediante foto-Fenton a pH 3 (FFO) y foto-Fenton a pH neutro con EDDS (FFC) (Tabla 3.41). En todos los casos los experimentos utilizados para el cálculo son aquellos hechos en condiciones más reales, es decir, los correspondientes al efluente de EDAR sin enriquecer donde la degradación de los contaminantes fue evaluada mediante LC/MS/MS (Apartado 3.2) Se ha fijado como

valor final de tratamiento el 90% de degradación de la suma total de los microcontaminantes presentes.

La ecuación 3.7 permite calcular la superficie final del campo solar considerando las condiciones específicas que queremos que tenga el mismo, y que se comentan a continuación.

$$S_{CPC} = \frac{Q_{UV} \cdot V_T}{H_S \cdot \overline{UV}_G} \quad \text{Ec. 3.7}$$

Donde:

- $H_S$ : horas totales anuales de operación de la planta de fotocátalisis (s).
- $\overline{UV}_G$  : media de radiación solar anual ( $W/m^2$ ).
- $V_T$  : volumen de tratamiento anual (L).
- $Q_{UV}$ : energía acumulada necesaria para alcanzar el porcentaje de degradación fijado (J/L).

Como base de cálculo se ha fijado un volumen de tratamiento anual de  $3,65 \cdot 10^5 \text{ m}^3$ , teniendo en cuenta que la planta puede trabajar 365 días al año, el volumen diario sería de  $1.000 \text{ m}^3$  y, además, se considera que la planta podrá trabajar una media de 12 horas al día. De esta forma, las horas totales de operación anuales serían 4.380 horas.  $\overline{UV}_G$ , es de  $18,6 \text{ W/m}^2$ , que es la media medida en la PSA en un estudio a 6 años [Maldonado, M.I., Tesis doctoral, 2000].

Teniendo en cuenta la relación existente entre el coste por  $\text{m}^2$  de captadores CPC y la superficie del campo de captadores (Tabla 3.40), se puede hacer una estimación del coste por  $\text{m}^2$  para la superficie de captadores de diseño incluyendo todas las instalaciones auxiliares, dependiendo del punto de diseño escogido (Tabla 3.41), así como del coste de inversión en el campo de captadores.

**Tabla 3.41.** Estimación de la superficie de captadores necesaria y CI, en función de la energía acumulada necesaria para alcanzar una degradación el 90% en el tratamiento de efluentes de EDAR para FCV1 y FCV4.

Tratamiento	FCV	$Q_{UV}$ (kJ/L)	$S_{CPC}$ ( $\text{m}^2$ )	€/m <sup>2</sup>	CI <sub>CPC</sub> (€)
FFO	1	3,5	4.300	428	1.840.400
	4	7,5	2.300	461	1.060.300
FFC	1	2,9	3.600	440	1.584.000
	4	3,8	1.200	480	576.000

- Reactor de ozono

Los principales equipos necesarios en la ozonización son el reactor y el generador de ozono. La ecuación 3.8 [Cañizares et al 2009] indica el coste de inversión de un sistema de ozono, obtenido calibrando diferentes precios de diferentes trabajos en función de la producción de ozono requerida y a partir de presupuestos proporcionados por dos fabricantes españoles (Sistemas y equipos de ozonización, Madrid 2005 y Rilize, Gijón 2005) así como de resultados reportados por El-Dein et al 2006.

$$CI_{O_3} = 1719,5 \cdot q^{0,6143} \quad \text{Ec. 3.8}$$

En la ecuación 3.8, el parámetro de dimensionamiento para el sistema es la generación de ozono (q), el cual puede ser calculado a partir del consumo de ozono ( $C_{O_3}$ ) requerido para reducir la carga inicial de micro-contaminantes hasta un valor dado (90% de degradación). El valor del consumo de ozono es obtenido en los experimentos a escala planta piloto y fijando el flujo de tratamiento ( $f_T$ ) la generación de ozono puede ser calculada a partir de la ecuación 3.9, considerando que el sistema puede trabajar 24 horas diarias.

$$q \left( \frac{gO_3}{h} \right) = \frac{C_{O_3}(kg/m^3) \cdot (1.000 kg/g) \cdot f_T(m^3/día)}{24h/día} \quad \text{Ec. 3.9}$$

Para este análisis económico se han considerado los datos correspondientes a los experimentos en efluente de EDAR sin enriquecer para los dos lotes tratados (véase Apartado 4.2.2)

**Tabla 3.42.** Estimación del CI en función de la generación de ozono necesaria para alcanzar una degradación de 90% en el tratamiento de efluentes de EDAR FCV1 y FCV4.

Tratamiento	FCV	$C_{O_3}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$f_T$ (m <sup>3</sup> /día)	q (gO <sub>3</sub> /h)	CI (€)
O <sub>3</sub> Lote I	1	0,011	1.000	$1,7 \cdot 10^5$	2.830.000
	4	0,018	250	$6,7 \cdot 10^4$	1.600.000
O <sub>3</sub> Lote II	1	0,006	1.000	$7,6 \cdot 10^4$	1.940.000
	4	0,010	250	$3,2 \cdot 10^4$	1.130.000

- Membranas de nanofiltración

Para la evaluación del coste de inversión del sistema de membranas ( $CI_{mbn}$ ) según Nilson et al. 2008 hay que tener en cuenta diferentes secciones:

- Sección de alimentación (SA), donde se incluye tanque de alimentación, sistema de limpieza y la bomba.  $C_{SA}$ , coste del sistema de alimentación.
- Sección de membrana (SM), donde se incluye el sistema de recirculación, bomba, tuberías, membranas y la estructura.  $C_{SM}$ , coste del sistema de membranas.
- Sección de automatización ( $f_{\text{automatización}}$ ), donde se incluye el sistema de control.

Por lo tanto, a partir de las ecuaciones 3.10 a 3.12 [Nilson, 2008] se determina el  $CI_{mbn}$

$$CI_{mbn} = (C_{SA} + C_{SM}) \cdot f_{\text{automatización}} \quad \text{Ec.3.10}$$

$$C_{SA} = 5000 \text{ euros} \cdot Q_a(m^3/h) \quad \text{Ec.3.11}$$

$$C_{SM} = 1.000 \text{ euros} \cdot A_{mbn}(m^2) \cdot f_{\text{módulo}} \quad \text{Ec.3.12}$$

En la Tabla 3.43, se muestra el valor de cada factor en función del tipo de módulo de membrana ( $f_{\text{módulo}}$ ) que se utilice en el diseño y de la automatización de la planta ( $f_{\text{automatización}}$ ). Se ha considerado operación totalmente automática y el módulo de NF es de enrollamiento en espiral (NF90-2540).

**Tabla 3.43.** Factores utilizados para el cálculo de los costes de inversión en un sistema de membranas.

$f_{\text{automatización}}$	Tipo de operación
1,0	Operación manual
1,3	Operación semi-automática
<b>1,5</b>	<b>Operación automática</b>
$f_{\text{módulo}}$	Tipo de módulo
<b>1,0</b>	<b>Enrollamiento en espiral</b>
1,2	Tubular
1,3	Placa y marco

Se requiere calcular el área de membrana necesaria para el tratamiento de  $3,65 \cdot 10^6$  m<sup>3</sup> anuales (base de cálculo). Según las especificaciones del fabricante, cada uno de los módulos del tipo de membrana NF90-2540 utilizadas en este estudio tiene un área activa de 2,6 m<sup>2</sup>. Se decide tener en cuenta las condiciones máximas de operación tanto en caudal de entrada (1,4 m<sup>3</sup>/h) como de presión máxima (35 bares) para los

cálculos económicos. Por lo tanto, para el tratamiento de 1.000 m<sup>3</sup> al día serán requeridos 78 m<sup>2</sup> de membranas, correspondiente a un total de 30 módulos.

**Tabla 3.44.** Estimación del CI y euros por m<sup>3</sup> tratado anual para la preparación del concentrado FCV4.

$Q_a$ (m <sup>3</sup> /h)	$A_{mbn}$ (m <sup>2</sup> )	$C_{SA}$ (€)	$C_{SM}$ (€)	$CI_{mbn}$ (€)
41,6	78	208.500	78.000	430.000

### 6.1.2. Costes de operación

Además del CI, el segundo factor determinante en el coste de tratamiento es el coste de operación (CO). Este CO debe incluir todos los costes relativos al personal, más los costes de todos los reactivos tanto para la operación como para el mantenimiento de la instalación, incluyendo los costes de agua, electricidad, etc. A continuación se analizan estos costes para el caso concreto de las instalaciones de fotocátalisis solar, ozonización y membranas.

Para determinar el coste en personal se considera que las necesidades de mano de obra son linealmente dependientes del tamaño de la instalación. Para la operación de una planta solar de 500 m<sup>2</sup>, se estima que son necesarios de 0,1 operarios por año, ya que la planta va a estar completamente automatizada lo que es equivalente a un trabajador empleado a tiempo parcial. Por tanto, para el caso donde se obtuvo el mayor valor de área de campo, 4.300 m<sup>2</sup>, se requieren al año un total de 0,86 operarios. Para ser conservativos, en todos los tratamientos se ha considerado que los sistemas están completamente automatizados y será requerido el mismo personal, (0,86 operarios al año). Teniendo en cuenta que el salario anual de una persona especializada puede ascender a 30.000 euros brutos (salario y cargas sociales), el coste en personal será de 25.800 euros anuales.

Con respecto al consumo de reactivos y coste eléctrico, se exponen a continuación los diagramas de bloques (Figura 3.73) que muestran el consumo de reactivos en cada uno de los tratamientos y de donde procede el consumo eléctrico.

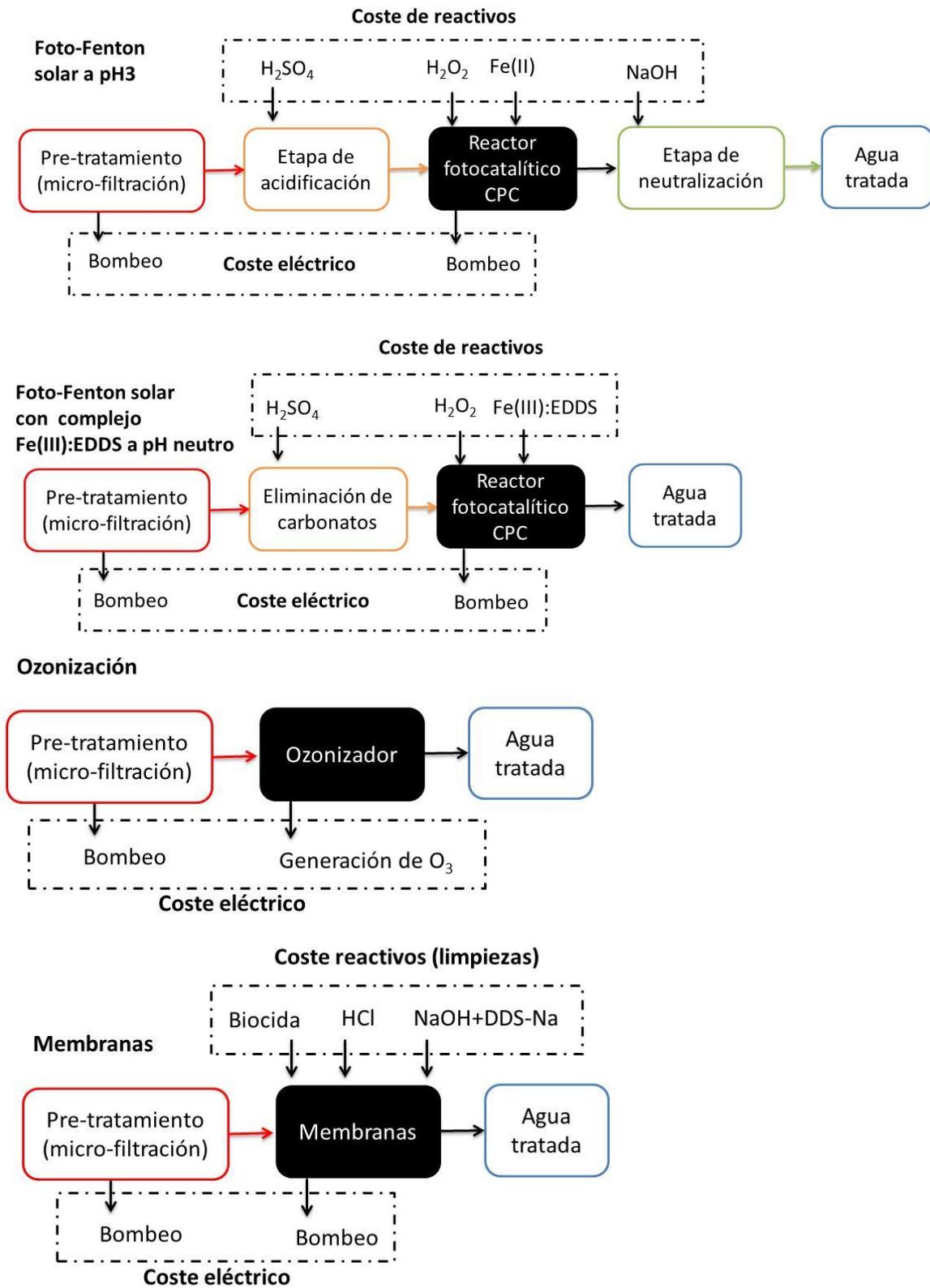


Figura 3.73. CO para cada tratamiento.

- Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado como pre-tratamiento del agua de salida de la EDAR para eliminar los carbonatos y bicarbonatos existentes y además

para bajar el pH para evitar la precipitación de hidróxidos de hierro en el caso de trabajar a pH 3.

- Adición de hierro en forma  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  cuando se opere a pH 3 y  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  cuando se opere con EDDS a pH neutro.
- Adición de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) al 33% (p/v) como oxidante de la reacción.
- Adición de hidróxido sódico (NaOH) como post-tratamiento para el ajuste del pH.
- Adición de EDDS como agente complejante del hierro al trabajar a pH neutro.
- Adición de biocida, HCl y NaOH más detergente para el mantenimiento de las membranas y limpiezas que son tenidos en cuenta como un 4% del  $\text{CA}_{\text{mbn}}$ .

En la Tabla 3.45, se recogen costes totales anuales para cada uno de los tratamientos en función a los consumos obtenidos en planta piloto.

**Tabla 3.45.** Costes totales de reactivos y de mantenimiento para el tratamiento de  $3,65 \cdot 10^5 \text{ m}^3$  anuales.

	<b>FCV1</b>	<b>FCV4</b>
<b>Reactivos FFO</b>	Coste total (€)	Coste total (€)
$\text{H}_2\text{SO}_4$	9.200	2.300
$\text{H}_2\text{O}_2$	14.900	4.800
Fe(II)	6.000	1.500
NaOH	1.600	400
Mantenimiento del CPC (2% $\text{CA}_{\text{CPC}}$ )	1.900	1.000
Mantenimiento de las membranas (4% $\text{CA}_{\text{mbn}}$ )	---	860
<b>Reactivos FFC</b>	<b>FCV1</b>	<b>FCV4</b>
$\text{H}_2\text{SO}_4$	5.500	2.800
$\text{H}_2\text{O}_2$	27.800	13.200
Fe(III)	7.200	3.600
EDDS	2.100	1.100
Mantenimiento del CPC (2% $\text{CA}_{\text{CPC}}$ )	1.600	600
Mantenimiento de las membranas (4% $\text{CA}_{\text{mbn}}$ )	---	500

Cabe destacar que el mayor coste en reactivos es el de peróxido de hidrógeno que, para todos los casos, tiene el mayor peso como puede verse en la Tabla 3.45. Durante

todo el estudio se ha minimizado este consumo, siendo el más elevado el obtenido para el tratamiento de los concentrados con un valor no mayor de 3 mM (105 mg/L).

Los reactivos utilizados en el sistema de membranas tienen en consideración el mantenimiento de la planta y son un 4% del coste de amortización de las membranas. El coste de mantenimiento del campo de captadores es un 2% de la amortización de la inversión del campo de captadores CPC.

Con respecto al coste eléctrico, se ha tenido en cuenta el bombeo en la etapa de pre-tratamiento del agua, bombeo de recirculación del campo de colectores, bombeo en el sistema de membranas, bombeo para la retirada del hierro al final de los procesos fotocatalíticos y el coste eléctrico debido a la generación de ozono calculado en función del consumo para cada tratamiento (Lote I, FCV1 y FCV4 y lote II FCV1 y FCV4), tal y como se muestra en la Figura 3.73. Los consumos eléctricos tenidos en cuenta se comentan a continuación:

- Pre-tratamiento: bomba centrífuga de unos 11,4 kW de potencia para tratar 1.000 m<sup>3</sup> durante un día (41,6 m<sup>3</sup>/h). El consumo eléctrico será de 0,27 kWh/m<sup>3</sup>.
- Recirculación CPC: bomba centrífuga de unos 23 kW de potencia para la recirculación desde el campo de captadores al tanque de recirculación. Puesto que la planta estará operando 12 horas/día, el caudal será de 83,3 m<sup>3</sup>/h lo que supone un consumo eléctrico de 0,28 kWh/m<sup>3</sup> cuando se trate el FCV1 (3,65·10<sup>5</sup> m<sup>3</sup>/anuales), mientras que el caudal para el tratamiento del concentrado se reduce en función del factor de concentración volumétrico utilizado así como la potencia requerida, siendo el caudal a tratar en el FCV4 de 20,8 m<sup>3</sup>/h con una bomba centrífuga de 5,8 kW, lo que supone un coste eléctrico de 0,28 kWh/m<sup>3</sup>.
- Sistema de concentración: bomba de alta presión donde se debe tener en cuenta una presión máxima de trabajo de 35 bares y un caudal de tratamiento de 41,6 m<sup>3</sup>/h, por lo que la potencia requerida de la bomba es de 40,4 kW, siendo el coste eléctrico 0,97kWh/m<sup>3</sup>.
- Retirada del hierro precipitado: aparte de los costes eléctricos especificados en la Figura 3.73, se tendrá en cuenta en el tratamiento directo del efluente (FCV1) la retirada del hierro precipitado mediante una sedimentación o una microfiltración. El coste de operación del post-tratamiento del agua tratada será debido al bombeo del efluente al sedimentador o del bombeo por la

microfiltración, por lo tanto se tendrá en cuenta el coste eléctrico debido al bombeo sólo para FCV1. En el caso del concentrado (FCV4) no sería necesaria la eliminación del hierro debido que el efluente tratado del concentrado sería retornado al sistema biológico. Por lo tanto, el consumo eléctrico considerado será de 0,27 kWh/m<sup>3</sup> debido a una bomba centrífuga de unos 11,4 kW de potencia para tratar 1.000 m<sup>3</sup> durante un día (41,6 m<sup>3</sup>/h).

**Tabla 3.46.** Costes eléctricos anuales para cada tratamiento en euros.

	<b>FCV1</b>	<b>FCV4</b>
<b>Coste eléctrico FFO/FFC</b>	Coste total (€)	Coste total (€)
Pre-tratamiento	10.000	10.000
Campo solar	10.100	2.600
Membranas	---	35.500
Post-tratamiento	10.000	---
<b>Total</b>	<b>30.100</b>	<b>48.100</b>
<b>Coste eléctrico O<sub>3</sub></b>	<b>FCV1</b>	<b>FCV4</b>
Pre-tratamiento (Lote I)	10.000	10.000
Generación de O <sub>3</sub> (Lote I)	95.300	37.300
Membranas (Lote I)	---	35.500
<b>Total</b>	<b>105.300</b>	<b>82.800</b>
Pre-tratamiento (Lote II)	10.000	10.000
Generación de O <sub>3</sub> (Lote II)	51.400	21.300
Membranas (Lote II)	---	35.500
<b>Total</b>	<b>61.400</b>	<b>66.800</b>

En la Tabla 3.47 se recoge el total del coste de operación para cada tratamiento del agua. El consumo debido a las membranas es tenido en cuenta solo en el tratamiento del concentrado (FCV4).

**Tabla 3.47.** CO para cada uno de los procesos.

	<b>FCV1</b>	<b>FCV4</b>
<b>CO</b>	CO total (€)	CO total (€)
FFO	89.500	84.900
FFC	100.100	96.100
Ozonización Lote I	134.000	111.400
Ozonización Lote II	89.200	94.700

### 6.1.3. Coste total de tratamiento del efluente de EDAR

A continuación, se presentan para cada uno de los tratamientos todos los costes anteriormente detallados (Tabla 3.48). El coste de tratamiento del agua por m<sup>3</sup> se obtiene teniendo en cuenta los costes totales anuales, siendo estos la suma de los CA (CI dividido por los años de amortización) y los CO, por el volumen total tratado anualmente.

**Tabla 3.48.** Coste por metro cúbico tratado para los diferentes AOP utilizados en este estudio con y sin combinar con el sistema de membranas.

	<b>FFO</b>		<b>FFC</b>	
	<b>FCV1</b>	<b>FCV4</b>	<b>FCV1</b>	<b>FCV4</b>
CA <sub>CPC</sub>	92.000	53.000	79.200	28.800
CA <sub>mbn</sub>		21.500		21.500
CO	89.500	84.900	100.100	96.100
Costes totales anuales (CA+CO)	181.500	159.400	179.300	146.400
<b>€/m<sup>3</sup> tratado</b>	<b>0,50</b>	<b>0,44</b>	<b>0,49</b>	<b>0,40</b>
	<b>Ozonización Lote I</b>		<b>Ozonización Lote II</b>	
	<b>FCV1</b>	<b>FCV4</b>	<b>FCV1</b>	<b>FCV4</b>
CA <sub>O3</sub>	141.500	80.000	97.000	56.500
CA <sub>mbn</sub>		21.500		21.500
CO	134.000	111.400	89.200	94.700
Costes totales anuales (CA+CO)	275.500	212.900	186.200	172.700
<b>€/m<sup>3</sup> tratado</b>	<b>0,75</b>	<b>0,58</b>	<b>0,51</b>	<b>0,47</b>

Para el tratamiento mediante ozonización, los resultados obtenidos en el Lote I muestran que es más económico tratar el concentrado, principalmente, como

consecuencia de la diferencia en el consumo de ozono entre el FCV4 y el FCV1 y, consecuentemente, el mayor consumo energético también en FCV4. En el caso del Lote II, el consumo de ozono fue menor en ambos casos (Apartado 4.2.2.4) y se compensa el coste de inversión del sistema de membranas con el menor coste eléctrico necesario para la generación de ozono en el concentrado.

