

Trabajo Fin de Máster

Facultad de Ciencias Experimentales



Evaluación química del proceso foto-Fenton solar para tratamiento de aguas residuales por UHPLC-QqLIT-MS/MS. Determinación de contaminantes emergentes.

Chemical evaluation of the solar photo-Fenton process for wastewater treatment by UHPLC-QqLIT-MS. Determination of emerging contaminants.

Flor Ximena Cadena Aponte

Curso académico 2022-2023

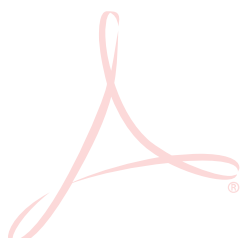
Convocatoria julio

**Evaluación química de procesos de tratamiento de agua por UHPLC-QqLIT-MS/MS.
Determinación de contaminantes emergentes**

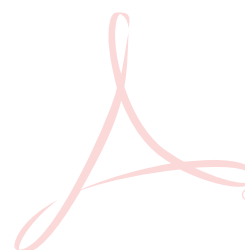
Memoria del Trabajo Fin de Máster en Bieconomía Circular y Sostenibilidad por
Flor Ximena Cadena Aponte

Almería, 25 de agosto de 2022

Fdo.: Flor Ximena Cadena Aponte



Fdo.: Patricia Plaza Bolaños



Fdo.: Ana María Agüera López

Agradecimientos

El presente trabajo supone el cierre de una experiencia enriquecedora tanto en el ámbito profesional como personal. Por este motivo quiero mostrar mi sincero agradecimiento:

- A Eva Jambrina Hernández, por ser una bella persona conmigo, tener la paciencia y ayudarme en el desarrollo del trabajo, brindándome su ayuda con una sonrisa cálida. Muchas Gracias.
- A mis tutoras Ana Agüera López y Patricia Plaza Bolaños, que no solo han sido mis profesoras, sino, grandes consejeras. Me han apoyado incondicionalmente, siendo la principal fuente de sabiduría, enriqueciendo con creces esta experiencia. Gracias por darme la oportunidad de seguir desarrollándome a nivel profesional.
- A Francisco Javier Egea González por tenderme su mano de forma desinteresada, brindándome su cariño, comprensión. Excelente profesional y maravillosa persona.

Aprovecho también esta linda ocasión para seguir agradeciendo a todos y cada uno de mis profesores, por dejar un granito de conocimiento en mi haciendo posible mis méritos académicos. Por otro lado, mostrar mi gratitud a mis compañeros de laboratorio, Elizabeth Gualda Alonso y Paula Soriano Molina por contribuir en esta experiencia y guiarme en todo lo necesario. Y en especial, a la persona que me ha acompañado de cerca en el cierre de esta etapa, gracias a Mario Francisco Caparros Asensio, por sacarme una sonrisa con tus palabras positivas en cada momento.

También agradecer al proyecto LIFE PureAgroH2O (LIFE17 ENV/GR/000387) por financiar mi contrato de investigación, en el marco del cual se ha realizado parte de este trabajo.

He dejado para el último momento a la mujer más maravillosa, tenaz y luchadora: mi madre, que me enseñó el significado de la palabra esfuerzo, con la que tanto he conseguido prosperar. Todo lo que soy se lo debo a ella y todos mis éxitos en la vida han sido fruto de su titánico esfuerzo y apoyo incondicional.

MEMORIA

ÍNDICE

1.	RESUMEN.....	3
2.	ABSTRACT	3
3.	INTRODUCCIÓN.....	4
3.1.	LA ESCASEZ DE AGUA: NECESIDAD DE FUENTES ALTERNATIVAS.....	4
3.1.1.	La desalación para agricultura en España	6
3.1.2.	Regeneración del agua.....	7
3.2.	REUTILIZACIÓN DEL AGUA.....	8
3.2.1.	Estrategia española de economía circular para reutilización del agua	9
4.	DIRECTIVA MARCO DEL AGUA.....	11
5.	CONTAMINACIÓN DEL AGUA	14
5.1.	Contaminantes emergentes como fuente de contaminación del agua ..	14
6.	TRATAMIENTOS DE REGENERACIÓN.....	17
6.1.	Pretratamiento.....	17
6.2.	Tratamiento Primario.....	18
6.3.	Tratamiento Secundario o Biológico	19
6.4.	Tratamiento Terciario	20
7.	PROCESO DE FOTO-FENTON.....	21
7.1.	Parámetros que influyen en el proceso foto-Fenton.....	22
8.	DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE MICROCONTAMINANTES EN AGUA..	23
8.1.	Cromatografía líquida	23
8.2.	Espectrometría de masas	24
9.	OBJETIVOS.....	27
10.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	27
10.1.	REACTIVOS Y MATERIALES	27
10.2.	TRATAMIENTO MEDIANTE FOTO-FENTON SOLAR: PUNTOS DE MUESTREO Y PRETRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS.....	29
10.3.	ANÁLISIS MEDIANTE UHPLC-QqLIT-MS/MS.....	30
11.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	32
11.1.	Definición del plan de muestreo	32
11.2.	Contaminantes identificados y eficiencia de eliminación	33
11.3.	Efecto de las condiciones ambientales.....	37
11.4.	Efecto del pretratamiento y reproducibilidad del proceso en continuo	38
12.	CONCLUSIONES.....	39
13.	BIBLIOGRAFÍA.....	40

14. ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS.....	45
ANEXOS	47
ANEXO 1: Método desarrollado por el grupo de investigación donde se realizó el presente trabajo. Tiempo de retención y parámetros MRM optimizados para las dos transiciones empleadas (1 y 2).....	48

1. RESUMEN

Los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales son una importante fuente de contaminación para las aguas receptoras, debido a la presencia de un gran número de microcontaminantes orgánicos. Por ello, es necesario disponer de i) tratamientos terciarios eficaces, que eliminen o reduzcan la presencia de estos compuestos y ii) de metodologías analíticas avanzadas, capaces de determinar su presencia a las bajas concentraciones a las que estos compuestos están presentes (ng- μ g/L). En este trabajo se ha llevado a cabo la evaluación analítica de un proceso de tratamiento por foto-Fenton solar a pH 2.8, aplicado a un efluente de secundario real procedente de la depuradora El Bobar localizada en Almería. Para ello se ha hecho uso de una planta experimental a escala demostrativa, que emplean un reactor de tipo *raceway* operado en continuo. Para el análisis se ha empleado un sistema de cromatografía líquida de ultra-alta resolución acoplado a un espectrómetro de masas híbrido cuadrupolo-trampa de iones lineal (UHPLC-QqLIT-MS/MS), altamente selectivo y sensible. Los resultados obtenidos han permitido demostrar la eficacia del tratamiento aplicado en diferentes condiciones operacionales, obteniéndose en todos los casos una reducción superior al 85% de la carga total de contaminantes detectada en el efluente bruto.