Básicamente, para todos los casos de foto-Fenton solar, el coste por metro cúbico se puede considerar similar. Los costes de operación y de inversión en el caso de FCV 4 con respecto a FCV 1 son ligeramente menores en todos los casos. Además, debe tenerse en cuenta que hoy día muchas de las EDAR municipales disponen de un sistema de tratamiento terciario con membranas, por lo tanto, los costes de tratamiento del concentrado de NF disminuirían al no tener que incluir la instalación de la planta de membranas (aunque si el coste eléctrico y de mantenimiento). De esta forma, la mejor opción sería aplicar foto-Fenton u ozono para tratar el rechazo de NF en lugar de afrontar directamente el tratamiento del efluente. La diferencia en los costes se debe mayoritariamente a que el coste de inversión de los equipos principales de foto-Fenton es reducido al tratar un menor volumen en FCV4, tal y como puede verse en la Tabla 3.49 de forma resumida

**Tabla 3.49.** Coste por metro cúbico tratado para los diferentes AOP sin tener en cuenta la instalación del sistema de membranas.

	FFO		FFC	
	FCV1	FCV4	FCV1	FCV4
<b>€/m<sup>3</sup> tratado</b>	0,50	0,37	0,49	0,34
	Ozonización Lote I		Ozonización Lote II	
	FCV1	FCV4	FCV1	FCV4
<b>€/m<sup>3</sup> tratado</b>	0,75	0,51	0,51	0,41

Además, cabe destacar que en el tratamiento de FCV1 no existen diferencias significativas en términos de coste al tratar el efluente mediante FFO o FFC. Es decir, aunque pueda parecer más barato eliminar las etapas de acidificación y neutralización necesarias cuando se opera a pH 3, operar a pH neutro utilizando agentes complejantes (EDDS) aumenta significativamente los costes del proceso de forma que una y otra opción se compensa. En cualquier caso, hay otras consideraciones medioambientales, como es el aumento de salinidad del agua durante la acidificación y neutralización que también habría que tener en cuenta.

Por último, también es necesario considerar un volumen de tratamiento mucho mayor. A pesar de que la base de cálculo fue fijada en 1.000 m<sup>3</sup> al día, una EDAR convencional es capaz de tratar mucho más volumen y, al tratar más volumen, el coste puede ser reducido de forma considerable. A modo de ejemplo y siguiendo los mismos pasos se decide obtener el coste por metro cúbico si se trataran 10.000 m<sup>3</sup> al día. Los resultados quedan resumidos en la Tabla 3.50.

**Tabla 3.50.** Coste por metro cúbico tratado para los diferentes AOP cambiando la base de cálculo a 10.000 m<sup>3</sup> al día.

	FFO		FFC	
	FCV1	FCV4	FCV1	FCV4
<b>€/m<sup>3</sup> tratado</b>	0,38	0,33	0,38	0,31
	Ozonización Lote I		Ozonización Lote II	
	FCV1	FCV4	FCV1	FCV4
<b>€/m<sup>3</sup> tratado</b>	0,46	0,32	0,29	0,25



## **Capítulo IV: Conclusiones**

---



## Capítulo IV: Conclusiones

---

### 1. Conclusiones

De los resultados presentados en esta Memoria de Tesis Doctoral y de su discusión de acuerdo a los objetivos expuestos, se han extraído las siguientes conclusiones:

1.- Con el sistema de membranas de NF utilizado se obtiene un permeado de alta calidad con retenciones del 94-97% de los micro-contaminantes seleccionados.

2.- Para agua natural, factores de concentración volumétricos superiores a 10 afectan negativamente a la planta de nanofiltración operada en modo discontinuo, siendo las incrustaciones de carbonato cálcico el principal problema de ensuciamiento.

3.- Para foto-Fenton solar en agua natural (pH 5) operado con bajas concentraciones de catalizador y oxidante, la adición completa inicial de peróxido de hidrógeno mejora la velocidad de reacción para FVC inferior a 10. El aumento de la concentración de sales inorgánicas en los concentrados disminuye un 30% la velocidad inicial de degradación de los contaminantes.

4.- Los consumos específicos de peróxido de hidrógeno ( $\text{mg H}_2\text{O}_2/\mu\text{g contaminante}$ ) y energía solar ( $\text{kJ}/\mu\text{g contaminante}$ ) para la descontaminación disminuyen al aumentar el FCV.

5.- La utilización del EDDS como complejante del hierro ( $\text{Fe(III):EDDS}$ , 1:2) para el tratamiento foto-Fenton en agua natural a pH cercano a la neutralidad requiere la eliminación de los carbonatos, puesto que desestabilizan el complejo acelerando la precipitación del catalizador.

6.- La adición del agente complejante permite disminuir en más de un 90% la energía necesaria para alcanzar el 90% de degradación de los micro-contaminantes respecto al tratamiento sin EDDS y para  $\text{FCV} < 10$ . El aporte de COD por el complejo supone un aumento del consumo de peróxido de hidrógeno de un 20%.

7.- Se ha demostrado la viabilidad de descontaminar efluentes de EDAR enriquecidos con la mezcla de contaminantes modelo mediante foto-Fenton solar a pH 5. Sin

embargo, el tratamiento de los concentrados se vio seriamente afectado por el alto contenido en COD, turbidez, sales, etc. El uso de complejantes del hierro (EDDS y citrato) permitió disminuir considerablemente los tiempos de tratamiento obteniéndose los mejores resultados mediante la adición del EDDS en la proporción Fe:EDDS 1:2.

8.- Es posible descontaminar efluentes directos de EDAR y concentrados de NF a FCV 4 mediante foto-Fenton solar a pH 3 y pH cercano a la neutralidad con Fe:EDDS. Los tiempos de tratamiento y energías necesarios fueron bajos y muy similares entre sí.

9.- La presencia de carbonatos en agua natural aumenta ligeramente el consumo de ozono sin disminuir la velocidad inicial de degradación de microcontaminantes. El consumo de ozono también aumenta con el FCV por NF, debido, principalmente, a las altas concentraciones de cloruros.

10.- En la ozonización de efluentes de EDAR se obtuvieron altos porcentajes de degradación en tiempos menores a 20 minutos y con consumos de ozono menores de 20 mg/L, aumentando el consumo con la carga orgánica y el contenido en carbonatos.

11.- Los tratamientos en efluente de EDAR presentan cierta toxicidad aguda (*V. fischeri* y *D. magna*), siendo despreciable en el caso de agua natural enriquecida.

12.- Se aprecia en todos los casos una toxicidad crónica elevada (*D. magna*), si bien las aguas tratadas mediante los procesos fotocatalíticos presentan una menor toxicidad que las tratadas mediante ozonización.

13.- El tratamiento de los concentrados de NF es más económico que el tratamiento directo del efluente para los diferentes procesos de oxidación avanzada ensayados.

14.- No existe una diferencia de coste apreciable entre trabajar a pH neutro con Fe(III):EDDS y operar con Fe(II) a pH 3.

## 2. Conclusions

From the results and discussion presented in this doctoral thesis and in agreement with the objectives exposed, the following conclusions have been drawn:

1.- A high quality permeate is obtained by use of the NF system which retains 94-97% of the selected micro-pollutants.

2.- In the case of natural water, the nanofiltration plant is negatively affected by the use of volumetric concentration factors (VCF) above 10, with calcium carbonate being the main source of fouling.

3.- Addition of all hydrogen peroxide in one initial step improves the reaction rate when working with photo-Fenton in natural water (pH 5) and low catalyst and oxidant concentrations (VCF<10). The increase of inorganic salt concentrations in the concentrates implies a 30% decrease of the initial degradation rate of the micro-pollutants.

4.- The specific hydrogen peroxide consumption (mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/μg pollutant) and solar energy (kJ/μg pollutant) needed to carry out the treatment diminish as VCF increases.

5.- The use of EDDS as iron complexing agent (Fe(III):EDDS, 1:2) in the photo-Fenton treatment at near neutral pH requires the removal of carbonates as these destabilize the complex and accelerate catalyst precipitation.

6.- When EDDS is used, the energy required to reach 90% micro-pollutants degradation is reduced by 90% compared to the same photo-Fenton treatment without complexing agent (VCF<10). The DOC increase caused by the complex addition implies higher hydrogen peroxide consumption (20%).

7.- The feasibility of solar photo-Fenton treatment of micropollutants in WWTP effluents at pH 5 has been demonstrated. Nevertheless, concentrate treatment is seriously affected by high DOC content, turbidity, inorganic salts, etc. The use of complexing agents (EDDS and Citrate) considerably decreased treatment time, with the best results obtained when EDDS is added in 1:2 ratio (Fe:EDDS).

8.- The direct treatment of WWTP effluents as well as concentrates (VCF 4) by solar photo-Fenton at pH 3 and near neutral pH is feasible. Similarly low treatment times and energies were needed for both treatments.

9.- Ozone consumption is slightly increased by the presence of carbonates in natural water with no decrease on initial micro-pollutants degradation rate. Ozone consumption also increases as VCF does, mainly due to the high chloride concentrations.

10.- High degradation percentages with low treatment times (below 20 minutes) and ozone consumptions (below 20 mg/L) were obtained by ozonation treatment of WWTP effluents.

11.- Some acute toxicity (*V. fischeri* y *D. magna*) has been found during WWTP effluent treatments, but it was negligible in doped natural water.

12.- Although high chronic toxicity (*D. magna*) was found in all cases, the water treated by photo-catalytic processes presents lower toxicity than water treated by ozone.

13.- NF concentrates treatment is less expensive than direct treatment of the effluent for all the AOPs studied.

14.- No important economic differences have been found between FE(III):EDDS photo-Fenton treatment at near neutral pH and photo-Fenton treatment at pH 3.

## **Bibliografía**

---



---

## Bibliografía

---

- Abegglen, C., Joss, A., McArdell, C.S., Fink, G., Schlüsener, M.P., Ternes, T.A., Siegrist, H. The fate of selected micropollutants in a single-house MBR. *Water Research*, 43, 2036-2046, 2009.
- AEMA, 2009. Water resources across Europe — confronting water scarcity and drought. EEA Report No 2/2009. European Environment Agency, Copenhagen
- AEMA, 2010a, 'Freshwater quality — SOER 2010 thematic assessment' (<http://www.eea.europa.eu/soer/europe/freshwater-quality>), in: The European environment — state and outlook 2010, State of the environment report, European Environment Agency.
- AEMA, 2010b, 'Adapting to climate change — SOER 2010 thematic assessment' (<http://www.eea.europa.eu/soer/europe/adapting-to-climate-change>), in: The European environment — state and outlook report 2010, State of the environment report No 1/2010.
- AEMA, 2010c. El medio ambiente en Europa: Estado y perspectivas 2010 – Síntesis. Agencia Europea de Medio Ambiente, Copenhagen
- Affam, A.C., Chaudhuri, M. Optimization of Fenton treatment of amoxicillin and cloxacillin antibiotic aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 52, 1878-1884, 2014.
- Agüera, A., Martínez Bueno, M.J., Fernández-Alba, A.R. New trends in the analytical determination of emerging contaminants and their transformation products in environmental waters. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 3496-3515, 2013.
- Al-Aukidy, M., Verlicchi, P., Jelic, A., Petrovic, M., Barcelò, D. Monitoring release of pharmaceutical compounds: Occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy. *Science of the Total Environment*, 438, 15-25, 2012.
- Alder, A.C., Schaffner, C., Majewsky, M., Klasmeier, J., Fenner, K. Fate of  $\beta$ -blocker human pharmaceuticals in surface water: comparison of measured and simulated concentrations in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Water Research*, 44:9, 36–48, 2010.
- Al-Rifai, J.H., Gabelish, C.L., Schäfer, A.I. Occurrence of pharmaceutically active and non-steroidal estrogenic compounds in three different wastewater recycling schemes in Australia. *Chemosphere*, 69:80, 3-15, 2007.
- Alturki, A.A., Tadkaew, N., McDonald, J.A., Khan, S.J., Price, W.E., Nghiem, L.D. Combining MBR and NF/RO membrane filtration for the removal of trace organics in indirect potable water reuse applications. *Journal of Membrane Science*, 365, 206-215, 2010.
- Amiridou, D., Voutsas, D. Alkylphenols and phthalates in bottled waters. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 281-286, 2011.
- An, B.-S., Ahn, H.-J., Kang, H.-S., Jung, E.-M., Yang, H., Hong, E.-J., Jeung, E.-B. Effects of estrogen and estrogenic compounds, 4-tert-octylphenol, and bisphenol A on the uterine contraction and contraction-associated proteins in rats. *Molecular and Cellular Endocrinology*, 375, 27-34, 2013.

- Andreozzi, R., Marotta, R., Paxeus, N. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50, 1319-1330, 2003.
- Arslan, A., Veli, S., Bingöl, D. Use of response surface methodology for pretreatment of hospital wastewater by O<sub>3</sub>/UV and O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Separation and Purification Technology*, 132, 561-567, 2014.
- Arsuaga, J.M., López-Muñoz, M.J., Sotto, A. Correlation between retention and adsorption of phenolic compounds in nanofiltration membranes. *Desalination*, 250, 829-832, 2010.
- Azerrad, S.P., Gur-Reznik, S., Heller-Grossman, L., Dosoretz, C.G. Advanced oxidation of iodinated X-ray contrast media in reverse osmosis brines: The influence of quenching. *Water Research*, 62, 107-116, 2014.
- Bacardit, J., Stotzner, J., Chamarro, E., Esplugas, S. Effect of salinity on the photo-fenton process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 46, 7615-7619, 2007.
- Backhaus, T., Scholze, M., Grimme, L.H. The single substance and mixture toxicity of quinolones to the bioluminescent bacterium *Vibrio fischeri*. *Aquatic Toxicology*, 49, 49–61, 2000.
- Bagal, M.V., Gogate, P.R. Degradation of diclofenac sodium using combined processes based on hydrodynamic cavitation and heterogeneous photocatalysis. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 1035-1043, 2014.
- Bagastyo, A.Y., Batstone, D.J., Kristina, I., Gernjak, W., Joll, C., Radjenovic, J. Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrate on boron-doped diamond anodes at circumneutral and acidic pH. *Water Research*, 46, 6104-6112, 2012.
- Bagastyo, A.Y., Keller, J., Poussade, Y., Batstone, D.J. Characterisation and removal of recalcitrants in reverse osmosis concentrates from water reclamation plants, *Water Research*, 45, 2415-2427, 2011a.
- Bagastyo, A.Y., Radjenovic, J., Mu, Y., Rozendal, R.A., Batstone, D.J., Rabaey, K. Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrate on mixed metal oxide (MMO) titanium coated electrodes. *Water Research*, 45, 4951-4959, 2011b.
- Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., Hargrave, K.R. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. *Nature*, 163, 692-694, 1949
- Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., Hargrave, K.R. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I. – The ferrous ion reaction. *Transactions of the Faraday Society*, 47, 462-500, 1951a
- Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., Hargrave, K.R. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II. – The ferric ion reaction. *Transactions of the Faraday Society*, 47, 591-616, 1951b
- Barnes, K.K., Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Meyer, M.T., Barber, L.B. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States—I) groundwater. *Science on the Total Environment*, 402, 192–200, 2008.
- Barona, J.F., Morales, D.F., González-Bahamón, L.F., Pulgarín, C., Benítez, L.N. Shift from heterogeneous to homogeneous catalysis during resorcinol degradation using the solar

- photo-Fenton process initiated at circumneutral pH. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 620-627, 2015.
- Barret, M., Carrère, H., Latrille, E., Wisniewski, C., Patureau, D. Micropollutant and sludge characterization for modeling sorption equilibria. *Environmental Science and Technology*, 44, 1100-1106, 2010.
- Barros, W.R.P., Borges, M.P., Reis, R.M., Rocha, R.S., Bertazzoli, R., Lanza, M.R.V. Degradation of dipyrone by the electro-fenton process in an electrochemical flow reactor with a modified gas diffusion electrode. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25, 1673-1680, 2014.
- Baumann, P., Baumann, L., Bang, S.S., Woolkalis, M.J., Reevaluation of the Taxonomy of *Vibrio*, *Beneckea*, and *Photobacterium*: Abolition of the Genus *Beneckea*. *Current Microbiology*, 4, 127-132, 1980.
- Behera, S.K. Kim, H.W. Oh, J.E. Park. H.S. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of the Total Environment*, 409, 4351–4360, 2011.
- Belkacem, M., Matamoros, H., Cabassud, C., Aurelle, Y., Cotteret, J. New results in metal working wastewater treatment using membrane technology. *Journal of Membrane Science*, 106, 195-205, 1995.
- Bellona, C., Drewes, J.E. The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes *Journal of Membrane Science*, 249, 227, 2005.
- Bellona, C., Drewes, J.E., Xu, P., Amy, G. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment - A literature review. *Water Research*, 38, 2795-2809, 2004.
- Bendz, D., Paxéus N.A., Ginn T.R., Loge F.J. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials*, 122, 195-204, 2005.
- Benitez, J., Acero, J.L., Real, F.R., Roldán, G. Ozonation of pharmaceuticals compounds: rate constants and elimination in various water matrix. *Chemosphere*, 77, 53–59, 2009.
- Benner, J., Salhi, E., Ternes, T., Von Gunten, U. Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation. *Water Research*, 42, 3003-3012, 2008.
- Benotti MJ, Trenholm RA, Vanderford BJ, Holady JC, Stanford BD, SA. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in US drinking water. *Environmental Science and Technology*, 43, 597–603, 2008.
- Bermúdez-Couso A, Fernández-Calviño D, Álvarez-Enjo MA, Simal-Gándara J, Nóvoa Muñoz JC, Arias-Estévez M. Pollution of surface waters by metalaxyl and nitrate from non-point sources. *Science of the Total Environment*, 461:28, 2–9, 2013.
- Bernot, M.J., Smith, L., Frey, J. Human and veterinary pharmaceutical abundance and transport in a rural central Indiana stream influenced by confined animal feeding operations (CAFOs). *Science of the Total Environment*, 445–446 (2013), pp. 219–230, 2013.

- Bester, K. Retention characteristics and balance assessment for two polycyclic musk fragrances (HHCB and AHTN) in a typical German sewage treatment plant. *Chemosphere*, 57, 863–870, 2004.
- Bettini, Virginio. *Elementos de ecología Urbana*, Ed. Trotta. 1998.
- Bielski, B.H.J., Cabelli, D.E., Arudi, R.L., Ross, A.B., Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> radicals in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*, 14, 1041-1100, 1985.
- Bigda, R.J. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering Progress*, 91, 62-66, 1996.
- Blanco J. (2002). Desarrollo de colectores solares sin concentración para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua. Tesis Doctoral. Universidad de Almería
- Blanco, E., Casais, M.d.C., Mejuto, M.d.C., Cela, R. Combination of off-line solid-phase extraction and on-column sample stacking for sensitive determination of parabens and p-hydroxybenzoic acid in waters by non-aqueous capillary electrophoresis. *Analytica Chimica Acta*, 647, 104-111, 2009.
- Blesa, M., Matijevic, E. Phase transformation of iron oxides, oxohydroxides, and hydrous oxides in aqueous solution media. *Advances in Colloid and Interface Science*, 29, 173-221, 1989.
- Boopathy, R., Sekaran, G. Electrochemical treatment of reverse osmosis concentrate generated by the leather industry using a Cu-graphite electrode. *RSC Advances*, 4, 9971-9979, 2014.
- Borgmann, U., Bennie, D.T., Ball, A.L., Palabrica, V. Effect of a mixture of seven pharmaceuticals on *Hyalella azteca* over multiple generations. *Chemosphere*, 66, 1278–1283, 2007.
- Bossmann, S.H., Oliveros, E., Gob, S., Siegwart, S., Dahlem S.P. Payawan L. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 5542-5550, 1998.
- Botton, S., Verliedde, A.R.D., Quach, N.T., Cornelissen, E.R. Surface characterisation of biofouled NF membranes: Role of surface energy for improved rejection predictions. *Water Science and Technology*, 66, 2122-2130, 2012.
- Botton, S., Verliedde, A.R.D., Quach, N.T., Cornelissen, E.R. Surface characterisation of biofouled NF membranes: Role of surface energy for improved rejection predictions. *Water Science and Technology*, 66, 2122-2130, 2012.
- Boussahel, R., Montiel, A., Baudu, M. Effects of organic and inorganic matter on pesticide rejection by nanofiltration. *Desalination*, 145, 109, 2002.
- Braghetta, A., Digiano, F.A., Ball, W.P. Nanofiltration of natural organic matter: pH anionic strength effects. *Journal of Environmental Engineering*, 123, 28–40, 1997.
- Brain, R.A., Johnson, D.J., Richards, S.M., Hanson, M.L., Sanderson, H., Lam, M.W., Young, C., Mabury, S.A., Sibley, P.K., Solomon, K.R. Microcosm evaluation of the effects of an eight pharmaceutical mixture to the aquatic macrophytes *Lemna gibba* and *Myriophyllum sibiricum*. *Aquatic Toxicology*, 70, 23–40, 2004.
- Brausch, J.M., Rand, G.M. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere*, 82, 1518-1532, 2011.

- 
- Brix, R., Postigo, C., González, S., Villagrasa, M., Navarro, A., Kuster, M., De Alda, M.J.L., Barceló, D. Analysis and occurrence of alkylphenolic compounds and estrogens in a European river basin and an evaluation of their importance as priority pollutants. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396,1301-1309, 2010.
- Brooks, J. L. The relationship between the vertical distribution and seasonal variation of limnetic of *Daphnia*. *Verh. Intern. Ver. Limnol.*, 15:684-689, 1964; Wesenberg-Lund, C. Contributions to the biology and morphology of the genus *Daphnia*. *K. danske Vidensk. Selsk. Skr., Naturw. Math. Afd.*, s. 8, 11:92-250, 1926
- Broséus, R., Vincent, S., Aboufadi, K., Daneshvar, A., Sauvé, S., Barbeau, B., Prévost, M. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment, *Water Research*, 43, 4707-4717, 2009.
- Brown, K.D., Kulis J., Thomson B., Chapman T.H., Mawhinney D.B., Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Science of the Total Environment*, 366, 772–783, 2006.
- Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO•/O•-) in aqueous solutions. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17, 513-886, 1988.
- Buxton, J., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO•/O•-) in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemistry*. 17, 513-886, 1998.
- Cabrera Reina, A., Santos-Juanes Jordá, L., Casas López, J., Maldonado Rubio, M., García Sánchez, J., Sánchez Pérez, J. Biological oxygen demand as a tool to predict membrane bioreactor best operating conditions for a photo-Fenton pretreated toxic wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2014. Article in Press
- Cabrera-Reina, A. Combinación de Fotocatálisis Solar con Biorreactores de Membrana para el Tratamiento de Aguas Tóxicas. Modelado del Proceso Foto-Fenton como Herramienta de Diseño y Optimización. Tesis Doctoral. Universidad de Almería, 2013.
- Calamari D., Zuccato E., Castiglioni S., Bagnati R., Fanelli R. Strategic survey of therapeutical drugs in the rivers Po and Lambro in Northern Italy, *Environmental Science and Technology*, 37, 1241-1248, 2003.
- Caliman, F. A., Gavrilescu, M. Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine Disrupting Agents in the Environment – A Review. *Clean Journal*, 37, 277-303, 2009.
- Camacho-Muñoz, D., Martín, J., Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E. Occurrence, temporal evolution and risk assessment of pharmaceutically active compounds in Doñana Park (Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 183, 602-608, 2010.
- Cañizares, P., Paz, R., Sáez, C., Rodrigo, M.A. Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, 90, 410-420, 2009.
-

- Carballa, M., Fink, G., Omil, F., Lema, J.M., Ternes, T. Determination of the solid-water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge. *Water Research*, 42, 287-295, 2008a
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M. Comparison of predicted and measured concentrations of selected pharmaceuticals, fragrances and hormones in Spanish sewage. *Chemosphere*, 72, 1118-1123, 2008b.
- Carmona, E., Andreu, V., Picó, Y. Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: From waste to drinking water. *Science of the Total Environment*, 484,53-63, 2014
- Casas-López, J.L., Cabrera Reina, A., Ortega Gómez, E., Ballesteros Martín, M.M., Malato Rodríguez, S., Sánchez Pérez, J.A. Integration of solar photocatalysis and membrane bioreactor for pesticides degradation. *Separation Science and Technology*, 45, 1571-1578, 2010.
- Castiglioni, M., Collins, P., Paggi, J.C. Ciclomorfosis inducida por detergente en *Daphnia magna*. *Revista FABICIB*, 12, 137-148, 2008.
- Castiglioni, S., Bagnati, R., Calamari, D., Fanelli, R., Zuccato, E. A multiresidue analytical method using solid-phase extraction and high-pressure chromatography tandem mass spectrometry to measure pharmaceuticals of different therapeutic classes in urban wastewaters, *J. Chromatogr. A* 1092, 206–215, 2005.
- CE, 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy.
- Céspedes, R., Lacorte, S., Ginebreda, A., Barceló, D. Chemical monitoring and occurrence of alkylphenols, alkylphenol ethoxylates, alcohol ethoxylates, phthalates and benzothiazoles in sewage treatment plants and receiving waters along the ter River basin (Catalonia, N. E. Spain). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385, 992-1000, 2006.
- Céspedes, R., Petrovic, M., Raldúa, D., Saura, Ú., Piña, B., Lacorte, S., Viana, P., Barceló, D. Integrated procedure for determination of endocrine-disrupting activity in surface waters and sediments by use of the biological technique recombinant yeast assay and chemical analysis by LC-ESI-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378, 697-708, 2004.
- Chang, E.E., Chang, Y.C., Liang, C.H., Huang, C.-P., Chiang, P.-C. Identifying the rejection mechanism for nanofiltration membranes fouled by humic acid and calcium ions exemplified by acetaminophen, sulfamethoxazole, and triclosan. *Journal of Hazardous Materials*, 221-222, 19-27, 2012.
- Chaplin, B.P., Schrader, G., Farrell, J. Electrochemical Destruction of *N*-Nitrosodimethylamine in Reverse Osmosis Concentrates using Boron-doped Diamond Film Electrodes. *Environmental Science and Technology*, 44, 4264-4269, 2010.
- Chapman, P.M., B.G. McDonald, P.E. Kickham, and S. McKinnon. Global geographic differences in marine metal toxicity. *Marine Pollution Bulletin* 52, 1.081–1.084, 2006.

- 
- Chelme-Ayala, P., El-Din, M.G., Smith, D.W. Treatability Study on Membrane Concentrate Containing Pesticides Using Advanced Oxidation Processes. *Ozone: Science & Engineering*, 32, 16-24, 2010.
- Chen P., Linden K.G., Hinton D.E., Kashiwada S., Rosenfeldt E.J., Kullman S.W. Biological assessment of bisphenol A degradation in water following direct photolysis and UV advanced oxidation, *Chemosphere*, 65, 1094-1102, 2005.
- Chen, H.W., Liang, C.H., Wu, Z.M., Chang, E.E., Lin, T.F., Chiang, P.C., Wang, G.S. Occurrence and assessment of treatment efficiency of nonylphenol, octylphenol and bisphenol-A in drinking water in Taiwan. *Science of the Total Environment*, 449, 20-28, 2013.
- Chen, S.S., Taylor, J.S., Mulford, L.A., Norris, C.D. Influences of molecular weight, molecular size, flux, and recovery for aromatic pesticide removal by nanofiltration membranes. *Desalination*, 160, 103, 2004.
- Chen, Y., Liu, Z., Wang, Z., Xue, M., Zhu, X., Tao, T. Photodegradation of propranolol by Fe(III)-citrate complexes: Kinetics, mechanism and effect of environmental media. *Journal of Hazardous Materials*, 194, 202-208, 2011.
- Chen, Z-F., Ying, G-G., Liu, Y-F, Zhang, Q-Q., Zhao, J-L., Liu, S-S., Chen, J., Peng, F-J., Lai, H-J., Pan, C-G., Triclosan as a surrogate for household biocides: An investigation into biocides in aquatic environments of a highly urbanized region, *Water Research*, 58, 269-279, 2014a.
- Cheng, Z., Sun, P., Lu, L., Chen, J., Jiang, L., Yu, J. The interaction mechanism and characteristic evaluation of ethylbenzene/chlorobenzene binary mixtures treated by ozone-assisted UV 254nm photodegradation, *Separation and Purification Technology*, 132, 62-69, 2014b.
- Childress, A.E., Elimelech, M., Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics. *Environmental Science and Technology*, 34, 3710, 2000.
- Choi, K., Kim, Y., Park, J., Park, C.K., Kim, M., Kim, H.S., et al. Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea. *Sci Total Environ*, 405:12, 0–8, 2008.
- Cirja, M., Ivashechkin, P., Schäffer, A., Corvini, P.F.X. Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR). *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 7, 61-78, 2008.
- Clara, M., Strenn, B., Ausserleitner, M., Kreuzinger, N. Comparison of the behaviour of selected micropollutants in a membrane bioreactor and a conventional wastewater treatment plant. *Water Science and Technology*, 50, 29-36, 2004.
- Cohen, R.D., Probstein, R.F. Colloidal fouling of reverse osmosis membranes. *Journal of Colloid And Interface Science*, 114, 194-207, 1986
- Collado, N., Rodriguez-Mozaz, S., Gros, M., Rubirola, A., Barceló, D., Comas, J., Rodriguez-Roda, I., Buttiglieri, G. Pharmaceuticals occurrence in a WWTP with significant industrial
-

- contribution and its input into the river system. *Environmental Pollution*, 185, 202-212, 2014.
- Comeau, F., Surette, C., Brun, G.L., Losier, R. The occurrence of acidic drugs and caffeine in sewage effluents and receiving waters from three coastal watersheds in Atlantic Canada. *Science of the Total Environment*, 396, 132-146, 2008.
- Comerton, A.M., Andrews, R.C., Bagley, D.M., Yang, P. Membrane adsorption of endocrine disrupting compounds and pharmaceutically active compounds. *Journal of Membrane Science*, 303, 267-277, 2007
- Connors, D.E., Rodgers, E.D., Armbrust, K.L., Kwon, J.W., Black, M.C. Growth and development of tadpoles (*Xenopus laevis*) exposed to selective serotonin reuptake inhibitors, fluoxetine and sertraline, throughout metamorphosis. *Environment and Toxicology Chemistry*, 28, 2671–2676, 2009.
- CPMP (Committee for Proprietary Medicinal Products) (2003) Note for Guidance on Environmental Risk Assessment of Medicinal Product for Human Use. CPMP/SWP/4447/00. EMEA, London
- Cunningham, V.L., Binks, S.P., Olson, M.J. Human Health Risk Assessment from the Presence of Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment. *Regulatory Toxicology Pharmacology Journal*, 53, 39, 2009.
- Dagher, Z., Borgie, M., Magdalou, J., Chahine, R., Greige-Gerges, H. P-Hydroxybenzoate esters metabolism in MCF7 breast cancer cells. *Food and Chemical Toxicology*, 50, 4109-4114, 2012.
- Daughton C.G., Ternes T.A. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the environment: Agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives*, 107 907 938, 1999.
- De Laat J. y Le Truong G. Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 66, 137-146, 2006.
- De Laat J. y Le Truong G. Kinetics and modeling of the Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system in the presence of sulfate in acidic aqueous solutions. *Environmental Science and Technology*, 39, 1811-1818, 2005.
- De Laat J., Le Truong G., Legube B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemosphere*, 55, 715-723, 2004.
- De Lange, H.J., Noordoven, W., Murk, A.J., Lüring, M., Peeters. E.T.H.M. Behavioural responses of *Gammarus pulex* (Crustacea, Amphipoda) to low concentrations of pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 78, 209–216, 2006.
- De Luca, A., Dantas, R.F., Esplugas, S. Assessment of iron chelates efficiency for photo-Fenton at neutral pH. *Water Research*, 61, 232-242, 2014.
- DeLorenzo, M. E., Fleming, J. Individual and Mixture Effects of Selected Pharmaceuticals and Personal Care Products on the Marine Phytoplankton Species *Dunaliella terticoleta*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 54, 203, 2008.

- 
- Devi, L.G., Munikrishnappa, C., Nagaraj, B., Rajashekhar, K.E. Effect of chloride and sulfate ions on the advanced photo Fenton and modified photo Fenton degradation process of Alizarin Red S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 374-375, 125-131, 2013.
- Dialynas, E., Mantzavinos, D., Diamadopoulou, E. Advanced treatment of the reverse osmosis concentrate produced during reclamation of municipal wastewater. *Water Research*, 42, 4603-4608, 2008.
- Díaz-Cruz, M.S., Barceló, D. Trace organic chemicals contamination in groundwater recharge. *Chemosphere*, 72, 333-342, 2008.
- Dietrich, S., Ploessl, F., Bracher, F., Laforsch, C. Single and combined toxicity of pharmaceuticals at environmentally relevant concentrations in *Daphnia magna* – A multigenerational study. *Chemosphere*, 79, 60–66, 2010.
- Dikerson, S.M., Gore, A.C. Estrogenic Environmental Endocrine-Disrupting Chemical Effects on Reproductive Neuroendocrine function and Dysfunction across the Life-Cycle. *Reviews in Endocrine and Metabolic Disorders*, 8, 143, 2007.
- Directiva 2000/60/CE <https://www.boe.es/doue/2000/327/L00001-00073.pdf>
- Directiva 2013/39/UE del 12 de agosto <https://www.boe.es/doue/2013/226/L00001-00017.pdf>
- Dolar, D., Gros, M., Rodríguez-Mozaz, S., Moreno, J., Comas, J., Rodríguez-Roda, I., Barceló, D. Removal of emerging contaminants from municipal wastewater with an integrated membrane system, MBR-RO. *Journal of Hazardous Materials*, 239-240, 64-69, 2012.
- Dolar, D., Košutić, K., Ašperger, D., Babić, S. Removal of glucocorticosteroids and anesthetics from water with RO/NF membranes. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 27, 1-6, 2013.
- Dolar, D., Periša, M., Košutić, K., Babić, S. NF/RO removal of enrofloxacin and its photodegradation products from water. *Desalination and Water Treatment*, 51, 469-475, 2013.
- Dougherty JA, Swarzenski PW, Dinicola RS, Reinhard M. Occurrence of herbicides and pharmaceutical and personal care products in surfacewater and groundwater around Liberty Bay, Puget Sound, Washington. *Journal of Environmental and Quality*, 39:11, 73–80, 2010.
- Drewes, J.E., Bellona, C., Oedekoven, M., Xu, P., Kim, T.-U., Amy, G. Rejection of wastewater-derived micropollutants in high-pressure membrane applications leading to indirect potable reuse. *Environmental Progress*, 24, 400-409, 2005.
- Du, H.L., Pan, B.Y., Li, J. Removal of organic pollutants from reverse osmosis concentrate by electro-fenton process. *Advanced Materials Research*, 955-959, 2014.
- Dudziak, M. Retention of mycoestrogens in nanofiltration. Impact of feed water chemistry, membrane properties and operating process conditions (2012) *Environment Protection Engineering*, 38, 5-17, 2012.
- Duranceau, S.J., Taylor, J.S., Mulford, L.A. SOC removal in a membrane softening process. *Journal - American Water Works Association*, 84, 68–78, 1992.
-

- EC2007 - European Commission Study on enhancing the endocrine disrupter priority list with a focus on low production volumen chemicals ENV.D.4/ETU/2005/0028r ec.europa.eu/environment/endocrine/documents/final\_report\_2007.pdf (2007)
- ECB 2002 - European Chemicals Bureau (ECB) 4-nonylphenol (branched) and nonylphenol European Union Risk Assessment Report, Luxembourg (2002)).
- ECB 2008 - European Chemicals Bureau (ECB), 2008, European Chemicals Bureau (ECB). Draft risk assessment, tris(2-chloroethyl) phosphate, TCEP. European Union Risk Assessment Report, Luxembourg (2008)
- Edmondson, W. Daphnia in experimental ecology: notes on historical perspectives. Mem. Ist. Ital. Idrobiol., 45: 11-30, 1987
- EEA, 2009 - Water resources across Europe — confronting water scarcity and drought. EEA Report No 2/2009. European Environment Agency, Copenhagen
- El-Dein, A.M., Libra, J., Wiesmann, U. Cost analysis for the degradation of highly concentrated textile dye wastewater with chemical oxidation H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and biological treatment. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 81, 1239-1245, 2006.
- Elovitz, M.S., von Gunten, U., and Kaiser, H.P. Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. II. The effect of temperature, pH, alkalinity, and DOM properties. Ozone Science and Engineering, 22, 123–150, 2000.
- Esteban, S., Gorga, M., Petrovic, M., González-Alonso, S., Barceló, D., Valcárcel, Y. Analysis and occurrence of endocrine-disrupting compounds and estrogenic activity in the surface waters of Central Spain. Science of The Total Environment, 466–467, 939-951, 2014.
- Falconer, I.R. Are Endocrine Disrupting Compounds a Health Risk in Drinking Water?. International Journal of Environmental Research and Public Health, 3, 180, 2006.
- Farré, M., Ferrer, I., Ginebreda, A., Figueras, M., Olivella, L., Tirapu, L., Vilanova, M., Barceló, D. Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography-mass spectrometry: Methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. Journal of Chromatography A, 938, 187-197, 2001.
- Fatta-Kassinos D., Meric S., Nikolaou A. Pharmaceutical residues in the environmental waters and wastewaters: current state of knowledge and future work. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 399, 251-275, 2011.
- Faust, B.C., Hoigne, J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. Atmospheric Environment - Part A General Topics, 24 A, 79-89, 1990.
- Feitosa-Felizzola, J., Chiron, S. Occurrence and distribution of selected antibiotics in a small Mediterranean stream (Arc River, Southern France). Journal of Hydrology, 364, 50-57, 2009.
- Fenton, H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. Journal of Chemical Society, 65, 899-910, 1984.
- Ferguson, P.J., Bernot, M.J., Doll, J.C., Lauer, T.E. Detection of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in near-shore habitats of southern Lake Michigan. Science of the Total Environment, 458–460, 187–196, 2013.

- 
- Fernández, C., González-Doncel, M., Pro, J., Carbonell, G., Tarazona, J.V. Occurrence of pharmaceuticals of the Henares-Jarama-Tajo river System (Madrid, Spain) and a potential risk characterization. *Science of the Total Environment*, 408, 543-551, 2010
- Fielding, M., Gibson, T.M., James, H.A. Levels of trichloroethylene, tetrachloroethylene and p-dichlorobenzene in groundwaters. *Environmental Technology Letters*, 2, 545-550, 1981.
- Flaherty, C.M., Dodson, S.I. Effects of pharmaceuticals on *Daphnia* survival, growth, and reproduction. *Chemosphere*, 61, 200–207, 2005.
- Fram, MS, Belitz K. Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California. *Science of the Total Environment*, 409:340, 9–17, 2011.
- Gallard, H., De Laat, J., Legube, B. Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions. *Water Research*, 33, 2929-2936, 1999.
- Garba, Y., Taha, S., Gondrexon, N., Dorange, G. Ion transport modelling through nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 160, 187-200, 1999.
- Garcia, N., Moreno, J., Cartmell, E., Rodriguez-Roda, I., Judd, S. The application of microfiltration-reverse osmosis/nanofiltration to trace organics removal for municipal wastewater reuse. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 34, 3183-3189, 2013.
- García, O., Isarain-Chávez, E., El-Ghenymy, A., Brillas, E., Peralt Hernández, J.M. Degradation of 2,4-D herbicide in a recirculation flow plant with a Pt/air-diffusion and a BDD/BDD cell by electrochemical oxidation and electro-Fenton process. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 728, 1-9, 2014.
- García-Galán, M.J., Silvia Díaz-Cruz, M., Barceló, D. Identification and determination of metabolites and degradation products of sulfonamide antibiotics. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 27, 1008-1022, 2008
- Garrison, A.W., Pope, J.D., Allen, F.R. In: Keth, C.H. (Ed.), *Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water*. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 517–566, 1976.
- Gaworecki, K.M., Klaine. S.J. Behavioral and biochemical responses of hybrid striped bass during and after fluoxetine exposure. *Aquatic Toxicology*, 80, 207–213, 2008.
- Genthe, B., Le Roux, W.J., Schachtschneider, K., Oberholster, P.J., Aneck-Hahn, N.H., Chamier, J. Health risk implications from simultaneous exposure to multiple environmental contaminants. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 93, 171-179, 2013.
- Germana P. Pessoa, Neyliane C. de Souza, Carla B. Vidal, Joana A.C. Alves, Paulo Igor M. Firmino, Ronaldo F. Nascimento, André B. dos Santos, Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants, *Science of The Total Environment*, 490, 288-295, 2014
- Gibert, S. Sassi-Messai, J.B. Fini, L. Bernard, D. Zalko, J.P. Cravedi, *et al.* Bisphenol A induces otolith malformations during vertebrate embryogenesis. *BMC Developmental Biology*, 11, 4, 2011.
-

- Gogate P.R. y Pandit A.B. A review of comparative technologies for wastewater treatment. I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8, 501-551, 2004.
- Gómez M.J., Bueno M.J., Lacorte S., Fernandez-Alba A.R., Agüera A. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere*, 66, 993-1002, 2007.
- Gómez, M.J., Gómez-Ramos, M.M., Agüera, A., Mezcua, M., Herrera, S., Fernández-Alba, A.R. A new gas chromatography/mass spectrometry method for the simultaneous analysis of target and non-target organic contaminants in waters. *Journal of Chromatography A*, 1216, 4071-4082, 2009.
- Gómez, MJ, Herrera S, Solé D, García-Calvo E, Fernández-Alba AR. Spatio-temporal evaluation of organic contaminants and their transformation products along a river basin affected by urban, agricultural and industrial pollution. *Science of the Total Environment*, 420:1, 34-45, 2012.
- González-Rodríguez RM, Rial-Otero R, Cancho-Grande B, Gonzalez-Barreiro C, Simal-Gándara J. A review on the fate of pesticides during the processes within the food-production chain. *Critical Reviews in Food Science*, 51:9, 9-114, 2011.
- Gros M, Petrović M, Barcelo D. Wastewater treatment plants as a pathway for aquatic contamination by pharmaceuticals in the Ebro river basin (northeast Spain). *Environmental and Toxicological Chemistry*, 26:15, 53-62, 2007.
- Gros, M., Petrović, M., Barceló, D. Tracing pharmaceutical residues of different therapeutic classes in environmental waters by using liquid chromatography/quadrupole-linear ion trap mass spectrometry and automated library searching, *Analytical Chemistry*, 81, 898-912, 2009.
- Gros, M., Petrović, M., Ginebreda, A., Barceló, D. Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environment International*, 36, 15-26, 2010.
- Grujic S., Vasiljevic T., Lausevic M. Determination of multiple pharmaceutical classes in surface and ground waters by liquid chromatography-ion trap-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216, 4989-5000, 2009.
- Gulkowska A., He Y., So M.K., Yeung L.W.Y., Leung H.W., Giesy J.P., Lam P.K.S. Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China. *Water Research*, 42, 395-403, 2008.
- Guo, W.Q., Yin, R.-L., Zhou, X.-J., Du, J.-S., Cao, H.-O., Yang, S. S., Ren, N.-Q. Sulfamethoxazole degradation by ultrasound/ozone oxidation process in water: Kinetics, mechanisms, and pathways. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 182-187, 2015.
- Guo, X., Xiao, G., Ma, L., Chen, Y. Ultrasonic degradation of tetracyclines in aqueous solution. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 8, 1503-1509, 2014.