Palabras clave: Estación Depuradora de Agua Residual (EDAR), Contaminantes Emergentes (CE), Foto-Fenton Solar, Cromatografía líquida de alta resolución; Espectrometría de Masas (MS); Regeneración de Aguas.

2. ABSTRACT

Effluents from wastewater treatment plants are a major source of pollution to receiving waters due to the presence of many organic micropollutants. Therefore, it is necessary to have i) effective tertiary treatments, which eliminate or reduce the presence of these compounds and ii) advanced analytical methodologies, capable of determining their presence at the low concentrations at which these compounds are present (ng-g/L). In this work, the analytical evaluation of a solar photo-Fenton treatment process at pH 2.8, applied to a real secondary effluent from the El Bobar wastewater treatment plant in Almeria, Spain, has been carried out. For this purpose, a demonstration-scale experimental plant has been used, employing a continuously operated *raceway* reactor. An ultra-high resolution liquid chromatography system coupled to a highly selective and sensitive linear ion trap-quadrupole hybrid mass spectrometer (UHPLC-QqLIT-MS/MS) has been used for the analysis. The results obtained have made it possible to demonstrate the effectiveness of the treatment applied under different operational conditions, obtaining in all cases a reduction of more than 85% of the total load of pollutants detected in the raw effluent.

Keywords: Wastewater Treatment Plants (WWTPs), Emerging Contaminants (ECs), Solar Photo-Fenton, High-Performance Liquid Chromatography (HPLC); Mass Spectrometry (MS); Water Reclamation.

3. INTRODUCCIÓN

3.1. LA ESCASEZ DE AGUA: NECESIDAD DE FUENTES ALTERNATIVAS

Actualmente en nuestro planeta, el agua, uno de los más preciados bienes para el ser humano, se enfrenta a una problemática de carácter creciente. El ritmo de vida de nuestra sociedad caracterizado por el avance de la tecnología, el crecimiento de la industria, o la necesidad de una elevada producción agrícola, entre otras actividades del ser humano, son factores que han llevado a que este recurso imprescindible para la vida se vea comprometido¹.

La población crece a ritmo de aproximadamente cuatro millones de personas por día, en otras palabras, cien millones de personas cada año. Este hecho ha desencadenado un aumento en la demanda de agua, produciendo una creciente presión sobre el recurso hídrico. La **Figura 1** representa, mediante líneas, la evolución de la disponibilidad de agua renovable por habitante y año. La línea verde representa la disponibilidad real, mientras que la azul la disponibilidad total².

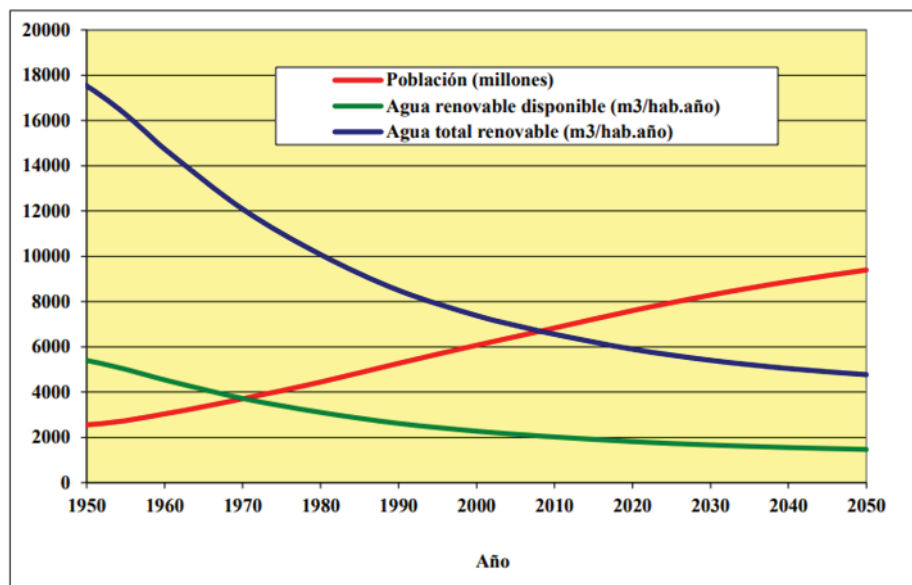


Figura 1. Proyección de la disponibilidad de agua y evolución de población mundial².

El efecto del crecimiento de la población lleva consigo el aumento del uso del agua en actividades domésticas, producción de energía e industria, siendo esta última un importante usuario de agua, representando entre el 57% (Europa) y el 10% (Asia) del consumo total de agua³. Por otro lado, el agua para riego y producción de alimentos constituye una de las mayores presiones sobre los recursos de agua dulce, ya que la agricultura representa más del 70% de las extracciones mundiales de agua dulce y hasta el 90% en algunas economías de rápido crecimiento⁴.

Esta situación ha originado que aumente la preocupación sobre la calidad del agua, debido a que, según el Informe de Riesgo Global del Foro Económico Mundial⁵ se ha convertido en uno de los mayores problemas medioambientales en países industrializados, donde la calidad del agua se ve afectada por diversos contaminantes. Este problema se suma a la escasez del recurso hídrico, no solo esencial para la supervivencia humana y pilar para el desarrollo económico, sino también fundamental para los servicios eco-sistémicos sostenibles que no podrían funcionar sin un adecuado suministro de agua de calidad. El impacto que se genera cuando los seres humanos, acceden o utilizan recursos hídricos va en aumento, hasta llegar a degradar los ríos, lagos, acuíferos subterráneos o humedales que abastecen el agua⁶. Si no se realizan cambios en la forma de gestionar el recurso natural, se estima para el año 2030 un déficit del 40% en el suministro de agua a nivel mundial, al aumentar la concentración y los efectos ecológicos de los contaminantes. La escasez actual es un factor de estrés clave en muchos ecosistemas fluviales, debido a que tiende a exacerbar los efectos perjudiciales de otros factores de estrés⁷.