- 
- Gur-Reznik, S., Azerrad, S.P., Levinson, Y., Heller-Grossman, L., Dosoretz, C.G. Iodinated contrast media oxidation by nonthermal plasma: The role of iodine as a tracer. *Water Research*, 45, 5047-5057, 2011.
- Hai, F. I., Tessmer, K., Nguyen, L.N., Kang, J., Price, W.E., Nghiem, L.D. Removal of micropollutants by membrane bioreactor under temperature variation, *Journal of Membrane Science*, 383, 144-151, 2011.
- Hanazato, T. y Dodson, S. Morphological responses of four species of cyclomorphic *Daphnia* to short-term exposure to the insecticide carbaryl. *Journal of plankton research*. 15(9): 1087-1095, 1993
- Hario, M., Hollmén, T.E. The role of male mate-guarding in pre-laying Common Eiders *Somateria m. mollissima* in the northern Baltic Sea. *Ornis Fennica*, 81, 119-127, 2004.
- Heberer, T. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology*, 266, 175-189, 2002.
- Helander, B., Axelsson, J., Borg, H., Holm, K., Bignert, A. Ingestion of lead from ammunition and lead concentrations in white-tailed sea eagles (*Haliaeetus albicilla*) in Sweden. *Science of the Total Environment*, 407, 5555-5563, 2009.
- Hermosilla, D., Merayo, N., Ordóñez, R., Blanco, T. Optimization of conventional Fenton and ultraviolet-assisted oxidation processes for the treatment of reverse osmosis retentate from a paper mill. *Waste Management*, 32, 1236-1243, 2012.
- Hernández, A. Tejerina, F., Arribas, J.I., Martínez, L., Martínez, F. Microfiltración, Ultrafiltración y Ósmosis inversa. *Procesos de Transporte y Separación en membranas*. Ed. Universidad de Murcia. ISBN: 84- 7684-945-1, 1990.
- Hernando, M.D., Mezcuca, M., Fernández-Alba, A.R., Barceló, D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments, *Talanta*, 69, 334–342, 2006
- Hignite, C., Azarnoff, D.L. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sciences*, 20, 337-341, 1977.
- Hilal, N., Al-Zoubi, H., Darwish, N.A., Mohammad, A.W., Abu Arabi, M. A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy. *Desalination*, 170, 281-308, 2004.
- Hilton, M., Thomas, K.V., Ashton, D. Targeted monitoring programme for pharmaceuticals in the aquatic environment. UK Environment Agency R&D Technical Report P6-012/6, Environment Agency, UK, 2003
- Hogenboom A.C., van Leerdam J.A., de Voogt P. Accurate mass screening and identification of emerging contaminants in environmental samples by liquid chromatography-hybrid linear ion trap Orbitrap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216, 510-519, 2009.
- Hohenblum, P., Gans, O., Moche, W., Scharf, S., Lorbeer, G. Monitoring of selected estrogenic hormones and industrial chemicals in groundwaters and surface waters in Austria. *Science of the Total Environment*, 333, 185-193, 2004.
-

- Hollender, J., Zimmermann, S.G., Koepke, S. et al. Elimination of Organic Micropollutants in a Municipal waste water treatment plant upgraded with full-scale post-ozonation followed by sand filtration. *Environmental Science & Technology*, 43, 7862–7869, 2009.
- Hong, S., Elimelech, M. Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 132, 159-181, 1997
- Houtman, C.J., Kroesbergen, J., Lekkerkerker-Teunissen, K., van der Hoek, J.P. Human health risk assessment of the mixture of pharmaceuticals in Dutch drinking water and its sources based on frequent monitoring data. *Science of the Total Environment*, 496, 54-62, 2014.
- Huang, C.P., Donga, C., Tang, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13, 361-377, 1993.
- Huang, W. Homogeneous and heterogeneous Fenton and photo-Fenton processes : Impact of iron complexing agent Ethylenediamine-N,N-isuccinic acid (EDDS). Tesis Doctoral 2012.
- Huang, W., Brigante, M., Wu, F., Hanna, K., Mailhot, G. Development of a new homogenous photo-Fenton process using Fe(III)-EDDS complexes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 239, 17-23, 2012.
- Huang, W., Brigante, M., Wu, F., Mousty, C., Hanna, K., Mailhot, G. Assessment of the Fe(III)-EDDS complex in Fenton-like processes: From the radical formation to the degradation of bisphenol A. *Environmental Science and Technology*, 47, 1952-1959, 2013.
- Huerta-Fontela M, Galceran MT, Ventura F. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Research* 45:1432–42, 2011.
- Hurwitz, G., Hoek, E.M.V., Liu, K., Fan, L. Roddick, F.A. Photo-assisted electrochemical treatment of municipal wastewater reverse osmosis concentrate. *Chemical Engineering Journal*, 249, 180-188, 2014.
- Ingerslev, F., Vaclavik, E., Halling-Sørensen, B. Pharmaceuticals and personal care products: A source of endocrine disruption in the environment?. *Pure and Applied Chemistry*, 75 (11-12), 1881-1893, 2003.
- Ioannou, L.A., Michael, C., Vakondios, N., Drosou, K., Xekoukoulotakis, N.P., Diamadopoulos, E., Fatta-Kassinos, D. Winery wastewater purification by reverse osmosis and oxidation of the concentrate by solar photo-Fenton. *Separation and Purification Technology*, 118, 659-669, 2013.
- ISO/6341- Water quality - Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) - Acute toxicity test (ISO 6341:2012).
- ISO/8692- Water quality - Fresh water algal growth inhibition test with unicellular green algae (ISO 8692:2012)
- Isobe T., Shiraishi H., Yasuda M., Shinoda A., Suzuki H., Morita M. Determination of estrogens and their conjugates in water using solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 984, 195–202, 2003.

- 
- Ivashechkin, P., Corvini, P.F.-X., Dohmann, M. Behaviour of endocrine disrupting chemicals during the treatment of municipal sewage sludge. *Water Science and Technology*, 50, 133-140, 2004.
- Jackson, J., Sutton, R. Sources of endocrine-disrupting chemicals in urban wastewater, Oakland, CA. *Science of the Total Environment*, 405, 153–160, 2008.
- Jacobs, J. Cyclomorphosis in *Daphnia*. *Memorie dell' Istituto Italiano di Idrobiologia*, 45: 325-352, 1987.
- James, C.P., Germain, E., Judd, S. Micropollutant removal by advanced oxidation of microfiltered secondary effluent for water reuse. *Separation and Purification Technology*, 127, 77-83, 2014.
- Jelic A, Gros M, Petrović M, Ginebreda A, Barceló D. Occurrence and elimination of pharmaceuticals during conventional wastewater treatment. In: Guasch H, Ginebreda A, Geislinger A, editors. *Emerging and priority pollutants in rivers*. Berlin: Springer, 1–24, 2012.
- Jonkers, N., Sousa, A., Galante-Oliveira, S., Barroso, C.M., Kohler, H.-P.E., Giger, W. Occurrence and sources of selected phenolic endocrine disruptors in Ria de Aveiro, Portugal. *Environmental Science and Pollution Research*, 17 (4), pp. 834-843, 2010.
- Joss, A., Baenninger, C., Foa, P., Koepke, S., Krauss, M., McArdell, C.S., Rottermann, K., Wei, Y., Zapata, A., Siegrist, H. Water reuse: >90% water yield in MBR/RO through concentrate recycling and CO<sub>2</sub> addition as scaling control. *Water Research*, 45, 6141-6151, 2011.
- Joss, A., Zabczynski, S., Göbel, A., Hoffmann, B., Löffler, D., McArdell, C.S., Ternes, T.A., Thomsen, A., Siegrist, H. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Research*, 40, 1686-1696, 2006.
- Jung, Y.J., Kiso, Y., Adawiah binti Othman, R.A., Ikeda, A., Nishimura, K., Min, K.S., Kumano, A., Arijji, A. Rejection properties of aromatic pesticides with a hollow-fiber NF membrane. *Desalination*, 180, 63, 2005.
- Jungnickel, C., Stock, F., Brandsch, T., Ranke, J. Risk assessment of biocides in roof paint. *Environmental Science and Pollution Research*, 15:2, 58–65, 2008.
- Justo, A., González, O., Aceña, J., Pérez, S., Barceló, D., Sans, C., Esplugas, S. Pharmaceuticals and organic pollution mitigation in reclamation osmosis brines by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 268-274, 2013.
- Juvancz, Z., Barna, S., Gyarmathy, D., Konorót, F. Study of endocrine disrupting chemicals in environment. *Acta Polytechnica Hungarica*, 5, 49-58, 2008.
- Kang, J.H. Kondo, F. Katayama. Y. Human exposure to bisphenol A. *Toxicology*, 226, 79–89, 2006.
- Karakulski, K., Kozłowski, A., Morawski, A.W. Purification of oily wastewater by ultrafiltration. *Separations Technology*, 5, 197-205, 1995.
-

- Karnjanapiboonwong A, Suski JG, Shah AA, Cai Q, Morse AN, Anderson TA. Occurrence of PPCPs at a wastewater treatment plant and in soil and groundwater at a land application site. *Water Air and Soil Pollution*, 216:2, 57–73, 2011.
- Karthikeyan K.G., Meyer M.T. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA, *Science of the Total Environment*, 361, 196–207, 2006.
- Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale RM, Guwy AJ. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research*, 43:3, 63–80, 2009.
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Research*, 42, 3498-3518, 2008.
- Khardenavis, A. A.; Kapley, Atya; Purohit, H. J. Salicylic-Acid-Mediated Enhanced Biological Treatment of Wastewater. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 160 (3), 704–718, 2010.
- Kim JW, Jang HS, Kim JG, Ishibashi H, Hirano M, Nasu K, et al. Occurrence of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in surface water from Mankyung River, South Korea. *Journal of Health Science*, 55:2, 49–58, 2009
- Kim S.D., Cho J., Kim I.S., Vanderford B.J., S.A. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research*, 41, 1013–1021, 2007.
- Kimura, K., Amy, G., Drewes, J.E., Heberer, T., Kim, T.-U., Watanabe, Y. Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes. *Journal of Membrane Science*, 227, 113-121, 2003
- Kimura, K., Toshima, S., Amy, G., Watanabe, Y. Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes. *Journal of Membrane Science*, 245, 71-78, 2004.
- Klamerth, N., Malato, S., Agüera, A., Fernández-Alba, A. Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison. *Water Research*, 47, 833-840, 2013.
- Klamerth, N., Malato, S., Agüera, A., Fernández-Alba, A., Mailhot, G. Treatment of municipal wastewater treatment plant effluents with modified photo-fenton as a tertiary treatment for the degradation of micro pollutants and disinfection. *Environmental Science and Technology*, 46, 2885-2892, 2012.
- Klamerth, N., Malato, S., Maldonado, M.I., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R. Application of photo-fenton as a tertiary treatment of emerging contaminants in municipal wastewater. *Environmental Science and Technology*, 44, 1792-1798, 2010b.
- Klamerth, N., Malato, S., Maldonado, M.I., Agüera, A., Fernández-Alba, A. Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents. *Catalysis Today*, 161, 241-246, 2011.

- 
- Klamerth, N., Rizzo, L., Malato, S., Maldonado, M.I., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R. Degradation of fifteen emerging contaminants at  $\mu\text{g L}^{-1}$  initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. *Water Research*, 44, 545-554, 2010a.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International* 35, 402-417, 2009
- Kleywegt S, Pileggi V, Yang P, Hao C, Zhao X, Rocks C, et al. Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada—occurrence and treatment efficiency. *Science of the Total Environment*, 409:148, 1–8, 2011.
- Köck M, Farré M, Martínez E, Gajda-Schranz K, Ginebreda A, Navarro A, et al. Integrated ecotoxicological and chemical approach for the assessment of pesticide pollution in the Ebro River delta (Spain). *Journal of Hydrology*, 383, 73–82, 2010.
- Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T. Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environmental Science and Technology*, 36, 1241-1211, 2002.
- Kolpin DW, Skopec M, Meyer MT, Furlong ET, Zaugg SD. Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions. *Science of the Total Environment*, 328:1, 19–30, 2004.
- Komori, K., Suzuki, Y., Minamiyama, M., Harada, A. Occurrence of selected pharmaceuticals in river water in Japan and assessment of their environmental risk. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 4529-4536, 2013.
- Kosma, C.I., Lambropoulou, D.A., Albanis, T.A. Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*, 466-467, 421-438, 2014.
- Kosma, C.I., Lambropoulou, D.A., Albanis, T.A. Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. *Journal of Hazardous Materials*, 179, 804-817, 2010.
- Kosutic, K., Furac, L., Sipos, L., Kunst, B. Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration. *Separation and Purification Technology*, 42, 137, 2005.
- Kosutic, K., Kunst, B. Removal of organics from aqueous solutions by commercial RO and NF membranes of characterized porosities. *Desalination* 142, 247–256, 2002.
- Koutsouba V., Heberer T., Fuhrmann B., Schmidt-Baumler K., Tsipi D., Hiskia A. Determination of polar pharmaceuticals in sewage water of Greece by gas chromatography-mass spectrometry. *Chemosphere*, 51, 69-75, 2003.
- Kumar, P., Headley, J., Peru, K., Bailey, J., Dalai, A. Removal of dicyclohexyl acetic acid from aqueous solution using ultrasound, ozone and their combination (2014) *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous. Substances and Environmental Engineering*, 49, 1512-1519, 2014.
-

- Kümmerer, K. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources e a review. *Chemosphere* 45, 957-969, 2001.
- Kuster, M., Díaz-Cruz, S., Rosell, M., López de Alda, M., Barceló, D. Fate of selected pesticides, estrogens, progestogens and volatile organic compounds during artificial aquifer recharge using surface waters. *Chemosphere*, 79, 880-886, 2010.
- Kuster, M., López, J., de alda, M., Dolores Hernando, M., Petrovic, M., Martin-Alonso, J., Barceló, D. Analysis and Ocurrance of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river wáter and drinking water in the Llobregat river basin (Bacerlona, Spain). *Journal of Hidrology*, 358, 112-123. 2008.
- Laganà A., Bacaloni A., De Leva I., Faberi A., Fago G., Marino A. Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters, *Analytica Chimica Acta*, 501, 79–88, 2004.
- Lajeunesse, A., Gagnon, C., Sauve, S. Determination of basic antidepressants and their N-desmethyl metabolites in raw sewage and wastewater using solidphase extraction and liquid chromatography-tandem mass, *Analytical Chemistry*, 80, 5325 5333, 2008.
- Lapworth D, Baran N, StuartM,Ward R. Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence. *Environment and Pollution*, 163:287, 303, 2012.
- Lara-Martín, P.A., González-Mazo, E., Petrovic, M., Barceló, D., Brownawell, B.J. Occurrence, distribution and partitioning of nonionic surfactants and pharmaceuticals in the urbanized Long Island Sound Estuary (NY). *Marine Pollution Bulletin*, 85, 710-719, 2014.
- Leclercq M., Mathieu O., Gomez E., Casellas C., Fenet H., Hillaire-Buys D. Presence and fate of carbamazepine, oxcarbazepine, and seven of their metabolites at wastewater treatment plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 56, 408–415, 2009.
- Lee H.B., Peart T.E., Svoboda M.L. Determination off endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1094, 122-129, 2005.
- Lee, L.Y., Ng, H.Y., Ong, S.L., Hu, J.Y., Tao, G., Kekre, K., Viswanath, B., Lay, W., Seah, H. Ozone-biological activated carbon as a pretreatment process for reverse osmosis brine treatment and recovery. *Water Research*, 43, 3948-3955, 2009.
- Leland, J.K., Bard, A.J. Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxide polymorphs. *J. Phys. Chem.* 91, 5076-5083, 1987.
- Li, J., Mailhot, G., Wu, F., Deng, N. Photochemical efficiency of Fe(III)-EDDS complex: OH radical production and 17 $\beta$ -estradiol degradation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 212, 1-7, 2010.
- Li, J., Mailhot, G., Wu, F., Deng, N. Photochemical efficiency of Fe(III)-EDDS complex : \$OH radical production and 17bestradiol degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, 212, 1-7, 2010.

- 
- Li, X. Ying, G.G. Su, H.C. Yang, X.B. Wang. L. Simultaneous determination and assessment of 4-nonylphenol, bisphenol A and triclosan in tap water, bottled water and baby bottles. *Environment International*, 36, 557–562, 2010.
- Liang, C., Wang, Z., Bruell, C. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures, *Chemosphere*, 66, 106–113, 2007.
- Liang, C., Wang, Z.-S., Bruell, C.J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere*, 66, 106-113, 2007.
- Lien, G.W. Chen, C.Y. Wang. G.S. Comparison of electrospray ionization, atmospheric pressure chemical ionization and atmospheric pressure photoionization for determining estrogenic chemicals in water by liquid chromatography tandem mass spectrometry with chemical derivatizations. *Journal of Chromatography A*, 1216, 956–966, 2009.
- Liikanen, R., Miettinen, I., Laukkanen, R. Selection of NF membranes to improve quality of chemically treated surface water. *Water Research* 37, 864–872, 2003.
- Lin A.Y.C., Tsai Y.T. Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities. *Science of the Total Environment*, 407, 3793-3802, 2009.
- Lin AY-C, Tsai Y-T, Yu T-H, Wang X-H, Lin C-F. Occurrence and fate of pharmaceuticals and personal care products in Taiwan's aquatic environment. *Desalination Water and Treatment*, 32, 57–64, 2011.
- Lin, S.H., Lin, C.S. Reclamation of wastewater effluent from a chemical fiber plant. *Desalination*, 120, 185-195, 1998.
- Lin, X.H., Li, S.F.Y. Determination of organic pollutants in municipal reverse osmosis concentrate by electrospray ionization-quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry and photocatalytic degradation methods. *Desalination*, 344, 206-211, 2014a.
- Liu, F., Roddick, F.A., Fan, L. Impact of salinity and pH on the UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of reverse osmosis concentrate produced from municipal wastewater reclamation. *Water Research*, 46, 3229-3239, 2014b.
- Liu, K., Roddick, F.A., Fan, L., 2012. Impact of salinity and pH on the UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of reverse osmosis concentrate produced from municipal wastewater reclamation. *Water Research* 46, 3229-3239, 2012b.
- Liu, P., Zhang, H., Feng, Y., Yang, F., Zhang, J. Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 240, 211-220, 2014c.
- Liu, X., Ji, K., Choi, K. Endocrine disruption potentials of organophosphate flame retardants and related mechanisms in H295R and MVLN cell lines and in zebrafish, *Aquatic Toxicology*, 114-115, 173-181, 2012a.
- Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M., Gawlik, B.M. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Research*, 44, 4115-4126, 2010.
-

- López-Muñoz, M.J., Sotto, A., Arsuaga, J.M. Nanofiltration removal of pharmaceutically active compounds. *Desalination and Water Treatment*, 42, 138-143, 2012.
- López-Roldán, R., de Alda, M.L., Gros, M., Petrovic, M., Martín-Alonso, J., Barceló, D. Advanced monitoring of pharmaceuticals and estrogens in the Llobregat River basin (Spain) by liquid chromatography-triple quadrupole-tandem mass spectrometry in combination with ultra-performance liquid chromatography-time of flight-mass spectrometry. *Chemosphere*, 80, 1337-1344, 2010.
- López-Serna, R., Postigo, C., Blanco, J., Pérez, S., Ginebreda, A., de Alda, M.L., Petrović, M., Munné, A., Barceló, D. Assessing the effects of tertiary treated wastewater reuse on the presence emerging contaminants in a Mediterranean river (Llobregat, NE Spain). *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 1000-1012, 2012.
- Lu, J., Fan, L., Roddick, F.A. Potential of BAC combined with UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for reducing organic matter from highly saline reverse osmosis concentrate produced from municipal wastewater reclamation. *Chemosphere*, 93, 683-688, 2013.
- Luna-Acosta, A., Renault, T., Thomas-Guyon, H., Faury, N., Saulnier, D., Budzinski, H., Le Menach, K., Pardon, P., Fruitier-Arnaudin, I., Bustamante, P. Detection of early effects of a single herbicide (diuron) and a mix of herbicides and pharmaceuticals (diuron, isoproturon, ibuprofen) on immunological parameters of Pacific oyster (*Crassostrea gigas*) spat. *Chemosphere*, 87, 1335–1340, 2012.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the total Environment* 473-474, 619-641, 2014.
- Lütke Eversloh, C., Henning, N., Schulz, M., Ternes, T.A. Electrochemical treatment of iopromide under conditions of reverse osmosis concentrates - Elucidation of the degradation pathway. *Water Research*, 48, 237-246, 2014.
- Lydche, J.L., Nourizadeh-Lillabadi, R., Karlsson, C., Stavik, B., Berg, V., Skare, J.U., et al. Natural mixtures of POPs affected body weight gain and induced transcription of genes involved in weight regulation and insulin signaling. *Aquatic Toxicology*, 102, 197-204, 2011.
- Maeng SK, Ameda E, Sharma SK, Gruetzmacher G, Amy GL. Organic micropollutant removal from wastewater effluent-impacted drinking water sources during bank filtration and artificial recharge. *Water Research*, 44:400, 3–14, 2010.
- Mahlangu, T.O., Hoek, E.M.V., Mamba, B.B., Verliefde, A.R.D. Influence of organic, colloidal and combined fouling on NF rejection of NaCl and carbamazepine: Role of solute–foulant–membrane interactions and cake enhanced concentration polarization. *Journal of Membrane Science*, 471, 35-46, 2014.
- Majumder, S., Nath, B., Sarkar, S., Islam, M., Bundschuh, J., Chatterjee, D., Hidalgo, M. Application of natural citric acid sources and their role on arsenic removal from drinking water: A green chemistry approach. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 1167-1175, 2013.

- 
- Malato S., Blanco J., Richter C., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I. Solar Photocatalytic Mineralization of Commercial Pesticides: Oxamyl. *Solar Materials and Solar Cells*, 64, 1-14, 2000.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147, 1–59, 2009.
- Maldonado, M.I. Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante fotocátalisis solar. Tesis Doctoral. Universidad de Almería, 2000.
- Mänttari, M., Nyström, M. Critical flux in NF of high molar mass polysaccharides and effluents from the paper industry. *Journal of Membrane Science*, 170, 257-273, 2000.
- Marchese, S., Perret, D., Gentili, A., Curini, R., Pastori, F. Determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in surface water and wastewater by liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *Chromatographia*, 58, 263–269, 2003
- Martínez, F., López-Muñoz, M.J., Aguado, J., Melero, J.A., Arsuaga, J., Sotto, A., Molina, R., Segura, Y., Pariente, M.I., Revilla, A., Cerro, L., Carenas, G. Coupling membrane separation and photocatalytic oxidation processes for the degradation of pharmaceutical pollutants. *Water Research*, 47, 5647-5658, 2013.
- Martínez-Bueno, J., Agüera A., Gómez M.J., Hernando M.D., García-Reyes J.F., Fernández-Alba A.R. Application of Liquid Chromatography/quadrupole-linear Ion Trap Mass Spectrometry and Time of Flight Mass spectrometry to the determination of pharmaceuticals and related Contaminants in Wastewater, *Analytical Chemistry*, 79, 9372-9384, 2007
- Martínez-Bueno, M.J. Gomez, M.J. Herrera, S. Hernando, M.D. Agüera, A. Fernández-Alba. A.R. Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: two years pilot survey monitoring. *Environment and Pollution*, 164, 267–273, 2012.
- Martínez-Bueno, M.J., Agüera, A., Hernando, M.D., Gómez, M.J., Fernández-Alba, A.R. Evaluation of various liquid chromatography-quadrupole-linear ion trap-mass spectrometry operation modes applied to the analysis of organic pollutants in wastewaters. *Journal of Chromatography A*, 1216, 5995-6002, 2009
- Martínez-Bueno, M.J.M., Hernando, M.D., Herrera, S., Gómez, M.J., Fernández-Alba, A.R., Bustamante, I., García-Calvo, E. Pilot survey of chemical contaminants from industrial and human activities in river waters of Spain. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 90, 321-343, 2010.
- Mathiessen, P. Is Endocrine disruption a significant Ecological issue?. *Ecotoxicology*, 9, 21, 2000.
- Matsuura, T., Souriraja, S. Physiochemical criteria for reverse osmosis separation of alcohols, phenols, and monocarboxylic acids in aqueous solutions using porous cellulose acetate membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 15, 5–27, 1971.
- Mehrjouei, M., Müller, S., Möller, D. Catalytic and photocatalytic ozonation of tert-butyl alcohol in water by means of falling film reactor: Kinetic and cost-effectiveness study, *Chemical Engineering Journal*, 248, 184-190, 2014
-

- Meng, F., Chae, S.-R., Drews, A., Kraume, M., Shin, H.-S., Yang, F. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Research*, 43, 1489-1512, 2009.
- Metsarinne, S., Tuhkanen, T., Aksela, R. Photodegradation of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and ethylenediamine disuccinic acid (EDDS) within natural UV radiation range. *Chemosphere* 45, 949-955, 2001.
- Michael, E. Hapeshi, C. Michael, D. Fatta-Kassinos, Solar Fenton and TiO<sub>2</sub> catalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluents: evaluation of operational and kinetic parameters. *Water Research* 44, 5450–5462, 2010.
- Miege, C., Choubert, J.M., Ribeiro, L., Eusebe, M., Coquery, M. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – conception of a database and first results. *Environment and Pollution*, 157, 1721–1726, 2009.
- Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Ruiz Aguirre, A., Sánchez Pérez, J.A., Malato, S. Removal of pharmaceuticals at µg/L by combined nanofiltration and mild solar photo-Fenton. *Chemical Engineering Journal*, 239, 68-74, 2014a.
- Moldovan Z. Occurrence of pharmaceuticals and personal care products as micropollutants in rivers from Romania. *Chemosphere*, 64, 1808-1817, 2006.
- Moncayo-Lasso, A., Pulgarin, C., Benítez, N. Degradation of DBPs' precursors in river water before and after slow sand filtration by photo-Fenton process at pH 5 in a solar CPC reactor. *Water Research*, 42, 4125-4132, 2008.
- Montes, R., Rodríguez, I., Rubí, E., Cela, R. Dispersive liquid-liquid microextraction applied to the simultaneous derivatization and concentration of triclosan and methyltriclosan in water samples. *Journal of Chromatography A*, 1216, 205-210, 2009.
- Mulder, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. London. Kluwer Academic Publishers. 2000.
- Müller B, Scheytt T, Asbrand M, de Casas AM. Pharmaceuticals as indicators of sewage-influenced groundwater. *Hydrogeology Journal*, 20:11, 17–29, 2012.
- Muller, M., Rabenoelina, F., Balaguer, P., Patureau, D., Lemenach, K., Budzinski, H., Barceló, D., López De Alda, M., Kuster, M., Delgenès, J.-P., Hernandez-Raquet, G. Chemical and biological analysis of endocrine-disrupting hormones and estrogenic activity in an advanced sewage treatment plant. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27, 1649-1658, 2008.
- Muñoz M., Alonso J., Bartolí J., Valiente M. Automated spectrophotometric determination of titanium(IV) in water and brines by flow injection based on its reaction with hydrogen peroxide, *Analyst*, 115, 315-318, 1990.
- Musson, S. E., Campo, P., Tolaymat, T., Suidan, M., Townsend, T.G. (2010) Assessment of the Anaerobic Degradation of Six Active Pharmaceutical Ingredients. *Sci. Total Environ.*, 408, 2068–2074, 2010.
- Muthukumar, M., Selvakumar, N. Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation, *Dyes Pigment* 62, 221-228, 2004.

- 
- Nakada N, Shinohara H, Murata A, Kiri K, Managaki S, Sato N, et al. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Research*, 41:43, 73–82, 2007.
- Narbaitz, R.M., Rana, D., Dang, H.T., Morrissette, J., Matsuura, T., Jasim, S.Y., Tabe, S., Yang, P. Pharmaceutical and personal care products removal from drinking water by modified cellulose acetate membrane: Field testing. *Chemical Engineering Journal*, 225, pp. 848-856, 2013.
- Nghiem, L.D., Coleman, P.J., Espendiller, C. Mechanisms underlying the effects of membrane fouling on the nanofiltration of trace organic contaminants. *Desalination*, 250, 682-687, 2010.
- Nghiem, L.D., Hawkes, S. Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): mechanisms and role of membrane pore size. *Separation and Purification Technology*, 57, 182, 2007.
- Nghiem, L.D., Schäfer, A.I., Elimelech, M. Pharmaceutical retention mechanisms by nanofiltration membranes. *Environmental Science and Technology*, 39, 7698-7705, 2005.
- Nghiem, L.D., Schäfer, A.I., Elimelech, M. Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: measurement, modeling, and mechanisms. *Environmental Science and Technology*, 38, 1888, 2004.
- Nghiem, L.D., Schäfer, A.I., Elimelech, M. Role of electrostatic interactions in the retention of pharmaceutically active contaminants by a loose nanofiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, 286, 52, 2006.
- Nielson, C.E. Recycling of wastewaters from textile dyeing using crossflow membrane filtration. *Filtration and Separation*, 31, 2, 1994.
- Nilsson, M., Lipnizki, F., Trägårdh, G., Östergren, K. Performance, energy and cost evaluation of a nanofiltration plant operated at elevated temperatures. *Separation and Purification Technology*, 60, 36-45, 2008.
- Nollet, JA. Investigations on the Causes for the Ebullition of Liquids. Paris. *Histoire de l'Academie Royale des Sciences*, 57-104, 1752.
- Norpoth, K., Nehrkorn, A., Kirchner, M., Holsen, H., Teipel, H. Studies on the problem of solubility and stability of steroid ovulation inhibitors in water, waste water and activated sludge. *Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektionskrankheiten und Hygiene. Erste Abteilung Originale. Reihe B: Hygiene, präventive Medizin*, 156, 500-511, 1973.
- OCDE (Test Guideline 202) - <http://www.oecd-ilibrary.org/docserver/download/9720201e.pdf?expires=1413972060&id=id&accname=guest&checksum=223E8960FC71F24A3444D0996851130A>
- OCDE (Test Guideline 201) - <http://www.oecd-ilibrary.org/docserver/download/9720101e.pdf?expires=1413972137&id=id&accname=guest&checksum=3BF69BF43FCB04E1BE3369561AD32097>
-

- Okubo, T., Yokoyama, Y., Kano, K., Kano, I. ER-dependent estrogenic activity of parabens assessed by proliferation of human breast cancer MCF-7 cells and expression of ER $\alpha$  and PR. *Food and Chemical Toxicology*, 39 (12), pp. 1225-1232, 2001.
- Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A. Combinación of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination- A review. *Science of the Total Environment*. 409, 4141-4166, 2011.
- Orellana-García, F., Álvarez, M.A., López-Ramón, V., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Mota, A.J. Photodegradation of herbicides with different chemical natures in aqueous solution by ultraviolet radiation. Effects of operational variables and solution chemistry. *Chemical Engineering Journal*, 255, 307-315, 2014.
- Osenbrück, K., Gläser, H.-R., Knöller, K., Weise, S.M., Möder, M., Wennrich, R., Schirmer, M., Reinstorf, F., Busch, W., Strauch, G. Sources and transport of selected organic micropollutants in urban groundwater underlying the city of Halle (Saale), Germany. *Water Research*, 41, 3259-3270, 2007.
- Otaki, M., Yano, K., Ohgaki, S. Virus removal in a membrane separation process. *Water Science and Technology*, 37, 107-116, 1998.
- Ozaki, H., Li, H. Rejection of organic compounds by ultralow pressure reverse osmosis membrane. *Water Research*, 36, 23–30, 2002.
- Pailler J.-Y., Pfister K.L., Hoffmann L., Guignard C. Solid phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones in surface water and wastewater in Luxembourg, *Science of the Total Environment*, 407, 4736–4743, 2009
- Pal, A., Gin, K.Y.H., Lin, A.Y.C., Reinhard, M. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of the Total Environment*, 408:606, 2–9, 2010.
- Palecek, S.P., Zydney, A.L. Intermolecular electrostatic interactions and their effect on flux and protein deposition during protein filtration. *Biotechnology Progress*, 10, 207-213, 1994.
- Paterson, G, Metcalfe, C.D. Uptake and Depuration of the Anti-depressant Fluoxetine by the Japanese Medaka (*Oryzias latipes*). *Chemosphere*, 74, 125, 2008.
- Pelayo, S., López-Roldán, R., González, S., Casado, M., Raldúa, D., Cortina, J.L., Piña, B. A zebrafish scale assay to monitor dioxin-like activity in surface water samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401 (6), pp. 1861-1869, 2011.
- Pena A., Chmielova D., Lino C.M., Solich P. Determination of fluorquinolone antibiotics in surface waters from Mondego River by high performance liquid chromatography using amonolithic column, *Journal of Separation Science*, 30, 2924–2928, 2007.
- Peng X, Yu Y, Tang C, Tan J, Huang Q, Wang Z. Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China. *Science of the Total Environment*, 397:1, 58–66, 2008
- Pérez, G., Fernández-Alba, A.R., Urtiaga, A.M., Ortiz, I. Electro-oxidation of reverse osmosis concentrates generated in tertiary water treatment. *Water Research*, 44, 2763-2772, 2010.

- 
- Pérez-González, A., Urtiaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I. State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates. *Water Research*, 46, 267-283, 2012.
- Pérez-Moya, M. Graells, G. Castells, J. Amigó, E. Ortega, G. Buhigas, L.M. Pérez, H.D. Mansilla, Characterization of the degradation performance of the sulfamethazine antibiotic by photo-Fenton process, *Water Research* 44, 2533–2540, 2010.
- Perret, D., Gentili A., Marchese S., Greco A., Curini R. Sulphonamide residues in Italian surface and drinking waters: a small scale reconnaissance. *Chromatographia*, 63, 225-232, 2006.
- Petrovic, M., Barceló, D. Liquid chromatography-mass spectrometry in the analysis of emerging contaminants. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385, 422-424, 2006.
- Petrovic, M., De Alda, M.J.L., Diaz-Cruz, S., Postigo, C., Radjenovic, J., Gros, M., Barcelo, D. Fate and removal of pharmaceuticals and illicit drugs in conventional and membrane bioreactor wastewater treatment plants and by riverbank filtration. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 367, 3979-4003, 2009.
- Petrovic, M., Eljarrat, E., López de Alba, M.J., Barceló, D. Endocrine Disrupting Compounds and Other Emerging Contaminants in the Environmet: A survey on New Monitoring Strategies and Occurrence Data. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378, 549, 2004.
- Pietrogrande M.C., and Basaglia G. GC-MS analytical methods for the determination of personal-care products in water matrices. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 26, 1086-1094, 2007.
- Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 1-84, 2006.
- Pleiter, M.G., Gonzalo, S., Palomares, I.R., Leganés, F., Rosal, R., Boltes, K., Marco, E., Piñas, F.F. Toxicity of five antibiotics and their mixtures towards photosynthetic aquatic organisms: implications for environmental risk assessment. *Water Reserach.*, 47, 2050–2064, 2013.
- Postigo C, López de Alda, MJ, Barceló D, Ginebreda A, Garrido T, Fraile J. Analysis and occurrence of selected medium to highly polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE Spain): an approach based on on-line solid phase extraction–liquid chromatography–electrospray– tandem mass spectrometry detection. *Journal of Hydrology*, 383, 83–92, 2010.
- Pouet, M.-F., Grasmick, A., Homer, F., Nauleau, F., Cornier, J.C. Tertiary treatment of urban wastewater by cross flow microfiltration. *Water Science and Technology*, 30, 133-139, 1994.
- Prieto-Rodríguez, L., Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Fernández Ibáñez, P., Agüera, A., Blanco, J., Malato, S. Optimization of mild solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis as a tertiary treatment for municipal wastewater treatment plant effluents. *Applied Catalysis B: Environmental*, 128, 119-125, 2012.
-

- Prieto-Rodríguez, L., Oller, I., Klamerth, N. et al. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, 47, 1521–1528, 2013.
- Prieto-Rodríguez, L., Spasiano, D., Oller, I., Fernández-Calderero, I., Agüera, A., Malato, S. Solar photo-Fenton optimization for the treatment of MWTP effluents containing emerging contaminants. *Catalysis Today*, 209, 188-194, 2013.
- Pulgarín, C., Kiwi, J., Iron oxide-mediated degradation, photodegradation, and biodegradation of aminophenols. *Langmuir* 11, 519-526, 1995.
- Radjenovic, J., Bagastyo, A., Rozendal, R.A., Mu, Y., Keller, J., Rabaey, K. Electrochemical oxidation of trace organic contaminants in reverse osmosis concentrate using RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>-coated titanium anodes. *Water Research*, 45, 1579-1586, 2011.
- Radjenović, J., Matošić, M., Mijatović, I., Petrović, M., Barceló, D. Membrane bioreactor (MBR) as an advanced wastewater treatment technology. *Handbook of Environmental Chemistry, Volume 5: Water Pollution*, 5, 37-101, 2008.
- Radjenović, J., Sirtori, C., Petrović, M., Barceló, D., Malato, S. Solar photocatalytic degradation of persistent pharmaceuticals at pilot-scale: Kinetics and characterization of major intermediate products. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89, 255-264, 2009.
- Rahmani, H., Gholami, M., Mahvi, A.H., Alimohammadi, M., Azarian, G., Esrafil, A., Rahmani, K., Farzadkia, M. Tinidazole removal from aqueous solution by sonolysis in the presence of hydrogen peroxide. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 92, 341-346, 2014.
- Regnery J., Püttmann W. Occurrence and fate of Organophosphorus flame retardants and plasticizers in urban and remote waters in Germany. *Water Research*, 44, 4097-4104, 2010.
- Reinstorf F, Strauch G, Schirmer K, Gläser H-R, Möder M, Wennrich R, et al. Mass fluxes and spatial trends of xenobiotics in the waters of the city of Halle, Germany. *Environment and Pollution*, 152:4, 52–60, 2008.
- Ribo, J.M., Rogers, F. Toxicity of Mixtures of Aquatic Contaminants using the Luminiscence Bacteria Bioassay. *Toxicity Assessment: An International Journal*, 5, 135-152, 1990.
- Richardson, M.L., Bowron, J.M. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 37, 1-12, 1985.
- Roberts P.H., Thomas K.V. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Science of the Total Environment*, 356, 143–153, 2006.
- Robles-Molina, J., Gilbert-López, B., García-Reyes, J.F., Molina-Díaz, A. Determination of organic pollutants in sewage treatment plant effluents by gas chromatography high-resolution mass spectrometry. *Talanta*, 82, 1318-1324, 2010.
- Rodil, R., Quintana, J.B., Concha-Graña, E., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodríguez, D. Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain). *Chemosphere*, 86, 1040-1049, 2012.

- 
- Rodríguez, E.M., Fernández, G., Alvarez, P.M., and Beltrán, F.J. (2012) TiO<sub>2</sub> and Fe(III) photocatalytic ozonation processes of a mixture of emergent contaminants in water. *Water Research*, 46, 152–166, 2012.
- Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J.A., Petre, A., García-Calvo, E., Gómez, M. J., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R., Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation, *Water Research*, 44, 578-588, 2010.
- Roshani, B., McMaster, I., Rezaei, E., Soltan, J. Catalytic ozonation of benzotriazole over alumina supported transition metal oxide catalysts in water. *Separation and Purification Technology*, 135, 158-164, 2014.
- S.A., Trenholm R.A., E.M., Bruce G.M., Pleus R.C., Hemming J.D.C. *Toxicological Relevance of EDCs and Pharmaceuticals in Drinking Water*, IWA Publishing, Denver, CO, 2008.
- Sacher F, Ehmann M, Gabriel S, Graf C, Brauch H-J. Pharmaceutical residues in the river Rhine—results of a one-decade monitoring programme. *Journal Environmental Monitoring*, 10:6, 64–70, 2008.
- Sacher F., Lange F.T., Brauch H.J., Blankenhorn I. Pharmaceuticals in groundwaters. Analytical methods and results of a monitoring programm in Baden-Württemberg, Germany. *Journal of Chromatography A*, 938, 199-210, 2001.
- Sadmani, A., Andrews, R., Bagley, D.M. Nanofiltration of pharmaceutically active and endocrine disrupting compounds as a function of compound interactions with DOM fractions and cations in natural water. *Separation and Purification technology*, 122, 462-471, 2014.
- Sadmani, A.H.M.A., Andrews, R.C., Bagley, D.M. Nanofiltration of pharmaceutically active and endocrine disrupting compounds as a function of compound interactions with DOM fractions and cations in natural water. *Separation and Purification Technology*, 122, 462-471, 2014.
- Sahar, E., Ernst, M., Godehardt, M., Hein, A., Herr, J., Kazner, C., Melin, T., Cikurel, H., Aharoni, A., Messalem, R., Brenner, A., Jekel, M. Comparison of two treatments for the removal of selected organic micropollutants and bulk organic matter: Conventional activated sludge followed by ultrafiltration versus membrane bioreactor. *Water Science and Technology*, 63, 733-740, 2011.
- Sanches, S., Penetra, A., Rodrigues, A., Cardoso, V.V., Ferreira, E., Benoliel, M.J., Barreto Crespo, M.T., Crespo, J.G., Pereira, V.J. Removal of pesticides from water combining low pressure UV photolysis with nanofiltration. *Separation and Purification Technology*, 115, 73-82, 2013.
- Santhi, V.A. Sakai, N. Ahmad, E.D. Mustafa. A.M. Occurrence of bisphenol A in surface water, drinking water and plasma from Malaysia with exposure assessment from consumption of drinking water. *Science of the Total Environment*, 427, 332–338, 2012.
- Santos, A., Ma, W., Judd, S.J. Membrane bioreactors: Two decades of research and implementation. *Desalination*, 273, 148-154, 2011.
-

- Santos, L. Aparicio, I. Callejón, M. Alonso. E. Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain). *Journal of Hazardous Material*, 164, 1509–1516, 2009.
- Sarkar, S., Ali, S., Rehmann, L., Nakhla, G., Ray, M.B. Degradation of estrone in water and wastewater by various advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 278, 16-24, 2014.
- Sato, N., Xie, R., Yoneda, T., Xing, Y., Noro, A., Robinson, K., Villalobos, R. Water Quality Improvement by Combined UF, RO, and Ozone/Hydrogen Peroxide System (HiPOx) in the Water Reclamation Process, *Ozone: Science and Engineering*, 36, 153-165, 2014.
- Sato, T., Imaizumi, M., Kato, O., Taniguchi, Y. RO Applications in wastewater reclamation for re-use. *Desalination*, 23, 65-76, 1966.
- Schäfer, A.I., Akanyeti, I., Semião, A.J.C. Micropollutant sorption to membrane polymers: A review of mechanisms for estrogens. *Advances in Colloid and Interface Science*, 164, 100-117, 2011
- Schoknecht, U., Gruycheva, J., Mathies, H., Bergmann, H., Burkhardt, M.. Leaching of biocides used in facade coatings under laboratory test conditions. *Environment Science and Technology*, 43, 1–8, 2009.
- Schowaneck, D., Feijtel, T.C.J., Perkins, C.M., Hartman, F.A., Federle, T.W., Larson, R.J. Biodegradation of [S,S], [R,R] and mixed stereoisomers of ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS), a transition metal chelator. *Chemosphere*, 34, 2375-2391, 1997.
- Schrader, G.A., Zwijnenburg, A., Wessling, M. The effect of WWTP effluent zeta-potential on direct nanofiltration performance. *Journal of Membrane Science*, 266, 80-93, 2005.
- Schultz, M.M., Painter, M.M., Bartell, S.E., Logue, A., Furlong, E.T., Werner, S.L., Schoenfuss, H.L. Selective uptake and biological consequences of environmentally relevant antidepressant pharmaceutical exposures on male fathead minnows. *Aquatic Toxicology*, 104, 38–47, 2011.
- Seifrtová M., Pena A., Lino C.M., Solich P. Determination of Fluoroquinolones antibiotics in hospital and municipal wastewaters in Coimbra by liquid chromatography with a monolithic column and fluorescence detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391, 799–805, 2008.
- Senta, I., Mato, M., Jakopovic, H.K. Terzic, K., Curko, J., Mijatovic, I., Ahel, M. Removal of antimicrobials using advanced wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 319-328, 2011.
- Shah AD, Huang C-H, Kim J-H. Mechanisms of antibiotic removal by nanofiltration membranes: model development and application. *Journal of Membrane Science*, 389:2, 34–44, 2012.
- Shore, L.S., Shemesh, M., Naturally produced steroid hormones and their release into the environment. *Pure and Applied Chemistry*, 75, 1859-1871, 2003.
- Siegrist, H., Joss, A. Review on the fate of organic micropollutants in wastewater treatment and water reuse with membranes. *Water Science and Technology*, 66, 1369-1376, 2012.