El término sostenibilidad hace 50 años no formaba siquiera parte del vocabulario, se vivía en un pensamiento donde los recursos naturales eran abundantes, sin contemplar que su explotación desencadenaría esta problemática. Sin embargo, la necesidad de avanzar hacia un economía circular (EC)⁸ y sostenible aumenta de forma acelerada, en especial en lo que respecta al uso del agua. Por ello, se buscan alternativas al consumo directo de los recursos disponibles, como la regeneración de las aguas residuales y su reutilización, tanto si el objetivo es gestionar los nutrientes en los efluentes tratados o por lo contrario es el poder incrementar los suministros de agua, en especial para su uso en riego agrícola, puesto que la agricultura es la actividad que depende en mayor medida de esta.

Cada vez los suministros de agua dulce son más limitados, haciendo que el sector agrario se vea negativamente comprometido, viéndose obligado a apoyarse en las tecnologías como la desalación y la reutilización de agua, alternativas que no solo sirven para cubrir la brecha de escasez, si no para la obtención de abastecimientos y calidad de agua de manera más productiva, eficiente y sobre todo sostenible⁹.

Hoy en día los sistemas de desalación y de regeneración de aguas residuales son los procesos más relacionados con la EC en materia de agua. La explotación de agua marina era un recurso no aprovechado, si bien actualmente en España existen en funcionamiento alrededor de 765 desaladoras, con una eficiencia de desalación de alrededor de 3.000.000 m³/día¹⁰. Por su uso, las aguas desaladas se emplean para consumo humano, procesos industriales y para riego de cultivos de alto valor comercial en invernaderos, haciendo de la desalación una estrategia importante para el abastecimiento de agua, y posicionándose dentro de la política hídrica en España, debido a que juega gran papel dentro de la economía social y ambiental¹¹.

Las primeras investigaciones sobre desalación se iniciaron en la década de los 50. La desalación se produce mediante diversos tipos de procesos (**Figura 2**), con objetivo de producción de agua dulce, aunque desafortunadamente lo costos que presenta son elevados para implantarse como método tradicional de riego. Constituye uno de los círculos más cerrados en el uso de los recursos, debido a la captación directa del agua

del mar y/o aguas salobres para ser tratadas de modo que se elimine cualquier compuesto u organismo, así como la concentración de sales que impide su empleo. A parte del desarrollo de nuevas tecnologías en la utilización de distintos tipos de membranas y de la necesidad de reducción de costes energéticos, otro de los objetivos es el desarrollo de aplicaciones de la salmuera resultante, a fin de que se pueda usar como materia prima secundaria o bien para la obtención de energía, por ejemplo, mediante el empleo de microorganismos electrogénicos¹¹, ya que el retorno de la salmuera al mar tiene un impacto negativo en los ecosistemas marinos.

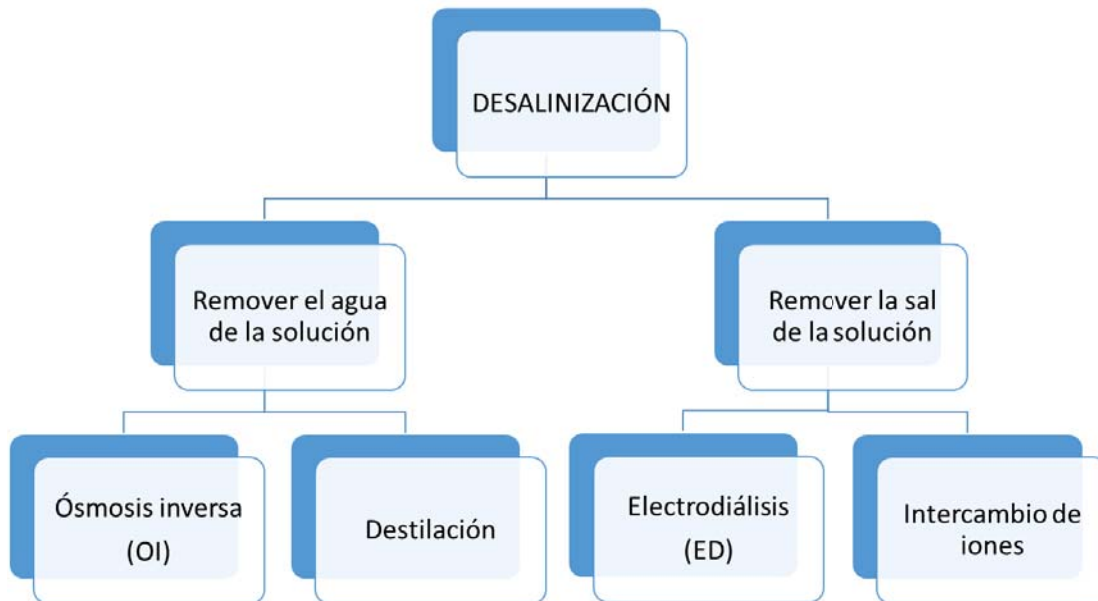


Figura 2. Esquema simplificado de los procesos de desalación. Modificado de¹¹.

3.1.1. La desalación para agricultura en España

España es el cuarto país del mundo en capacidad de producción en plantas desaladoras, después de Arabia Saudí, Estados Unidos y Emiratos Árabes Unidos, y el primero de Europa. La utilización de esta aplicación en los últimos años se encuentra en un 21%, ya que el déficit hídrico ha llevado a la comunidad agrícola del levante español y de las Islas Canarias a considerar la desalación para sus cultivos.

Aunque presenta grandes ventajas, la parte negativa de este proceso para la agricultura es la presencia de Boro en el agua, debido a su toxicidad para diversos cultivos. Su eliminación puede desencadenar el desequilibrio químico del agua representado por la relación de absorción de sodio (SAR), además, supone costes bastante elevados. Para paliar y evitar este problema, normalmente se mezclan aguas de orígenes diferentes que reducen el coste global de la producción. La **Tabla 1**, recoge los diferentes precios, aportaciones de agua y suministro de agua desalada de la Comunidad de Regantes de la provincial de Almería.

Tabla 1. Precios, dotaciones y mezcla de agua en Comunidad de Regantes de la provincia de Almería. Datos obtenidos de¹². Coste del agua desalada subvencionado*

Fuente de agua	Dotación (Hm ³ /año)	Conductividad del agua (µS/cm)	Coste del agua (€/m ³)
Trasvase Negratín	5	1.300	0.23
Trasvase Tajo-Segura	5.32	2.000	0.11
Subtotal	10.32	1.661	0.17
Pozos	1.5	3.500	0.09
Agua desalada	4.5	300	0.34*
Subtotal con agua desalada	16.32	1.455	0.21

Esta panorámica puede verse modificada y comprometida en un futuro si continúa incrementando el cambio climático y el calentamiento global. En conclusión, se puede decir que, el empleo de agua desalada para complementar otros recursos de carácter convencional es una apuesta segura de suministro de agua de calidad, sin embargo, como se ha mencionado, los costos son evidentemente poco sostenibles y continúa la búsqueda de nuevas alternativas de reutilización más económicas y perdurables.

3.1.2. Regeneración del agua

En primer lugar, es necesario comprender que las aguas regeneradas son aguas residuales depuradas que han sido sometidas a un proceso de tratamiento complementario para que puedan reutilizarse en usos que no implique consumo humano. Poder reutilizar el agua origina una disminución de los vertidos y, en consecuencia, incrementa su uso en actividades de exigencia menor de calidad, siendo los principales:

- Usos agrícolas: riego de cultivos con sistema de aplicación del agua que permita el contacto directo del agua regenerada con las partes comestibles para alimentación humana en fresco, no fresco, riego de pastos y acuicultura.
- Usos urbanos: riego de jardines privados o urbanos, limpieza de calles, lavado industrial de vehículos y sistemas contraincendios.
- Usos industriales: agua de procesos y limpieza excepto en la industria alimentaria.
- Usos recreativos y medioambientales: campos de golf, estanques, masas de agua y caudales circulantes ornamentales, en los que está impedido el acceso público al agua, recarga de acuíferos, riego de bosques, quedando totalmente prohibido el uso en fuentes.

Someter una parte del agua depurada a este proceso, además de comportar beneficios sociales y ambientales, resuelve parte de los problemas derivados del déficit hídrico que pueden sufrir algunas poblaciones, ya que el beneficio más importante es la posibilidad de reservar el agua de mejor calidad para los usos más exigentes, tales como la producción de agua potable¹³. Hoy en día España es el primer país europeo en capacidad de reutilización, la legislación específica que regula la reutilización desde 2007, se plasma en el Real Decreto 1620/2007 que recoge los criterios de calidad

diferenciados según los usos a que se destine, aportando límites de obligado cumplimiento. Además, España, debido a que su producción es de más de 450 Hm³/año de agua tratada, representa el 10 % de los caudales de aguas empleadas para el abastecimiento urbano¹³.

3.2. REUTILIZACIÓN DEL AGUA

Desde una visión hídrica, España se distingue por su diversidad geográfica, caracterizada por el sur con escasez de lluvias y en contraposición por el norte lluvioso, lo que da lugar a una heterogeneidad de entornos hidrológicos. El consumo de agua cada vez es mayor y las escasas precipitaciones no contribuyen a paliar esta necesidad, desencadenando el conocido “estrés hídrico”, donde tiene un papel fundamental el cambio climático, pudiendo incluso causar impactos y riesgos en el ciclo hidrológico.

Así como en España, este fenómeno se refleja a nivel mundial, como se puede observar en la **Figura 3**, donde se realiza una clasificación cromática de los países según la intensidad de estrés hídrico que presentan. En color naranja se agrupan 31 países con un estrés hídrico medio (water stress index , con sus siglas en inglés WSI) ($0.3 < WSI < 0.7$) y en color rojo aquellos que presentan un estrés hídrico severo ($WSI > 0.7$) acogiendo un total de 22 países¹⁴.

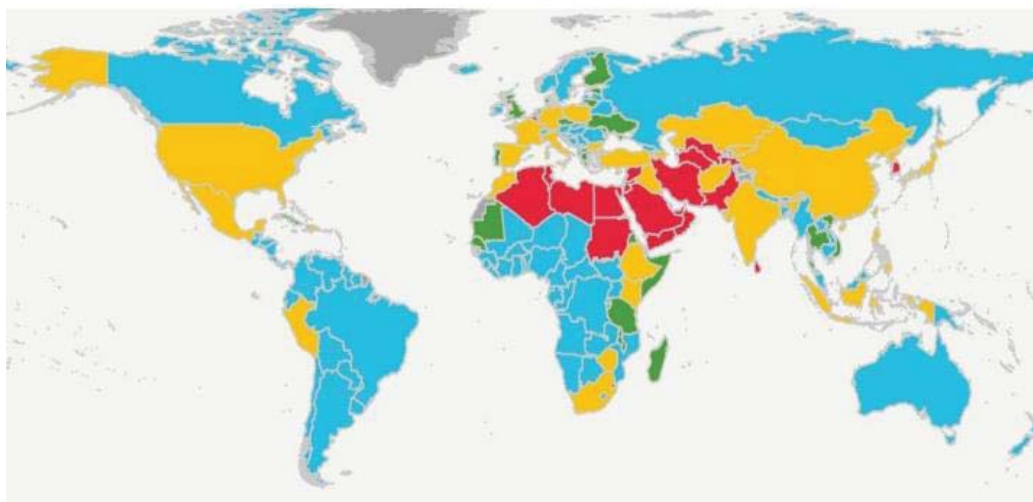


Figura 3. Nivel de estrés hídrico. Indicador de estado global.

Diversos estudios realizados prevén el incremento del estrés hídrico, además revelando que la vertiente mediterránea se enfrenta a niveles altos, provocado por el turismo (entre otros factores), ya que, es bien sabido que origina un aumento de la población con todo lo que conlleva en cuanto a recursos asociados. Un claro ejemplo son los campos de golf en España y en particular en la vertiente mediterránea, situación que se puede observar en la **Figura 4**.