- 
- Silva, L.J.G., Santos, L.H.M.L.M., Lino, C.M., Araújo, A.N., Montenegro, M.C.B.S.M., Meisel, L., Pena, A. Antibiotics as environmental contaminants: Risks and European overview. *Hazardous Materials: Types, Risks and Control*, 53-114, 2011.
- Silva, M.R.A., Trovó, A.G., Nogueira, R.F.P. Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 191, 187-192, 2007.
- Sim, W.J., Lee, J.W., Lee, E.S., Shin, S.K., Hwang, S.R., Oh, J.E. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures. *Chemosphere*, 82, 179–186, 2011.
- Sim, W.-J., Lee, J.-W., Oh, J.-E. Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea. *Environmental Pollution*, 158, 1938-1947, 2010.
- Simonich, S.L. Federle, T.W. Eckhoff, W.S. Rottiers, A. Webb, S. Sabaliunas, D. de Wolf. W. Removal of fragrance materials during U.S. and european wastewater treatment. *Environment Science and Technology*, 36, 2839–2847, 2002.
- Singer, H., Jaus, S., Hanke, I., Lück, A., Hollender, J., Alder, A.C. Determination of biocides and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their behaviour in wastewater and surface water. *Environment and Pollution*, 158:30, 54–64, 2010.
- Sirtori, C., Zapata, A., Gernjak, W., Malato, S., Agüera, A. Photolysis of flumequine: Identification of the major phototransformation products and toxicity measures. *Chemosphere*, 88, 627-634, 2012.
- Soares, A., Murto, M., Guieysse, B., Mattiasson, B. Biodegradation of nonylphenol in a continuous bioreactor at low temperatures and effects on the microbial population. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 69, 597-606, 2006.
- Song, L., Elimelech, M. Particle Deposition onto a Permeable Surface in Laminar Flow. *Journal of Colloid And Interface Science*, 173, 165-180, 1995.
- Sørmo, E.G., Jüssi, I., Jüssi, M., Braathen, M., Skaare, J.U., Jenssen, B.M. Thyroid hormone status in gray seal (*Halichoerus grypus*) pups from the Baltic Sea and the Atlantic Ocean in relation to organochlorine pollutants. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24, 610-616, 2005
- Sotelo, J.L., Beltrán, F.J., González, M., Dominguez, J. Effect of high salt concentration on ozone decomposition in water, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 24, 823-842, 1989.
- Souza, B.M., Dezotti, M.W.C., Boaventura, R.A.R., Vilar, V.J.P. Intensification of a solar photo-Fenton reaction at near neutral pH with ferrioxalate complexes: A case study on diclofenac removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 256, 448-457, 2014.
- Spongberg, A.L., Witter, J.D., Acuña, J., Vargas, J., Murillo, M., Umaña, G., Gómez, E., Perez, G. Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters. *Water Research*, 45, 6709-6717, 2011.
-

- Stackelberg, P.E., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Henderson, A.K., Reissman, D.B. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic waste-water contaminants in a conventional drinking-water treatment plant. *Science of the Total Environment*, 329, 99–113, 2004.
- Staelin, J., Hoigne, J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environmental Science and Technology*, 19, 1206–1213, 1985.
- Stasicka, Transition metal complexes as solar photocatalysts in the environment: a short review of recent development, in: R. van Eldik, G. Stochel (Eds.), *Advances in Inorganic Chemistry*, 63, 291–343, 2011.
- Stasinakis AS, Mermigka S, Samaras VG, Farmaki E, Thomaidis NS. Occurrence of endocrine disruptors and selected pharmaceuticals in Aisonas River (Greece) and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environment Science and Pollution Research*, 19:15, 74–83, 2012.
- Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S. Arvaniti, O.S., Asimakopoulos, A.G., Samaras, V.G., Ajibola, A., Mamais, D., Lekkas, T.D. Contribution of primary and secondary treatment on the removal of benzothiazoles, benzotriazoles, endocrine disruptors, pharmaceuticals and perfluorinated compounds in a sewage treatment plant, *Science of The Total Environment*, 463–464, 1067-1075, 2013.
- Stepien D, Regnery J, Merz C, Püttmann W. Behavior of organophosphates and hydrophilic ethers during bank filtration and their potential application as organic tracers. A field study from the Oderbruch, Germany. *Science of the Total Environment*, 458:15, 0–9, 2013.
- Subramani, A., Jacangelo, J.G. Treatment technologies for reverse osmosis concentrate volume minimization: A review. *Separation and Purification Technology*, 122, 472-489, 2014.
- Sui Q., Huang J., Deng S., Yu G., Fan Q. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEFT in wastewater treatment plants of Beijing, China. *Water Research*, 44, 417-426, 2010.
- Sun, L., Zha, J., Wang, Z. Effects of binary mixtures of estrogen and antiestrogens on Japanese medaka (*Oryzias latipes*). *Aquatic Toxicology*, 93, 83–89, 2009.
- Sun, Q, Lv, M., Hu, A., Yang, X., Yu, C-Y. Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant in Xiamen, China. *Journal of Hazardous Materials*, 277, 69-75, 2014.
- Suty, H., De Traversay, C., Cost, M. Applications of Advanced Oxidation Processes: Present and Future. *Water Science and Technology*, 49, 227-233, 2004.
- Sychev, A.Y., Isaak, V.G. Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and of the oxidation of organic substrates. *Russian Chemical Reviews*, 64, 1105-1129, 1995.
- Tabak, R.L. Brunch. Steroid hormones as water pollutants I. Metabolism of natural and synthetic ovulation inhibiting hormones by micro-organisms of activated sludge and primary settled sludge. *Develop. Ind. Microbiol.*, 11, 367–376, 1970.

- 
- Tambosi, J.L., de Sena, R.F., Favier, M., Gebhardt, W., José, H.J., Schröder, H.F., de Fatima Peralta Muniz Moreira, R. Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes. *Desalination*, 261, 148-156, 2010.
- Tan, C., Gao, N., Zhou, S., Xiao, Y., Zhuang, Z. Kinetic study of acetaminophen degradation by UV-based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 253, 229-236, 2014.
- Tandy, S., Ammann, A., Schulin, R., Nowack, B. Biodegradation and speciation of residual SS-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) in soil solution left after soil washing. *Environmental Pollution*, 142, 191-199, 2006.
- Tang, C.Y., Chong, T.H., Fane, A.G. Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 164, 126-143, 2011.
- Tang, C.Y., Fu, Q.S., Criddle, C.S., Leckie, J.O. Effect of flux (transmembrane pressure) and membrane properties on fouling and rejection of reverse osmosis and nanofiltration membranes treating perfluorooctane sulfonate containing wastewater. *Environmental Science and Technology*, 41, 2008-2014, 2007.
- Tang, C.Y., Fu, Q.S., Robertson, A.P., Criddle, C.S., Leckie, J.O. Use of reverse osmosis membranes to remove perfluorooctane sulfonate (PFOS) from semiconductor wastewater. *Environmental Science and Technology*, 40, 7343-7349, 2006.
- Tang, C.Y., Kwon, Y.-N., Leckie, J.O. Fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes by humic acid-Effects of solution composition and hydrodynamic conditions. *Journal of Membrane Science*, 290, 86-94, 2007a.
- Tarleton, E.S., Wakeman, R.J. Understanding flux decline in crossflow microfiltration. Part I. Effects of particle and pore size *Chemical Engineering Research and Design*, 71a, 399, 1993.
- Taxe-Wuersch A., De Alencastro L.F., Grandjean D., Tarradellas J. Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment. *Water Research*, 39, 1761-1772, 2005.
- Tay, K.S., Madehi, N. Ozonation of acebutolol in aqueous solution: Ozonation by-products and degradation pathway. *Separation and Purification Technology*, 135, 48-63, 2014.
- Taylor, J.S., Jacobs, E.P. Reverse osmosis and nanofiltration. In: Mallevalle, J., Odendaal, P.E., Wiesner, M.R., editors. *Water treatment membrane processes*. New York, NY: McGraw-Hill, 4, 1-20, 1996.
- Teijon G, Candela L, Tamoh K, Molina-Díaz A, Fernández-Alba AR. Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Science of the Total Environment*, 408:35, 84-95, 2010.
- Teng, C., Goodwin, B., Shockley, K., Xia, M., Huang, R., Norris, J., Merrick, B.A., Jetten, A.M., Austin, C.P., Tice, R.R. Bisphenol A affects androgen receptor function via multiple mechanisms. *Chemico-Biological Interactions*, 203, 556-564, 2013.
-

- Terasaki, M., Kamata, R., Shiraishi, F., Makino, M. Evaluation of estrogenic activity of parabens and their chlorinated derivatives by using the yeast two-hybrid assay and the enzyme-linked immunosorbent assay. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28, 204-208, 2009.
- Ternes, T. Pharmaceuticals and metabolites as contaminants of the aquatic environment. *ACS Symposium Series*, 791, 39-54, 2001.
- Thokchom, B., Kim, K., Park, J., Khim, J. Ultrasonically enhanced electrochemical oxidation of ibuprofen. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 429-436, 2015.
- Trovó, A.G., Nogueira, R.F.P. Diclofenac abatement using modified solar photo-Fenton process with ammonium iron(III) citrate. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22, 1033-1039, 2011.
- Turan, M. Influence of filtration conditions on the performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes in dairy wastewater treatment. *Desalination*, 170, 83-90, 2004.
- Umar, M., Roddick, F., Fan, L. Assessing the potential of a UV-based AOP for treating high-salinity municipal wastewater reverse osmosis concentrate. *Water Science and Technology*, 68, 1994-1999, 2013b.
- Umar, M., Roddick, F., Fan, L. Effect of coagulation on treatment of municipal wastewater reverse osmosis concentrate by UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Hazardous Materials*, 266, 10-18, 2014.
- Umar, M., Roddick, F., Fan, L., Aziz, H.A. Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater – A review. *Chemosphere* 90, 2197-2207, 2013a.
- Umar, M., Roddick, F.A., Fan, L., Autin, O., Jefferson, B. Treatment of municipal wastewater reverse osmosis concentrate using UVC-LED/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with and without coagulation pre-treatment. *Chemical Engineering Journal*, 260, pp. 649-656, 2015.
- Unceta N., Sampedro M.C., AbuBakar N.K., Gómez-Caballero A., Goicolea M.A., Barrio R.J. Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in wastewater by dual solid-phase microextraction coupled to liquid chromatography electrospray ionization ion trap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1217, 3392-3399, 2010.
- UNEP, 2011a, Decoupling natural resource use and environmental impacts from economic growth — A Report of the Working Group on Decoupling to the International Resource Panel, United Nations Environment Programme, Nairobi.
- Urase, T., Yamamoto, K., Ohgaki, S. Effect of pore size distribution of ultrafiltration membranes on virus rejection in crossflow conditions. *Water Science and Technology*, 30, 199-208, 1994.
- Urtiaga, A.M., Pérez, G., Ibáñez, R., Ortiz, I. Removal of pharmaceuticals from a WWTP secondary effluent by ultrafiltration/reverse osmosis followed by electrochemical oxidation of the RO concentrate. *Desalination*, 331, pp. 26-34, 2013.
- Van der Bruggen, B. and Geens, J. (2008) Nanofiltration, in *Advanced Membrane Technology and Applications* (eds N. N. Li, A. G. Fane, W. S. W. Ho and T. Matsuura), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. doi: 10.1002/9780470276280.ch11.

- 
- Van Der Bruggen, B., Vandecasteele, C. Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: Overview of possible applications in the drinking water industry. *Environmental Pollution*, 122, 435-445, 2003
- Van Hege, K., Verhaege, M., Verstraete, W. Electro-oxidative abatement of low-salinity reverse osmosis membrane concentrates. *Water Research*, 38, 1550-1558, 2004.
- Van Hege, K., Verhaege, M., Verstraete, W. Indirect electrochemical oxidation of reverse osmosis membrane concentrates at boron-doped diamond electrodes, *Electrochemistry Communications*, 4, 296-300, 2002.
- Vasquez, M.I., Lambrianides, A., Schneider, M., Kümmerer, K., Fatta-Kassinos, D. Environmental side effects of pharmaceutical cocktails: What we know and what we should know. *Journal of Hazardous Materials*, 279, 169-189, 2014.
- Velo-Gala, I., López-Peñalver, J.J., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J. Comparative study of oxidative degradation of sodium diatrizoate in aqueous solution by  $H_2O_2/Fe^{2+}$ ,  $H_2O_2/Fe^{3+}$ , Fe (VI) and UV,  $H_2O_2/UV$ ,  $K_2S_2O_8/UV$ . *Chemical Engineering Journal*, 241, 504-512, 2014.
- Verenitch S.S., Lowe C.J., Mazumder A. Determination of acidic drugs and caffeine in municipal wastewaters and receiving waters by gas chromatography-ion trap tandem mass spectroscopy. *Journal of Chromatography A*, 1116, 193-203, 2006.
- Vergili, I. Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources. *Journal of Environmental Management*, 127, 177-187, 2013.
- Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., Barcelo, D. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: an overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*, 389, 416-428, 2010.
- Verliefde, A.R.D., Cornelissen, E.R., Heijman, S.G.J., Verberk, J.Q.J.C., Amy, G.L., Van der Bruggen, B., van Dijk, J.C. The role of electrostatic interactions on the rejection of organic solutes in aqueous solutions with nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 322, 52-66, 2008.
- Vidales, M.J.M.D., Barba, S., Sáez, C., Cañizares, P., Rodrigo, M.A. Coupling ultraviolet light and ultrasound irradiation with Conductive Diamond Electrochemical Oxidation for the removal of progesterone. *Electrochimica Acta*, 140, 27-32, 2014.
- Vieno N.M., Tuhkanen T., Kronberg L. Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectroscopy detection. *Journal of Chromatography A*, 1134, 101-111, 2006.
- Villegas-Guzman, P., Silva-Agredo, J., Giraldo-Aguirre, A.L., Flórez Acosta, O., Petrier, C., Torres-Palma, R.A. Enhancement and inhibition effects of water matrices during the sonochemical degradation of the antibiotic dicloxacillin. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 211-219, 2015.
- Von Gunten, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and products formation. *Water Research*, 37, 1443-1467, 2003.
-

- Vulliet E, Cren-Olivé C, Grenier-Loustalot M-F. Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. *Environmental Chemistry Letters*, 9:10, 3–14, 2011b.
- Vulliet E, Cren-Olivé C. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environ Pollut*, 159:29, 29–34, 2011a
- Walling C. Fenton reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, 8, 125 - 131, 1975
- Wang, C., Shi, H., Adams, C.D., Gamagedara, S., Stayton, I., Timmons, T., Ma, Y. Investigation of pharmaceuticals in Missouri natural and drinking water using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Water Research*, 45, 1818-1828, 2011.
- Wang, G., Ma, P., Zhang, Q., Lewis, J., Lacey, M., Furukawa, Y., O'Reilly, S.E., Meaux, S., McLachlan, J., Zhang, S. Endocrine disrupting chemicals in New Orleans surface waters and Mississippi Sound sediments. *Journal of Environmental Monitoring*, 14, 1353-1364, 2012.
- Wang, H., Zhang, L., Qi, F., Wang, X., Li, L., Feng, L. Removal performance and mechanism of Ibuprofen from water by catalytic ozonation using sludge-corn cob activated carbon as catalyst. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14, 7266-7271, 2014.
- Wang, L., Ying, G.-G., Chen, F., Zhang, L.-J., Zhao, J.-L., Lai, H.-J., Chen, Z.-F., Tao, R. Monitoring of selected estrogenic compounds and estrogenic activity in surface water and sediment of the Yellow River in China using combined chemical and biological tools. *Environmental Pollution*, 165, 241-249, 2012.
- Wang, X.-M., Waite, T.D. Role of gelling soluble and colloidal microbial products in membrane fouling. *Environmental Science and Technology*, 43, 9341-9347, 2009
- Wang, Y., et al. Occurrence of Endocrine-Disrupting compounds in Reclaimed Water from Tianjin, China. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383, 857, 2005.
- Wang, Y.-N., Tang, C.Y. Fouling of nanofiltration, reverse osmosis, and ultrafiltration membranes by protein mixtures: The role of inter-foulant-species interaction. *Environmental Science and Technology*, 45, 6373-6379, 2011.
- Watkinson A.J., Murby, E. J., Kolpin, D. W. Costanzo, S.D. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: from wastewater and drinking water. *Science of the total environment*, 407, 2711-2723, 2009.
- Wei, X., Wang, Z., Fan, F., Wang, J., Wang, S. Advanced treatment of a complex pharmaceutical wastewater by nanofiltration: Membrane foulant identification and cleaning, *Desalination*, 251, 167-175, 2010.
- Wells, M.L., Mayer, L.M., Donard, O.F.X., Sierra, M.M., Ackelson, G., The photolysis of colloidal iron in the oceans. *Nature*, 353, 248-250, 1991.
- Wesenberg-Lund, C. Von dem Abhängigkeitsverhältnis zwischen dem Planktonorganismen der Bau und den spezifischen Gewicht des Süßwassers. *Biol. Zentralb.*, 20: 606-619, 644-656, 1900.

- 
- Westerhoff P, Yoon Y, S, Wert E. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environmental Science and Technology*, 39:66, 49–63, 2005.
- Westerhoff, P., Moon, H., Minakata, D., Crittenden, J. Oxidation of organics in retentates from reverse osmosis wastewater reuse facilities. *Water Research*, 43, 3992-3998, 2009.
- Wu, C., Huang, X., Witter, J.D., Sponberg, A.L., Wang, K., Wang, D., Liu, J. Occurrence of pharmaceuticals and personal care products and associated environmental risks in the central and lower Yangtze river, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 106, 19-26, 2014.
- Wu, S.-H., Chu, H.-Q., Dong, B.-Z., Zhou, J.-R., Huang, Y. Removal of sulfamethoxazole by nanofiltration membrane. *Journal of Zhejiang University: Science A*, 11, 868-878, 2010.
- Wu, Y., Passananti, M., Brigante, M., Dong, W., Mailhot, G. Fe(III)-EDDS complex in Fenton and photo-Fenton processes: from the radical formation to the degradation of a target compound. *Environmental Science and Pollution Research*, . Article in Press, 2014.
- Xiao, R., Wei, Z., Chen, D., Weavers, L.K. Kinetics and mechanism of sonochemical degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater. *Environmental Science and Technology*, 48, 9675-9683, 2014.
- Xu, E.G.B., Liu, S., Ying, G.-G., Zheng, G.J.S., Lee, J.H.W., Leung, K.M.Y. The occurrence and ecological risks of endocrine disrupting chemicals in sewage effluents from three different sewage treatment plants, and in natural seawater from a marine reserve of Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, 85, 352-362, 2014a.
- Xu, W.-H., Zhang G., Zou S.-C., Li X.-D., Liu Y.-C. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using highperformance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Environmental Pollution*, 145, 672–679, 2007.
- Xu, Y., Fan, L., Huang, Y. Treatment of MBR-NF concentrate of landfill leachate by Fenton process. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 8, 3711-3717, 2014b.
- Yamal-Turbay, E., Pérez González, L., Graells, M., Pérez-Moya, M. Degradation of sulphamethazine by means of an improved photo-Fenton process involving a hydrogen peroxide systematic dosage. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 35, 1695-1701, 2014.
- Yang, L., Luan T., Lan C. Solid-phase microextraction with on-fiber silylation for simultaneous determinations of endocrine disrupting chemicals and steroid hormones by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1104, 23–32, 2006.
- Yang, L.H., Ying, G.G., Su, H.C., Stauber, J.L., Adams, M.S., Binet M.T. Growth-inhibiting effects of 12 antibacterial agents and their mixtures on the freshwater microalga *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Environmental and Toxicology Chemistry*, 27, 1201–1208, 2008.
- Yoon, Y., Amy, G., Cho, J., Her, N., Pellegrino, J. Transport of perchlorate ( $\text{ClO}_4^-$ ) through NF and UF membranes *Desalination*, 147, 11, 2002.
-

- Yoon, Y., Hwang, Y., Kwon, M., Jung, Y., Hwang, T.-M., Kang, J.-W. Application of O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as post-treatment processes for color removal in swine wastewater from a membrane filtration system. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2801-2805, 2014.
- Yoon, Y., Westerhoff, P., S.A., Wert, E.C. Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products *Journal of Membrane Science*, 270, 88, 2006.
- Yuan Z., VanBriesen J.M. The Formation of Intermediates in EDTA and NTA biodegradation. *Environmental Engineering Science*, 23, 533-544, 2006.
- Zapata A., Oller I., Bizani E., Sánchez-Pérez J.A., Maldonado M.I., Malato S. Evaluation of operational parameters involved in solar photo-Fenton degradation of a commercial pesticide mixture. *Catalysis Today*, 144, 94–99, 2009
- Zazouli, M.A., Susanto, H., Nasser, S., Ulbricht, M. Influences of solution chemistry and polymeric natural organic matter on the removal of aquatic pharmaceutical residuals by nanofiltration. *Water Research*, 43, 3270-3280, 2009
- Zepp, R.G., Faust, B.C., Hoigné, J. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. *Environmental Science and Technology*, 26, 313- 319, 1992.
- Zhang Y, Geißen S-U, Gal C. Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, 73:11, 51–61, 2008.
- Zhang, A., Li, Y. Removal of phenolic endocrine disrupting compounds from waste activated sludge using UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation processes: Effects of reaction conditions and sludge matrix. *Science of the Total Environment*, 493, 307-323, 2014.
- Zhang, Y., Causserand, C., Aimar, P., Cravedi, J.P. Removal of bisphenol A by a nanofiltration membrane in view of drinking water production. *Water Research*, 40, 3793, 2006.
- Zhang, Y., Pagilla, K. Treatment of malathion pesticide wastewater with nanofiltration and photo-Fenton oxidation. *Desalination*, 263, 36-44, 2010.
- Zhang, Y., Van der Bruggen, B., Chen, G.X., Braeken, L., Vandecasteele, C. Removal of pesticides by nanofiltration: effect of the water matrix *Separation and Purification Technology*, 38, 163, 2004.
- Zhao J.-L., Ying G.-G., Wang L., Yang J.-F., Yang X.-B., Yang L.-H., Li X. Determination of phenolic endocrine disrupting chemicals and acidic pharmaceuticals in surface water of the Pearl Rivers in South China by gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry. *Science of the Total Environment*, 407, 962-974, 2009.
- Zhou, H., Huang, X., Wang, X., Zhi, X., Yang, C., Wen, X., Wang, Q., Tsuno, H., Tanaka, H. Behaviour of selected endocrine-disrupting chemicals in three sewage treatment plants of Beijing, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 161, 107-121, 2010.
- Zhou, H., Wu, C., Huang, X., Gao, M., Wen, X., Tsuno, H., et al. Occurrence of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage treatment plants and receiving Rivers in Beijing, China. *Water Environment Research*, 82:22, 39–48, 2010.

- 
- Zhou, H., Zhang, Q., Wang, X., Zhang, Q., Ma, L., Zhan, Y. Systematic screening of common wastewater-marking pharmaceuticals in urban aquatic environments: Implications for environmental risk control. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 7113-7129, 2014.
- Zhou, M., Liu, L., Jiao, Y., Wang, Q., Tan, Q. Treatment of high-salinity reverse osmosis concentrate by electrochemical oxidation on BDD and DSA electrodes. *Desalination*, 277, 201-206, 2011b.
- Zhou, M., Tan, Q., Wang, Q., Jiao, Y., Oturan, N., Oturan, M.A. Degradation of organics in reverse osmosis concentrate by electro-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 215-216, 287-293, 2012
- Zhou, T., Lim, T.-T., Chin, S.-S., Fane, A.G. Treatment of organics in reverse osmosis concentrate from a municipal wastewater reclamation plant: Feasibility test of advanced oxidation processes with/without pretreatment. *Chemical Engineering Journal*, 166, 932-939, 2011.
- Zhou, T., Lim, T.T., Chin, S.S., Fane, A.G. Treatment of organics in reverse osmosis concentrate from a municipal wastewater reclamation plant: Feasibility test of advanced oxidation processes with/without pretreatment. *Chemical Engineering Journal*, 166, 932-939, 2011c.
- Zhu, H., Shen, Z., Tang, Q., Ji, W., Jia, L. Degradation mechanism study of organic pollutants in ozonation process by QSAR analysis. *Chemical Engineering Journal*, 255, 431-436, 2014.
- Zoller, U. Estuarine and coastal zone marine pollution by the nonionic alkylphenol ethoxylates endocrine disrupters: Is there a potential ecotoxicological problem?. *Environment International*, 32, 269-272, 2006.
- Zuccato E., Castiglioni S., Fanelli R. Identification of pharmaceuticals for human use contaminating the Italian environment. *Journal of Hazardous Materials*, 122, 205-209, 2005.
- Zuehlke S., Duennbier U., Heberer T. Determination of estrogenic steroids in surface water and wastewater by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, 28, 52–58, 2005.



## Índice de Figuras

---



---

## Índice de Figuras

---

### Capítulo I: Introducción

Figura 1.1. Cadena del ciclo de vida: extracción – producción – consumo – residuos. Fuente: AEMA, CTE sobre Consumo y Producción Sostenibles.....	2
Figura 1.2. Concentraciones máximas detectadas de los micro-contaminantes más abundantes en agua potable. Los límites a partir de los cuales causan un efecto negativo (PNEC) también son mostrados. Adaptada de Luo et al., 2014 .....	24
Figura 1.3. Rutas de entrada en el medio ambiente de los productos farmacéuticos (adaptada de Petrovic, 2003) .....	33
Figura 1.4. Etapas de una EDAR .....	42
Figura 1.5. Biorreactor de membranas con módulo de membranas sumergido .....	46
Figura 1.6. Representación del rechazo en función a la especie involucrada según el tipo de membrana .....	57
Figura 1.7. Balance general en una unidad de membrana .....	59

### Capítulo II: Materiales y Métodos

Figura 2.1. Situación de la EDAR municipal donde son recogidas las muestras .....	77
Figura 2.2. Fotografía del analizador de carbono orgánico total Shimadzu TOC-VCSN con el sistema TNM-1 instalado en el laboratorio de la PSA .....	86
Figura 2.3. Fotografía del cromatógrafo iónico módulo de Metrohm IC850 y Methrom IC profesional disponibles en el laboratorio de la PSA .....	90
Figura 2.4. Fotografía del cartucho de SPE utilizado (6 cm <sup>3</sup> HLB) .....	91
Figura 2.5. Fotografía del equipo de extracción en fase sólida automática ASPEC .....	93
Figura 2.6. Fotografía del termoblock y concentrador disponible en el laboratorio de la PSA para la evaporación del disolvente orgánico de las muestras .....	95
Figura 2.7. Fotografía del UPLC-UV/DAD (Agilent 1200) y sus componentes .....	97
Figura 2.8. Rectas de calibración de los cinco fármacos seleccionados como micro-contaminantes modelo .....	99
Figura 2.9. Partes principales del sistema QTRAP LC/MS/MS .....	103
Figura 2.10. Fotografía del detector modelo 5500 QTRAP MS/MS (AB Sciex instruments) .....	104

Figura 2.11. Principios del MRM y del MS-MS-MS en un sistema QTRAP® 5500 (AB SCIEX). 105	105
Figura 2.12. Microscopio electrónico de barrido disponible en el laboratorio de tratamiento de aguas de la PSA (S-3400N Hitachi Science Systems) .....	113
Figura 2.13. Variación de la radiación UV global medida en la PSA, temperatura y horas de sol. Medias mensuales.....	114
Figura 2.14. Distribución espectral de la radiación solar con y sin nubes .....	115
Figura 2.15. Fotografía del radiómetro de UV global empleado en los ensayos realizados en la PSA.....	115
Figura 2.16. Recta de calibración externa realizada para un rango de concentraciones de 0 a 10 mg/L de ion ferroso.....	119
Figura 2.17. Recta de calibración externa realizada para un rango de concentraciones de 0 a 100 mg/L de peróxido de hidrógeno.....	120
Figura 2.18. Turbidímetro marca Hach modelo 2100N disponible en el laboratorio de la PSA ..	121
Figura 2.19. Recta de calibración de la DQO .....	123
Figura 2.20. Termorreactor TR 300 de Merk y espectrofotómetro marca NOVA 30 de Merk para medida de la DQO .....	123
Figura 2.21. Termoblock, Luminómetro Biofix®Lumi-10, kit BioFix®Lumi “Multi-shot” (solución reconstituyente, viales de bacteria liofilizada y solución salina 2%) .....	126
Figura 2.22. Representación dosis-respuesta del % de inhibición de <i>Vibrio fischeri</i> frente al logaritmo (%diluciones) .....	128
Figura 2.23. Vista general de <i>Daphnia magna</i> .....	129
Figura 2.24. Kit Daohtoxkit FTM Magna para la realización de bioensayos con <i>Daphnia magna</i> .....	130
Figura 2.25. Incubación de los huevos latentes de <i>Daphnia magna</i> bajo iluminación continua y temperatura de 21°C .....	131
Figura 2.26. Llenado de los pocillos del test con las diluciones .....	132
Figura 27. Esquema simplificado del sistema de pre-tratamiento mediante filtros .....	135
Figura 28. Planta piloto de filtración/floculación para el tratamiento de efluentes de EDAR o industriales previo al sistema de membranas .....	135
Figura 2.29. Sistema de membranas de nanofiltración .....	137
Figura 2.30. Fotografía del fotorreactor CPC instalado en la PSA .....	138
Figura 2.31. Esquema y fotografía de la planta-piloto de ozonación instalada en la PSA.....	139

---

Figura 2.32. Concentración de ozono en función del nivel en % seleccionado en el generador de ozono para un caudal máximo de aire de entrada de 200 NL/h.....	140
Figura 2.33. Esquema simplificado del modo de operación del sistema de membranas .....	144
Figura 2.34. Nomenclatura de las partes seleccionadas para realizar la autopsia a la membrana .....	150
 <b>Capítulo III: Resultados y Discusión</b>	
Figura 3.1. Entorno del sistema SCADA diseñado para recoger los datos de presión, temperatura y caudales durante la preparación de los concentrados. ....	156
Figura 3.2. Parámetros controlados durante el acondicionamiento de las membranas en su fase inicial de puesta en marcha. Se muestra caudal de permeado ( $Q_p$ ), caudal de concentrado ( $Q_c$ ), así como la temperatura ( $T$ ) y las presiones de entrada ( $P_{Entrada}$ ) y salida ( $P_{Salida}$ ).....	158
Figura 3.3. Evolución horaria de los caudales de concentrado y permeado durante la preparación del concentrado FCV4 en agua natural. Se muestran también las presiones de entrada y salida de las membranas así como la temperatura. ....	159
Figura 3.4. Evolución horaria de los caudales de concentrado y permeado durante la preparación del concentrado FCV 10 en agua natural. Se muestran también las presiones de entrada y salida de las membranas así como la temperatura. ....	160
Figura 3.5. Variables establecidas en el proceso de NF en modo discontinuo .....	161
Figura 3.6. Evolución de la concentración de alimentación inicial de 100 $\mu\text{g/L}$ de 5 microcontaminantes y la concentración de permeado en función del tiempo de concentración en agua natural FCV de 4. La disminución de volumen también es mostrada. ....	173
Figura 3.7. Evolución de la concentración de alimentación inicial de 15 $\mu\text{g/L}$ de 5 microcontaminantes y la concentración de permeado en función del tiempo de concentración en agua natural FCV de 4. La disminución de volumen también es mostrada. ....	173
Figura 3.8. Evolución de la concentración de alimentación inicial de 15 $\mu\text{g/L}$ de 5 microcontaminantes y la concentración de permeado en función del tiempo de concentración en agua natural FCV de 10. La disminución de volumen también es mostrada. ....	174
Figura 3.9. Aumento de retención de las principales sales inorgánicas encontradas en agua natural para tres experimentos consecutivos. ....	175
Figura 3.10. Aumento de la concentración de las sales inorgánicas en la alimentación para un FCV de 4 en agua natural. ....	176

---

Figura 3.11. Variable de entrada y salida al sistema de membranas.....	177
Figura 3.12. Deformación de la membrana al superar la presión máxima de operación en ensayo con agua natural con alta concentración de sales al alcanzar FCV 10. ....	179
Figura 3.13. Esquema genérico de una membrana en espiral de NF.....	180
Figura 3.14. Fotografía en detalle de la membrana utilizada. ....	180
Figura 3.15. Incrustaciones de sales a la entrada de la alimentación (Izquierda). Superficie desenrollada de la membrana utilizada con agua natural (Derecha).....	180
Figura 3.16. Entrada de la alimentación (Izquierda). Superficie desenrollada de la membrana utilizada con efluente de EDAR (Derecha).....	181
Figura 3.17. Incrustaciones formadas en el canal de alimentación por la deposición de sales cuando se trabajó con agua natural. ....	183
Figura 3.18. Estado del canal de alimentación cuando se trabajó con efluente de EDAR. ....	184
Figura 3.19. Ensuciamiento uniforme en la superficie de la membrana al trabajar con agua natural.....	185
Figura 3.20. Incrustaciones recogidas de la superficie de la membrana (Figura 3.15) después de operarla con agua natural.....	185
Figura 3.21. Canal de permeado de la membrana utilizada con agua natural.....	186
Figura 3.22. Canal de permeado de la membrana utilizada con efluente de EDAR. ....	186
Figura 3.23. Degradación de los cinco micro-contaminantes mediante foto-Fenton solar por dosis de peróxido de hidrógeno (1 dosis = 3mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /L) del agua sin concentrar, FCV 1 (a) y del concentrado, FCV 4 (b). ....	191
Figura 3.24. Degradación por dosis de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de la suma de los cinco contaminantes en baja concentración. Efecto de concentración de las sales en agua natural. ....	192
Figura 3.25. Evolución de la suma de concentraciones de los cinco micro-contaminantes modelo a 100 µg/L de cada uno según el tipo de dosificación de peróxido de hidrógeno a FCV 1 (a) y FCV 4 (b).....	193
Figura 3.26. Degradación de los cinco contaminantes mediante foto-Fenton a pH5 con dosificación tipo A de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (véase Tabla 3.9) para FCV 1 (a) y FCV 4 (b). ....	194
Figura 3.27. Degradación de los cinco micro-contaminantes en agua natural mediante foto-Fenton solar a pH5, utilizando 0,1mM Fe(II) y 25 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para FCV1 (a) y para FCV4 (b). (1) adición Fe(II); (2) adición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	200
Figura 3.28. Degradación de los cinco micro-contaminantes en agua natural mediante foto-Fenton solar a pH5, utilizando 0,1mM Fe(II) y 25 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> iniciales para FCV1 (a) y para FCV 10 (b). (1) Adición Fe(II); (2) adición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	201

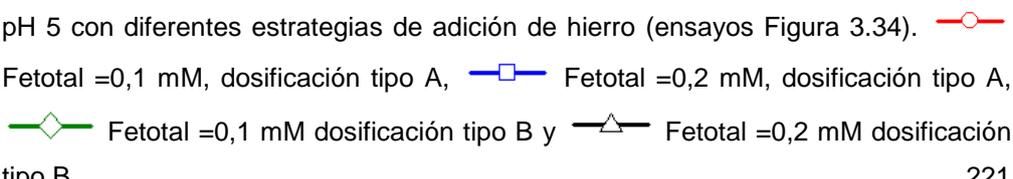
- Figura 3.29. Degradación de cinco micro-contaminantes a 15 µg/L y FCV 10 y a FCV 1 pero enriquecido con cinco micro-contaminantes a 150 µg/L con Fe(III):EDDS 1:2 (0,1 mM de hierro). Efecto de la presencia o ausencia (muy baja concentración) de carbonatos en la degradación. (1) Adición H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (2) adición de Fe(III)/EDDS. ....210
- Figura 3.30. Evolución del hierro total en disolución en los experimentos mostrados en Figura 3.29. (1) Adición H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (2) adición de Fe(III)/EDDS. ....211
- Figura 3.31. Degradación de la suma de cinco contaminantes a 15 µg/L en diferentes FCV con Fe(III):EDDS 1:2 (0,1 mM de hierro) y sin carbonatos. (1) Adición H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (2) adición de Fe(III)/EDDS.....212
- Figura 3.32. Degradación de la suma normalizada de los cinco micro-contaminantes utilizando 0,1 mM Fe(II) para una concentración inicial de 100µg/L de cada FCV1 y FCV4. (1) Adición del Fe(II) dosificación tipo A y (2) adición de peróxido. ....217
- Figura 3.33. Degradación de la suma normalizada de los cinco micro-contaminantes, utilizando 0,1 mM Fe(II) para una concentración inicial de 15µg/L de cada uno FCV1 y FCV4. (1) Adición del Fe(II) dosificación tipo A y (2) adición de peróxido.....218
- Figura 3.34. Degradación de la suma normalizada de los cinco micro-contaminantes en concentrados FCV4 (1) adición del Fe(II) dosificación tipo A y B y (2) adición de peróxido. ....220
- Figura 3.35. Evolución del hierro en el tratamiento de concentrados FCV4 mediante foto-Fenton a pH 5 con diferentes estrategias de adición de hierro (ensayos Figura 3.34).  Fetotal =0,1 mM, dosificación tipo A,  Fetotal =0,2 mM, dosificación tipo A,  Fetotal =0,1 mM dosificación tipo B y  Fetotal =0,2 mM dosificación tipo B. ....221
- Figura 3.36. Degradación de la suma de la concentración normalizada de los cinco micro-contaminantes en FCV4 mediante foto-Fenton solar a pH neutro en efluente de EDAR utilizando Fe(III):Citrato 1:5. (1) Adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y (2) adición del complejo (Fe(III))<sub>0</sub> = 0,2 mM). ....230
- Figura 3.37. Degradación de la suma de la concentración normalizada de los cinco micro-contaminantes en FCV4 mediante foto-Fenton solar a pH neutro en efluente de EDAR utilizando Fe(III):EDDS 1:2. (1) Adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y (2) adición del complejo (Fe(III))<sub>0</sub> = 0,2 mM). ....231
- Figura 3.38. Concentración inicial media detectada en un efluente directo de EDAR en el rango de 800-20.000ng/L. ....236
- Figura 3.39. Concentración inicial media detectada en un efluente directo de EDAR en el rango de 100-600 ng/L. ....237

Figura 3.40. Concentración inicial media detectada en un efluente directo de EDAR en concentración menor a 100 ng/L.....	237
Figura 3.41. Concentración inicial detectada en un el efluente concentrado EDAR FCV4 en el rango de 4.000-54.000 ng/L. Muestras iniciales del tratamiento mediante FFO y FFC de un mismo lote de efluente. ....	243
Figura 3.42. Concentración inicial detectada en un el efluente concentrado EDAR FCV4 en el rango de 400-2.600 ng/L. Muestras iniciales del tratamiento mediante FFO y FFC de un mismo lote de efluente. ....	244
Figura 3.43. Concentración inicial detectada en un el efluente concentrado EDAR FCV4 en concentración inferior a 300 ng/L. Muestras iniciales del tratamiento mediante FFO y FFC de un mismo lote de efluente. ....	244
Figura 3.44. Degradación de micro-contaminantes en el rango de concentración de 4.000-54.000 ng/L mediante foto-Fenton solar a pH 3 en concentrados FCV4. Numeración de micro-contaminantes ver Tabla 3.24 .....	245
Figura 3.45. Degradación de micro-contaminantes en el rango de concentración de 400-2.600 ng/L mediante foto-Fenton solar a pH 3 en concentrados FCV4. Numeración de micro-contaminantes ver Tabla 3.24 .....	246
Figura 3.46. Degradación de micro-contaminantes en el rango de concentración inferior a 300 ng/L mediante foto-Fenton solar a pH 3 en concentrados FCV4. Numeración de micro-contaminantes ver Tabla 3.24 .....	246
Figura 3.47. Degradación de la suma de 35 micro-contaminantes detectados en efluente de EDAR concentrado FCV 4. Evolución del pH, concentración de hierro en disolución, COD y consumo de peróxido durante el tratamiento mediante foto-Fenton solar a pH 3.....	247
Figura 3.48. Degradación de micro-contaminantes en el rango de concentración de 4.000-54.000 ng/L mediante foto-Fenton solar a pH neutro con EDDS en concentrados FCV4. Numeración de micro-contaminantes ver Tabla 3.24.....	248
Figura 3.49. Degradación de micro-contaminantes en el rango de concentración de 400-2.600 ng/L mediante foto-Fenton solar a pH neutro con EDDS en concentrados FCV4. Numeración de micro-contaminantes ver Tabla 3.24.....	249
Figura 3.50. Degradación de micro-contaminantes en el rango de concentración inferior a 300 ng/L mediante foto-Fenton solar a pH neutro con EDDS en concentrados FCV4. Numeración de micro-contaminantes ver Tabla 3.24.....	249
Figura 3.51. Degradación de la suma de 35 micro-contaminantes detectados en efluente de EDAR concentrado FCV 4. Evolución del pH, concentración de hierro en disolución,	

---

COD y consumo de peróxido durante el tratamiento mediante foto-Fenton solar a pH neutro con EDDS como agente complejante.....	250
Figura 3.52. Comparación de tratamientos de concentrados mediante foto-Fenton a pH 3 (0,1mM Fe(II)) y foto-Fenton a pH neutro con EDDS (Fe(III):EDDS 1:2, 0,2mM Fe(III)). Se muestra también el consumo de peróxido de hidrógeno.....	251
Figura 3.53. Degradación de la suma de 35 micro-contaminantes detectados en efluente de EDAR FCV 1. Evolución del pH, concentración de hierro en disolución, COD y consumo de peróxido durante el tratamiento mediante foto-Fenton solar a pH 3. .	255
Figura 3.54. Degradación de la suma de 35 micro-contaminantes detectados en un efluente de EDAR FCV 1. Evolución del pH, concentración de hierro en disolución, COD y consumo de peróxido durante el tratamiento mediante foto-Fenton solar a pH neutro con EDDS. ....	256
Figura 3.55. Comparación del tratamiento directo del efluente de EDAR (FCV1) mediante foto-Fenton solar a pH 3 y foto-Fenton solar a pH neutro con EDDS. ....	257
Figura 3.56. Comparación del tratamiento del efluente de EDAR (FCV1) y concentrado (FCV4) mediante foto-Fenton solar a pH 3 (0,1mM Fe(II)). ....	260
Figura 3.57. Comparación del tratamiento directo del efluente de EDAR (FCV1) y concentrado (FCV4) mediante foto-Fenton solar a pH neutro con EDDS.....	261
Figura 3.58. Vías de degradación de micro-contaminantes mediante ozono a pH mayor de 7,5. ....	262
Figura 3.59. Degradación de la suma de cinco micro-contaminantes ( $\Sigma C$ ) con y sin bicarbonatos para FCV1 (a), FCV 4 (b) y para FCV 10 (c). Se muestra también consumo de ozono para cada caso.....	265
Figura 3.60. Degradación de la suma (normalizada) de los cinco micro-contaminantes mediante ozonización en agua natural con carbonatos para el agua sin concentrar FCV1 y los concentrados FCV 4 y 10. Se muestra también el consumo de ozono para cada caso.....	267
Figura 3.61. Comparación del tratamiento directo FCV 1 frente al concentrado FCV 4 en efluente de EDAR a diferentes concentraciones iniciales mediante ozonización a pH 8. ....	268
Figura 3.62. Degradación normalizada del tratamiento directo FCV 1 y concentrado FCV 4 del lote I de EDAR mediante ozonización. Se presenta el consumo de ozono para cada caso.....	272
Figura 3.63. Degradación normalizada del tratamiento directo FCV 1 y concentrado FCV 4 del lote II de EDAR mediante ozonización. Se presenta el consumo de ozono para cada caso.....	274