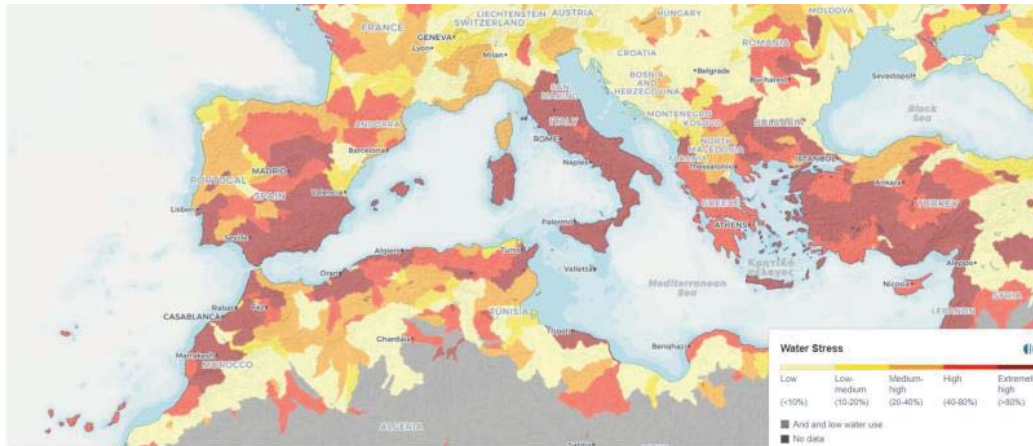


Figura 4. Nivel de estrés hídrico en España y la región mediterránea¹⁵.

Esta problemática no solo provoca la degradación del medio ambiente y la disponibilidad del agua, sino que también traerá consecuencias y alteraciones a nivel social y sobre todo económicas. Entre las 20 cuencas europeas con estrés hídrico, 9 pertenecen a territorio español. La Directiva Marco del Agua (DMA) implementa exigencias que a día de hoy no se cumplen por lo que los análisis de calidad de gran parte de las masas de agua continental no son óptimos, debido a un elevado nivel de nitrificación de las aguas subterráneas. Todo este escenario muestra la necesidad de una adecuada gestión y administración de los recursos hídricos, bajo una visión sostenible y alineados hacia principios de la economía circular, donde se enfocan las aguas residuales como “el recurso desaprovechado a aprovechar” debido a que es uno de los campos que más capacidades de futuro posee¹⁶.

3.2.1. Estrategia española de economía circular para reutilización del agua

El modelo económico actual es lineal, basado en el polinomio “tomar-fabricar-consumir-eliminar” y es agresivo con el medio ambiente, pensamiento que tiene tendencia a agotar las fuentes de suministro, mostrando la necesidad de un cambio de filosofía a nivel mundial, y una necesidad de dirigir las estrategias hacia una EC¹⁷.

Es importante comprender y generar una definición de EC, pudiéndose considerar como modelo económico sostenible. Entre los principios de la EC se incluyen: 1) el empleo de la cantidad mínima posible de recursos naturales necesarios para cubrir las demandas requeridas en cada momento, incluidos la energía y el agua; 2) una selección de los recursos realizada de forma inteligente, empleando materias reciclables siempre y cuando cumplan los requisitos necesarios y evitando de este modo la utilización de materiales no renovables, previniendo la generación de residuos y aprovechando los recursos utilizados para seguir incluyéndolos y recirculándolos en el sistema económico el mayor tiempo posible; y 3) permitir restituir el capital natural, además de disminuir los impactos ambientales¹⁸. Todo ello con el objetivo de la reducción de la producción de residuos hasta llegar al conocido “residuo cero” tratando de dar utilidad y maximizar el aprovechamiento de los productos o sustancias que no se ha podido evitar generar; donde se incluye tanto ciclos biológicos como tecnológicos. De este modo se consigue la valorización de los residuos generados, en otras palabras, el objetivo es conseguir la desvinculación del crecimiento económico del consumo infinito de recursos con potencial de conducir al desarrollo sostenible¹⁹.

La **Figura 5** muestra como los “residuos generados” son reciclados- reutilizados en un marco de economía circular, en el que se rompen los esquemas de una economía de base lineal para pasar al escenario donde los residuos dejan de ser sustancias u objetos sin valor alguno para cobrar un significado de uso y sostenibilidad, consiguiendo cerrar el círculo del ciclo de vida útil.



Figura 5. Esquema conceptual de la economía circular²⁰

Este pensamiento puede trasladarse al agua residual. El agua, tras su empleo en diversos usos sufre contaminaciones, pero no significa que no pueda reutilizarse y quitarle esa etiqueta de “residuo a desechar”, sino todo lo contrario, llevar a cabo la valorización de este producto mediante su integración en el ciclo productivo y también, su incorporación en el ciclo hidrológico con las pertinentes medidas y garantías medioambientales y sanitarias (**Figura 6**).



Figura 6. Ejes de actuación de la Estrategia Española de Economía Circular²⁰

Por tanto, se puede decir que la reutilización del agua es considerada una herramienta valiosa para minimizar la presión que sufren los recursos hídricos naturales, siendo uno de los pilares considerados en la Estrategia Española de Economía Circular²¹.

La depuración y tratamiento de aguas residuales tiene como objetivo proteger el medio ambiente de los efectos negativos que acarrea el vertido de residuos urbanos y/o de los sectores industriales. La reutilización de aguas regeneradas conduce a una auténtica práctica de EC con múltiples beneficios, entre los que se destacan:

- Permite tener recursos de calidad para el abastecimiento, disminuyendo además la demanda de agua y provocando la reducción de presión que existe sobre ríos y acuíferos. Estudios realizados en 2018 por Petit-Boix y Sina Leopold²² muestran la necesidad de considerar el desarrollo de la planificación urbana y cómo puede afectar al uso eficiente de agua.
- Reduce la carga de contaminantes que se vierte a los sistemas naturales, especialmente en aguas costeras y ríos, ya que, disminuye el vertido neto.
- Favorece el reciclado de nutrientes para actividades agrícolas con beneficios ambientales, debido a la reducción de la huella ecológica asociada a los fertilizantes agrarios, y beneficios económicos relacionados con el menor empleo de fertilizantes.

4. DIRECTIVA MARCO DEL AGUA

Los vertidos de aguas residuales pueden originar diferentes tipos de problemas medioambientales. Actualmente, para controlarlos existe una amplia legislación al respecto. La política medioambiental europea recoge dentro de sus principios la protección, conservación y mejora de la calidad del agua, de igual modo, hace referencia del uso prudente y racional de los recursos naturales²³

El 23 de octubre del año 2000 entró en vigor la Directiva 2000/60/CE del parlamento Europeo y del Consejo “Directiva Marco del agua (DMA)”, que contemplaba mejoras de protección, gestión y planes sostenibles de las aguas como: i) la importancia de un empleo racional de los recursos mediante una gestión planificada, ii) el control de vertidos y iii) la gestión de los recursos hídricos, que no debe realizarse según criterios administrativos, sino mediante división física, es decir, con objetivos de establecer un marco para la protección de las aguas superficiales continentales, las aguas costeras, aguas de transición y subterráneas, que garanticen el consumo eficiente de agua en buen estado²⁴.

La DMA denota que todos los servicios conformados en la extracción, depósito, embalse, así como tratamiento y distribución de aguas superficiales o subterráneas y depuración de aguas residuales, sean englobados como “servicios relacionados con el agua”. De igual modo, indica que este es un servicio de interés global, tal y como se define en la Comunicación de la Comisión en el Diario Oficial de las Comunidades Europeas²⁵. La DMA atribuye obligaciones a los Estados miembros de adoptar las disposiciones administrativas oportunas, incluida la designación de la autoridad competente apropiada, para la aplicación de las normas de la Directiva en la parte de cualquier demarcación hidrográfica internacional situada en su territorio, velando por su protección con objetivo de evitar el deterioro de su calidad, cumpliendo los requisitos reunidos en la Directiva 80/778/CEE y la Directiva 98/83/CE²⁶. Por ende, crece la necesidad de atender la recogida, tratamiento y vertido de las aguas residuales (AR) de ciertos sectores industriales y urbanas, para así, poder proteger al medio ambiente de los factores negativos de los vertidos de AR, aprobándose el 21 de mayo de 1991 la Directiva 91/271/CEE sobre tratamiento de las aguas residuales urbanas²⁷, donde los Estados miembros tienen la obligación de prestar sistema colectores para las AR y someter a estas a un tratamiento secundario o, en su defecto, a un proceso equivalente antes de ser vertidas.

Se encuentran de igual modo las directivas dirigidas al agua de consumo humano, entendiéndose por las mismas aguas para cocinar, beber, preparar alimentos, de usos domésticos, es decir, aguas empleadas para fines cotidianos. El 3 de noviembre de 1998 se publica la Directiva 98/83/CEE relativa a la calidad de estas aguas, teniendo como principal objetivo la protección de la salud de las personas ante los efectos negativos provenientes de contaminación de aguas para consumo humano, asegurando de este modo la limpieza y salubridad²⁶. El 20 de julio se aprueba el Real Decreto Legislativo 1/2001 denominado “Ley de Aguas” con objeto de regular el dominio público hidráulico (DPH)²⁸.

En lo que respecta a la reutilización de aguas residuales tratadas en España, los usos admitidos, así como los criterios de calidad y procedimientos que se deben cumplir, se recogen en el Real Decreto 1620/2007 del 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas, cuyo objetivo general es la promoción y mejora de los sistemas que permitan alcanzar parámetros de calidad de aguas compatibles con la salud de la población²⁹. Se definen las aguas regeneradas como aguas residuales depuradas que, en su caso, han sido sometidas a un proceso de tratamiento adicional o complementario que permite adecuar su calidad al uso al que se destinan. Los criterios de calidad para la reutilización sufren modificaciones dependiendo del uso. En el Anexo I se recoge la evaluación de la calidad de las aguas regeneradas, las cuales se evalúan mediante análisis de muestras tomadas sistemáticamente, considerando a las mismas adecuadas si los controles analíticos de un trimestre cumplan lo siguiente:

- El 90% de las muestras han de tener resultados inferiores a los VMA (valores máximos admisibles) en todos los parámetros especificados en el Anexo I.1.
- Las muestras que superen el VMA no deben de sobrepasar los límites de desviación establecidos.
- Para sustancias peligrosas se debe asegurar el respeto de las Normas de Calidad Ambiental en el punto de entrega de las aguas regeneradas, según la legislación propia de aplicación.

Recogiéndose los diferentes parámetros en la **Tabla 2**, donde se puede apreciar los límites de desviación máxima especificados para los diferentes parámetros analizados en las aguas regeneradas.

Tabla 2. Límites de desviación máxima en las aguas residuales²⁹.

Parámetro	Límite de desviación máxima ^a
Nematodos intestinales	100% del VMA ^b
<i>Escherichia coli</i>	1 unidad logarítmica
<i>Legionella spp</i>	1 unidad logarítmica
<i>Taenia saginata</i>	100% del VMA
<i>Taenia solium</i>	100% del VMA
Sólidos en suspensión	50% del VMA
Turbidez	100% del VMA
Nitratos	50% del VMA
Nitrógeno total	50% del VMA
Fósforo total	50% del VMA

Sin embargo, a pesar de existir una normativa propia en España sobre reutilización de recursos hídricos, el parlamento Europeo ha establecido recientemente, en el Reglamento 2020/741³⁰, los requisitos mínimos de calidad y control del agua y disposición sobre gestión del riesgo, para la utilización segura de las aguas regeneradas en el contexto de una gestión integrada del agua. El reglamento incluye requisitos que deberán ser incorporados en la legislación española, como la demanda Biológica de Oxígeno (DBO₅).

También realiza una clasificación para definir la clase de calidad mínima del agua regenerada (A, B, C y D). Estas clases de calidad de las aguas y sus usos agrícolas y métodos de riego permitidos se recogen en la **Tabla 3**. El Reglamento pretende garantizar que las aguas regeneradas sean seguras para el riego agrícola y, de esta forma, asegurar un alto nivel de protección del medio ambiente y de la salud humana y la sanidad animal, promover la Economía Circular, apoyar la adaptación al cambio climático, y contribuir a los objetivos de la Directiva 2000/60/CE, al hacer frente a la escasez de agua y a la consiguiente presión sobre los recursos hídricos de manera coordinada en toda la Unión³¹.

Tabla 3. Clase de calidad de aguas regeneradas destinadas al riego agrícola³¹.