---

Figura 3.64. Comparación del tratamiento directo FCV 1 para el lote I y II (a) frente al tratamiento del concentrado FCV 4 para el lote I y II (b).....	276
Figura 3.65. Porcentajes de inhibición o estimulación con <i>V. fischeri</i> de muestras finales de los diferentes tratamientos evaluados a diferentes FCV en agua natural enriquecida.	279
Figura 3.66. Porcentaje de inhibición de <i>V. fischeri</i> de efluente FCV1 y FCV4, así como muestras finales tratadas mediante FFO, FFC y O3. Se incluye también EDDS 0,4 mM. EDDS 0,2 mM mostrado en Figura 3.65. Muestras al 100% (1/1).....	281
Figura 3.67. Porcentaje de inmovilización de <i>D. magna</i> de efluente FCV1 y FCV4, así como muestras finales tratadas mediante FFO, FFC y O3. Se incluye también EDDS 0,4 mM. EDDS 0,2 mM mostrado en Figura 3.80. Muestras al 100% (1/1).....	282
Figura 3.68. Porcentaje de inmovilización a los 21 días (barras coloreadas) y número promedio de neonatos (puntos) para los diferentes tratamientos en efluente de EDAR. Muestras sin diluir (1/1). .....	284
Figura 3.69. Porcentaje de inmovilización a los 21 días (barras coloreadas) y número promedio de neonatos (puntos) para los diferentes tratamientos en efluente de EDAR. Muestras diluidas 1/2.....	285
Figura 3.70. Partes importantes dónde se pueden producir cambios en la morfología de la <i>D. magna</i> . Diferencia principal entre hembra y macho.....	286
Figura 3.71. <i>D. magna</i> a los 21 días en el efluente de EDAR (FCV1) sin tratar y tratado mediante diferentes AOP. Muestras dilución 1/1. ....	287
Figura 3.72. <i>Daphnia magna</i> a los 21 días en el efluente concentrado de EDAR (FCV4) sin tratar y tratado mediante ozonización. Muestras dilución 1/2. ....	288
Figura 3.73. CO para cada tratamiento. ....	295

# Índice de Tablas

---



---

## Índice de Tablas

---

### Capítulo I: Introducción

Tabla 1.1. Legislación derogada desde que entró en vigor la DMA .....	5
Tabla 2.2. Lista actual de sustancias prioritarias recogida en el Anexo X de la Directiva 2013/39/UE .....	6
Tabla 1.3. Legislación vigente Europea para las aguas superficiales y subterráneas .....	9
Tabla 1.4. Fuentes de micro-contaminantes en el medioambiente .....	12
Tabla 1.5. Presencia de micro-contaminantes más comunes en aguas superficiales. ....	14
Tabla 1.6. Presencia de algunos micro-contaminantes más comunes en las aguas subterráneas en diferentes países.....	21
Tabla 1.7. Tasas de excreción de algunos productos farmacéuticos más comunes en el medioambiente acuático. ....	26
Tabla 1.8. Concentraciones de micro-contaminantes en los efluentes de EDAR convencionales en diferentes países.....	27
Tabla 1.9. Efectos ecotoxicológicos de mezclas de productos farmacéuticos en concentraciones relevantes encontradas en el medioambiente. ....	38
Tabla 1.10. Procesos avanzados de oxidación más comunes. ....	49
Tabla 1.11. Procesos de membranas en función de la fuerza impulsora. ....	55
Tabla 1.12. Principales diferencias entre las diferentes tecnologías de membrana bajo gradiente de presión. ....	57
Tabla 1.13. Bibliografía del tratamiento de concentrados de membranas NF/OI mediante AOP. 65	

### Capítulo II: Materiales y Métodos

Tabla 2. 1. Caracterización del agua natural y del efluente de EDAR utilizada en la parte experimental, incluyendo valores máximos y mínimos, ya que hay cierta variación estacional en el agua de pozo y una variación sustancial en efluente de EDAR entre unos lotes y otros. ....	78
Tabla 2.2. Micro-contaminantes modelo seleccionados. Principales características a tener en cuenta para su cuantificación en UPLC-UV/DAD.....	80
Tabla 2.3. Reactivos utilizados durante la realización de la tesis, fórmula, pureza, uso y proveedor. ....	82

Tabla 2.4. Condiciones de operación, caudales, eluentes y columnas utilizadas para la medida de los iones y ácidos carboxílicos. ....	89
Tabla 2.5. Valores de área de las rectas de calibración ( $\text{area}=\text{a}*\text{concentración}+\text{b}$ ) .....	98
Tabla 2.6. Tiempo de retención, longitud máxima de absorción y límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ), para los fármacos seleccionados en este estudio, para su correcta detección mediante UPLC-UV/DAD.....	100
Tabla 2.7. Parámetros optimizados para el análisis mediante QTRAP 5500 MS/MS de los compuestos seleccionados. Ionización positiva.....	106
Tabla 2. 8. Rangos de unidades de toxicidad.....	129
Tabla 2.9. Serie de diluciones del efluente.....	132
Tabla 2.10. Condiciones recomendadas para el mantenimiento de cultivos de <i>Daphnia magna</i> para realizar test de 21 días.....	134
Tabla 2. 11. Condiciones máximas de trabajo de la planta piloto de membranas .....	137
Tabla 2.12. Características del fotorreactor para aplicaciones de fotocatalisis solar homogénea. ....	138
Tabla 2.13. Condiciones y cuantificación de la concentración de ozono dependiendo del nivel del generador de ozono. ....	140
Tabla 2.14. Concentración de biocida para el mantenimiento de las membranas dependiendo del tiempo de parada.....	142
Tabla 2.15. Cantidades necesarias de Fe(III) y EDDS para la formación del complejo en proporción 1:2, así como el COD aportado por el EDDS.....	147

## Capítulo III: Resultados y Discusión

Tabla 3.1. Propiedades físico-químicas de los cinco contaminantes seleccionados. ....	162
Tabla 3.2. Retención alcanzada (expresada como concentración inicial, final y porcentaje de retención) para SFM y cinco micro-contaminantes modelo en diferentes matrices acuosas y diferentes FCV.....	162
Tabla 3.3. Composición de las corrientes de permeado y concentrado finales. Máximo, mínimo, media y desviación estándar de la concentración de cada uno de los componentes inorgánicos y micro-contaminantes modelo durante su tratamiento mediante el sistema de NF para las dos concentraciones iniciales utilizadas (100 y 15 $\mu\text{g/L}$ ) y FCVs. También se muestra el tanto por ciento de retención (%R). ....	164

---

Tabla 3.4. Retención alcanzada (expresada como concentración inicial, final y porcentaje de retención) para cinco micro-contaminantes modelo en efluente de EDAR y diferentes FCV.....	167
Tabla 3.5. Composición de las corrientes de permeado y concentrado finales. Máximo, mínimo, media y desviación estándar de la concentración de cada uno de los componentes inorgánicos y micro-contaminantes modelo durante su tratamiento mediante el sistema de NF para las dos concentraciones iniciales utilizadas (100 y 15 µg/L) y FCV4. También se muestra el tanto por ciento de retención (%R).....	169
Tabla 3.6. Masa adsorbida para cada uno de los contaminantes modelo. Adsorción a diferentes concentraciones iniciales, diferentes matrices acuosas y FCV. ....	177
Tabla 3.7. Iones inorgánicos desprendidos de la superficie de la membrana después de la limpieza solo con agua desmineralizada o con una solución ácida de HCl.....	182
Tabla 3.8. Pruebas con SFM por dosis de 3 mg/L de peróxido de hidrógeno en agua natural a diferentes pH, diferentes FCV y Fe(II) = 0.1 mM. ....	190
Tabla 3.9. Tiempos de iluminación, energías acumuladas y consumos de peróxido de hidrógeno necesarios para alcanzar una degradación del 90% del total de los cinco contaminantes mediante las dos posibles estrategias de dosificación de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	193
Tabla 3.10. Constantes cinéticas y velocidad inicial de reacción para los ensayos mostrados en Figura 3.26.....	195
Tabla 3.11. Constantes cinéticas, velocidad inicial de reacción y tiempo de iluminación necesario para alcanzar un 90% de degradación de la suma de los cinco contaminantes a diferentes concentraciones iniciales para el tratamiento mediante foto-Fenton solar a pH 5. ....	197
Tabla 3.12. Constantes cinéticas y velocidad inicial de degradación de los cinco contaminantes a diferentes concentraciones iniciales durante el tratamiento de foto-Fenton solar en agua natural utilizando distintas concentraciones iniciales. ....	198
Tabla 3.13. Resultados de foto-Fenton solar a pH5, 0,1 mM Fe(II) y 25 mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en agua natural a diferentes concentraciones iniciales de micro-contaminantes y diferentes FCV (4 y 10) en agua natural, para una degradación de 90% de la concentración inicial.....	202
Tabla 3.14. Porcentaje de hierro en disolución al adicionar peróxido de hidrógeno en oscuridad a diferentes valores de pH.....	208
Tabla 3.15. Constantes cinéticas, velocidad inicial de reacción, tiempo de iluminación (t <sub>30W</sub> ) y energía para alcanzar más de un 90 % de degradación de la suma de los cinco contaminantes a FCV 1 y FCV10 con y sin carbonatos durante foto-Fenton solar con EDDS.....	211

---

Tabla 3.16. Velocidad inicial de reacción, tiempo de iluminación (t30W) y energía para alcanzar más de un 90% de degradación de la suma de los cinco contaminantes (C0=15 µg/L) a FCV 1, 4 y 10 sin carbonatos durante foto-Fenton solar con EDDS. ....	213
Tabla 3.17. Resultados de la degradación del 90% de cinco micro-contaminantes mediante foto-Fenton a pH5 por dosis de peróxido de hidrógeno en efluente de EDAR.....	215
Tabla 3.18. Resultados de foto-Fenton solar para el tratamiento directo (FCV1) y concentrado (FCV4) en efluentes de EDAR utilizando diferentes dosificaciones del hierro. Todos los resultados mostrados corresponden a una degradación mayor del 90%. ....	223
Tabla 3.19. Proporciones evaluadas de Fe:agente complejante en el tratamiento de efluente de EDAR (FCV1 y FCV4). Se muestra también H2O2 (mM) consumido y energía acumulada requerida para llegar a alcanzar una degradación mayor del 90%. ....	227
Tabla 3.20. Resultados para el 90% de degradación de la suma de cinco micro-contaminantes durante el tratamiento de efluentes directos FCV 1 y de concentrados FCV 4 en efluentes de EDAR utilizando complejos de hierro (Fe:Citrato y Fe:EDDS). ....	232
Tabla 3.21. Clasificación, fórmula molecular, PM y N° CAS de los micro-contaminantes detectados en el efluente de EDAR .....	239
Tabla 3. 22. Valores de pKa y logKow para los micro-contaminantes antipirina, cafeína y metranidazol.....	242
Tabla 3.23. Tiempo de iluminación, energía y consumo de peróxido de hidrógeno necesario para alcanzar el 90% de degradación en concentrados FCV4 mediante foto-Fenton a pH 3 y pH neutro.....	251
Tabla 3.24. Concentración inicial y final de cada micro-contaminantes en el tratamiento del concentrado (FCV4) mediante foto-Fenton solar a pH 3 y a pH neutro con EDDS como agente complejante del hierro. Se muestran también las constantes cinéticas, velocidad de reacción inicial y el FCM.....	252
Tabla 3.25. Tiempo de iluminación, energía y consumo de peróxido de hidrógeno necesario para alcanzar un 90% de degradación del efluente directo de EDAR FCV1 mediante foto-Fenton a pH 3 y foto-Fenton a pH neutro con EDDS. ....	257
Tabla 3.26. Concentración inicial y final de cada micro-contaminante en el tratamiento de efluente de EDAR (FCV1) mediante foto-Fenton solar a pH 3 y a pH neutro con EDDS. Se muestran también las constantes cinéticas y velocidad inicial de reacción. ....	258
Tabla 3.27. Tiempo de iluminación, energía y consumo de peróxido de hidrógeno necesario para alcanzar el 90% degradación en el efluente directo de EDAR FCV1 y concentrado FCV4 mediante foto-Fenton a pH 3 y foto-Fenton a pH neutro con EDDS.....	261

---

Tabla 3.28. Constantes cinéticas, velocidad inicial de reacción y consumo de ozono en el agua sin concentrar y concentrados FCV4 y FCV10 en agua natural en presencia y ausencia de bicarbonatos.....	266
Tabla 3. 29. Tiempo de tratamiento y consumo de ozono para alcanzar un 90% de degradación en el tratamiento de agua natural enriquecida (FCV1 y FCV4) con una mezcla de micro-contaminantes a dos concentraciones iniciales diferentes. ....	268
Tabla 3.30. Constantes cinéticas y velocidad de reacción inicial tratamiento de efluentes directos FCV1 y concentrados FCV4 enriquecidos con una mezcla de micro-contaminantes a dos concentraciones iniciales diferentes. ....	269
Tabla 3. 31. Concentraciones iniciales en el efluente FCV1 y en FCV4 para micro-contaminantes detectados en los lotes de noviembre 2013 (Lote I) y abril 2014 (Lote II). ....	269
Tabla 3.32. Clasificación, fórmula molecular, PM y N° CAS de los micro-contaminantes detectados en el efluente de EDAR en experimentos de ozonización, que se complementa con Tabla 3.21. ....	271
Tabla 3.33. Tiempo de ozonización y consumo de ozono para la degradación del 90% de los micro-contaminantes en el Lote I. ....	272
Tabla 3.34. Constantes cinéticas y velocidad inicial de reacción en FCV1 y FCV4 para micro-contaminantes detectados en Lote I. ....	273
Tabla 3.35. Tiempo de ozonización y consumo de ozono para la degradación del 90% de los micro-contaminantes en el Lote II. ....	274
Tabla 3.36. Constantes cinéticas y velocidad inicial de reacción en el efluente FCV1 y FCV4 para cada micro-contaminantes del Lote II. ....	275
Tabla 3.37. Concentración inicial de bicarbonatos, COD inicial, tiempo de ozonización y consumo de ozono para la degradación del 90% del total en los dos lotes de efluente de EDAR. ....	277
Tabla 3.38. Micro-contaminantes remanentes al final de cada tratamiento. ....	280
Tabla 3.39. Resultados de biotoxicidad aguda (V. fischeri y D. magna) en muestras de efluente de EDAR tratadas mediante FFO, FFC y Ozonización.....	283
Tabla 3.40. Estimación del coste de instalación de plantas de fotocatalisis en función del área de colectores CPC requerida, precios en euros. Actualizada en base a la variación del IPC desde 2006 hasta julio 2014.....	290
Tabla 3.41. Estimación de la superficie de captadores necesaria y CI, en función de la energía acumulada necesaria para alcanzar una degradación el 90% en el tratamiento de efluentes de EDAR para FCV1 y FCV4. ....	291

---

Tabla 3.42. Estimación del CI en función de la generación de ozono necesaria para alcanzar una degradación de 90% en el tratamiento de efluentes de EDAR FCV1 y FCV4. ....	292
Tabla 3.43. Factores utilizados para el cálculo de los costes de inversión en un sistema de membranas. ....	293
Tabla 3.44. Estimación del CI y euros por m <sup>3</sup> tratado anual para la preparación del concentrado FCV4. ....	294
Tabla 3.45. Costes totales de reactivos para 3,65·10 <sup>5</sup> m <sup>3</sup> anuales. ....	296
Tabla 3.46. Costes eléctricos anuales para cada tratamiento en euros.....	298
Tabla 3.47. CO para cada uno de los procesos. ....	299
Tabla 3.48. Coste por metro cúbico tratado para los diferentes AOP utilizados en este estudio con y sin combinar con el sistema de membranas.....	299
Tabla 3.49. Coste por metro cúbico tratado para los diferentes AOP sin tener en cuenta la instalación del sistema de membranas.....	300
Tabla 3.50. Coste por metro cúbico tratado para los diferentes AOP cambiando la base de cálculo a 10.000 m <sup>3</sup> al día.....	301

---

## Abreviaturas

---

<b>Abreviaturas</b>	<b>Nombre completo</b>
%I	Porcentaje de inhibición
%IMN	Porcentaje de inmovilización
4-AA	4-aminoantipirina
4-AAA	4-acetilaminoantipirina
4-FAA	4-formilaminoantipirina
4-MAA	4-metilaminoantipirina
Abs	Absorbancia
ACN	Acetonitrilo
AEMA	Agencia Europea de Medioambiente
Ai	Área iluminada del reactor (m <sup>2</sup> )
ANOVA	Análisis estadístico de la varianza
AOP	Siglas inglesas; Advanced Oxidation Processe, Proceso avanzado de oxidación
ASPEC	Siglas inglesas de Automatic Solid Phase Extraction, extracción en fase sólida automatizada.
CA	Coste de amortización
CBM	Carbamacepina
CC	Corriente continua
CE	Energía de Colisión
CI	Coste de inversión
CIT	Carbono inorgánico total
CO	Coste de operación
COD	Carbono organico disuelto
CPC	Captador parabólico compuesto
CT	Carbono total
CXP	Potencial de salida de la celda de colisión
DC	Potencial de desagrupación
DCA	dicloroacético
DE	Disruptor endocrino
DMA	Directiva Marco del Agua
DP	Potencial de desagrupación
DQO	Demanda Química de Oxígeno
EC <sub>50</sub>	Concentración efectiva
EDAR	Estación Depuradora de Agua Residual
EDDS	Ácido Etilendiamino disuccínico
ELL	Extracción líquido-líquido
EP	Potencial de entrada

## Abreviaturas

---

EPA	Agencia para la Protección del medioambiente
EQSD	Siglas inglesas; Environmental Quality Standards Directive. Directiva de estándar de calidad medioambiental
ESI	Técnica de Ionización por Electro spray
FCM	Factor de concentración másica
FCV	Factor de concentración volumétrico
FFC	Foto-Fenton con complejo
FFO	Foto-Fenton en condiciones óptimas, pH menor 3
FMQ	Flumequina
GC	Cromatografía de gases
HDPE	Polietileno de alta densidad
HPLC-UV	Siglas inglesas de High Pressure Liquid Chromatography acoplado a un detector de ultravioleta
IBP	Ibuprofeno
IC	Cromatografía iónica
IDL	Límite de detección del instrumento
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)
LC/MS/MS	Siglas inglesas de Liquid Chromatography acoplado a un detector de espectrometría de masas.
LIT	Trampa de iones lineal
LOD	Límite de detección del equipo
LOQ	Límite de cuantificación del equipo
MBR	Reactor biológico de membrana
MDL	Límite de detección del método
MeOH	Metanol
MQL	Límite de cuantificación del método
MRM	Siglas en inglés de "multiple reactions monitoring"
MS	Espectrometría de masas
Na-DSS	Dodecil sulfato sódico
NCA	Normativa de Calidad Ambiental
NDIR	Siglas en inglés de Detector infrarrojo no dispersivo
NF	Nanofiltración
NT	Nitrógeno total
NTU	Unidades nefelométricas de Turbidez
OFX	Ofloxacino
OMS	Organización Mundial de la Salud
PM	Peso molecular
PSA	Plataforma Solar de Almería
PTFE	Politetrafluoroetileno
RD	Real Decreto
RF	Radiofrecuencia
RLU	Unidades relativas de luz

---

SCADA	Sistema de adquisición de datos
SDI	Índice de densidad de sedimentos
SEM	Siglas inglesas de Scanning Electron Microscope
SFM	Sulfametoxazol
SPE	Siglas inglesas de Solid Phase Extraction, extracción en fase sólida
TBEP	tris(2-butoxietil) fosfato
TBPP	tris(2-carboxietil) fosfina
TCEP	tris(2-carboxietil)fosfina
TCPP	tris(1-cloro-2propil) fosfato
THM	Trihalometanos
$t_R$	Tiempo de retención
TSA	Tratamiento Solares de Agua
UE	Unión Europea
UPLC-UV	Siglas inglesas de Ultra Pressure Liquid Cromatography acoplado a un detector de ultravioleta
UT	Unidades de toxicidad
UV	Ultravioleta
UV-A	Ultravioleta-A, rango longitud de onda 320-380 nm (UV cercano o N-UV)
UV-B	Ultravioleta-B, rango longitud de onda 290-320 nm (UV medio o M-UV)
UV-C	Ultravioleta-C, rango longitud de onda 190-290 nm, (UV lejano o F-UV)
$V_i$	Volumen iluminado del reactor (L)
VIS	Visible
$V_t$	Volumen total del reactor (L)



---

## Producción científica

---

Los resultados obtenidos en esta memoria han sido publicados o están en proceso de publicación en revistas internacionales con índice de impacto científico, dichos trabajos se citan a continuación:

1. **Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Agüera, A., Ponce-Robles, L. Sánchez Pérez, J.A., Malato, S.** Removal of microcontaminants from MWTP effluents by combination of membrane technologies and solar photo-Fenton at neutral pH. Aceptado en *Catalysis Today*, 2014. IF: 3.309.
2. **Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Pérez, J.A.S., Malato, S.** Removal of pharmaceuticals from MWTP effluent by nanofiltration and solar photo-Fenton using two different iron complexes at neutral pH. *Water Research*, 64, 23-31, 2014. IF: 5.323.
3. **Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Pérez, J.A.S., Malato, S.** Application of solar photo-Fenton at circumneutral pH to nanofiltration concentrates for removal of pharmaceuticals in MWTP effluents. *Environmental Science and Pollution Research*. Artículo in Press, 2014. IF: 2.757.
4. **Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Ruiz Aguirre, A., Sánchez Pérez, J.A., Malato, S.** Removal of pharmaceuticals at microg L-1 by combined nanofiltration and mild solar photo-Fenton. *Chemical Engineering Journal*, 239, 68-74, 2014. IF: 4.058.
5. **Miralles-Cuevas, S., Audino, F., Oller, I., Sánchez-Moreno, R., Sánchez Pérez, J.A., Malato, S.** Pharmaceuticals removal from natural water by nanofiltration combined with advanced tertiary treatments (solar photo-Fenton, photo-Fenton-like Fe(III)-EDDS complex and ozonation). *Separation and Purification Technology*, 122, 515-522, 2014. IF: 3.065.
6. **Miralles-Cuevas, S., Arqués, A., Maldonado, M.I., Sánchez-Pérez, J.A., Malato Rodríguez, S.** Combined nanofiltration and photo-Fenton treatment of water containing micropollutants. *Chemical Engineering Journal*, 224, 89-95, 2013. IF: 4.058.