Clase de calidad mínima de las aguas regeneradas	Categoría de cultivo (*)	Método de riego
A	Todos los cultivos de alimentos que se consumen crudos en los que la parte comestible está en contacto directo con las aguas regeneradas y los tubérculos que se consumen crudos	Todos los métodos de riego
B	Los cultivos de alimentos que se consumen crudos cuando la parte comestible se produce por encima del nivel del suelo y no está en contacto directo con las aguas regeneradas, los cultivos de alimentos transformados y los cultivos no alimenticios, incluidos los cultivos utilizados para alimentar a animales productores de carne o leche	Todos los métodos de riego
C	Los cultivos de alimentos que se consumen crudos cuando la parte comestible se produce por encima del nivel del suelo y no está en contacto directo con las aguas regeneradas, los cultivos de alimentos transformados y los cultivos no alimenticios, incluidos los cultivos utilizados para alimentar a animales productores de carne o leche	Riego por goteo (**) u otro método de riego que evite el contacto directo con la parte comestible del cultivo
Clase de calidad mínima de las aguas regeneradas	Categoría de cultivo (*)	Método de riego
D	Cultivos destinados a la industria y a la producción de energía y de semillas	Todos los métodos de riego (***)

(*) En caso de que un tipo determinado de cultivo regado corresponda a varias categorías del cuadro 1, se le aplicarán los requisitos de la categoría más estricta.

(**) El riego por goteo es un sistema de microrriego capaz de suministrar el agua en gotas o pequeños chorros a los vegetales y consiste en un goteo de agua sobre el suelo o directamente bajo la superficie en cantidades muy pequeñas (2-20 litros/hora) con un sistema de tubos de plástico de pequeño diámetro provistos de unos orificios denominados goteros de riego.

(***) En el caso de métodos de riego que imitan la lluvia, debe prestarse especial atención a la protección de la salud de los trabajadores o los transeúntes. A tal efecto, se aplicarán las medidas preventivas adecuadas.

Cabe señalar que, actualmente, ni la presencia ni la liberación de microcontaminantes orgánicos por parte de las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas al medio ambiente está regulado, exceptuando Suiza, que establece en su legislación una lista de sustancias indicadoras (diclofenaco, mecoprop, benzotriazol, sulfametoxazol y carbamazepina), teniendo como objetivo la reducción del 80 % de estos CE en los efluentes de las depuradoras. Se trata ésta de una normativa pionera en el campo de tratamiento de aguas, ya que, especifica la necesidad de implementar tratamientos adicionales específicamente para la eliminación de microcontaminantes³².

5. CONTAMINACIÓN DEL AGUA

La primera mención sobre contaminación hídrica a nivel mundial fue realizada en 1961 por las Naciones Unidas, asegurando que se considera agua contaminada cuando su composición se ve alterada como consecuencia de la actividad humana de manera indirecta o directa, provocando esta contaminación el uso reducido debido a su incapacidad de empleo. Más adelante, surgieron nuevas definiciones para la contaminación, siendo definida por la Carta Europea del Agua como modificaciones, generalmente producidas por acción humana, originando que la calidad del agua sea impropia y peligrosa para el consumo hasta el grado de ser considerada no apta para la industria, la agricultura, la pesca y otras actividades como el uso doméstico³³.

Estas definiciones comparten la misma causa, haciendo responsable a la acción humana. La contaminación hídrica se clasifica siguiendo diversos criterios:

- Según la procedencia de los contaminantes, ya que pueden ser fuentes antropogénicas originadas por consecuencia de actividades humanas o por fuentes naturales, donde el agua se contamina por atravesar terrenos cambiando su composición inicial
- Según el tipo de contaminación, que puede ser biológica por presencia de microorganismos o contaminación química, debido a la presencia de sustancias de origen químico, siendo los contaminantes emergentes la preocupación de los investigadores en los últimos años.

Uno de los problemas más graves en el tema del agua es el incremento de contaminantes emergentes (CE), definiéndose éstos en términos generales como cualquier sustancia química sintética, natural o cualquier microorganismo que no se encuentre comúnmente en el medio ambiente, pero que tenga el potencial de ingresar al medio ambiente y causar efectos adversos conocidos o sospechosos para la salud humana o ecológica³⁴. Entre los CE se encuentran productos surfactantes, aditivos industriales, fármacos, plaguicidas, plastificantes, disruptores endocrinos, entre otros³⁵.

La descarga de agua residual, en ocasiones sin tratamiento previo, a los cuerpos de agua cercanos origina severas contaminaciones. En las últimas décadas, se ha prestado mucha atención a la presencia de productos farmacéuticos y de cuidado personal (*Pharmaceuticals and Personal Care Products*; PPCPs) en aguas superficiales y subterráneas. A diferencia de los contaminantes “tradicionales”, donde la contaminación se origina con mayor frecuencia por la aplicación industrial o agrícola y cuyo uso está prohibido o limitado, los PPCPs se usan y descargan continuamente, sin ningún tipo de restricción, al medio natural, dando como resultado una concentración de estado estacionario efectivo, por lo que se les ha llegado a describir como “pseudopersistente”, con probabilidad de aumentar su concentración, siendo las plantas de tratamiento de aguas residuales (EDAR) las fuentes de contaminación más estudiadas³⁶.

5.1. Contaminantes emergentes como fuente de contaminación del agua

Hoy en día, gracias al desarrollo de métodos y técnicas instrumentales de análisis químico sensibles y robustas, se ha logrado identificar y estudiar un gran número de

CE a bajas concentraciones en sistemas ambientales³⁷. Los CE incluyen una variedad de productos desarrollados para aplicaciones domésticas e industriales, tales como: pesticidas, productos farmacéuticos, productos de higiene personal e industrial y hormonas, entre otros muchos, que en muchos casos son polares, tóxicos, persistentes y bioacumulativos³⁸. Siendo clasificados como disruptores endocrinos que originan alteraciones en el comportamiento y desarrollo de los organismos vivos³⁹. Los medicamentos humanos y veterinarios son liberados continuamente al medio ambiente (**Figura 7**), originando preocupación por los efectos que pueden causar, encontrándose, por tanto, entre las líneas prioritarias de investigación de organismos de protección medioambiental y salud pública; como por ejemplo la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA) de los Estados Unidos, la Organización Mundial de la Salud (OMS) o la Comisión Europea.

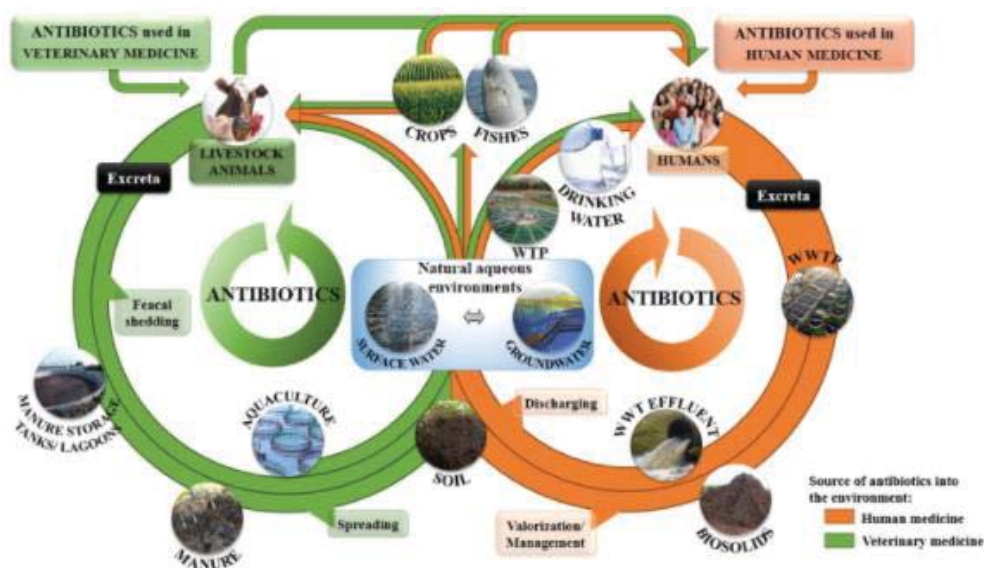


Figura 7. Vías de contaminación ambiental para los antibióticos utilizados en humanos y ganado³⁷.

Este interés ha justificado el gran número de revisiones sobre la determinación analítica, distribución y riesgos de los CE en el medio ambiente y en particular en los compartimentos acuáticos ya publicados en 2012 por Farré y col⁴⁰, y Fischer y col⁴¹, y que ha seguido en aumento hasta la actualidad. No obstante, aún el desconocimiento sobre el potencial impacto toxicológico y ecológico de los CE en los ecosistemas acuáticos es amplio. Hasta la fecha, se han informado más de 200 productos farmacéuticos diferentes (**Tabla 4**) en las aguas fluviales de todo el mundo, con concentraciones de hasta 6,5 mg/L para el antibiótico ciprofloxacino⁴².

Una de las fuentes principales de entrada de antibióticos y sus subproductos son las aguas residuales agrícolas, municipales e industriales, debido a que entre un 30 – 90% de los antibióticos administrados a los animales y humanos son eliminados mediante las heces y orina, en gran parte sin metabolizar, jugando un gran papel los tratamientos convencionales de aguas residuales y agua reciclada⁴³. La existencia de estos compuestos en los ecosistemas genera gran preocupación y la necesidad de limitar su aparición cada vez es mayor para algunos compuestos, como por ejemplo, amoxicilina,

eritromicina, sulfametoxazol, ofloxacino y roxitromicina que pueden encontrarse a elevadas concentraciones, de hasta 1139, 657, 106 y 23.5 ng/L, respectivamente⁴⁴.

Tabla 4. Fármacos de importancia para la generación de CE.

GRUPO	SUBGRUPO	COMPUESTOS MAS REPRESENTATIVOS
Compuestos Farmacéuticos	Antibióticos	Claritromicina Eritromicina Sulfadimetoxina Ciprofloxacina Norfloxacina Cloranfenicol
	Hormonas	Estrona (E1) Estradiol (E2) Etinilestradiol (EE2)
	Analgésicos	Diclofenaco Ibuprofeno Paracetamol Ácido acetilsalicílico
	Antiepilépticos	Carbamazepina Pirimidona

La Comisión Europea incluyó en 2015 algunos antibióticos como claritromicina, azitromicina y eritromicina en la lista de compuestos para su observación en las aguas⁴⁵ y, posteriormente en el año 2018 compuestos como ciprofloxacina y amoxicilina⁴⁶, llegando a la lista más reciente del año 2020 donde se añadieron el sulfametoxazol y la trimetoprima⁴⁷. Con estas iniciativas se pretende promover y apoyar proyectos, acciones e iniciativas que ayuden a mitigar el desarrollo de resistencias generalizadas a los antimicrobianos, incluida la vigilancia del consumo de antibióticos y la investigación sobre la contaminación ambiental por estos medicamentos en Europa, ya que, la práctica de reutilización de aguas residuales tratadas en la región EU-Mediterránea, debido a la demanda mundial de agua, puede representar una presión adicional sobre el medio ambiente acuático. En Europa, las aguas residuales tratadas se reutilizan principalmente con fines de riego y para aplicaciones urbanas o ambientales, incluidas la reposición de aguas subterráneas debido a períodos prolongados de sequía³⁷.

Otro grupo de sustancias de interés son los conocidos como “estimulantes”, considerados como toda aquella sustancia que refuerce el estado de alerta, atención y vigilancia asociados a determinados neurotransmisores como Dopamina y Noradrenalina. Estos, junto a los antibióticos, conforman los grupos farmacéuticos con más líneas de investigación en desarrollo. En el caso de los estimulantes, esto se debe a que constituyen un indicador de contaminación antropogénica, y se detectan en la mayoría de las plantas de tratamiento de aguas residuales del mundo, generalmente a niveles de ng/L o µg/L, con concentraciones más elevadas (mg/L) registradas en medio ambiente, hospitales o en aguas residuales provenientes de la fabricación de los compuestos. Entre los estimulantes, la cafeína y la teofilina se detectan en concentraciones altas, tanto en las aguas residuales como en las aguas receptoras. Las aguas residuales de las estaciones depuradoras de la Cuenca del Mediterráneo suponen una elevada proporción de su caudal total, especialmente en periodos de sequía⁴⁸.

6. TRATAMIENTOS DE REGENERACIÓN

Las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) fueron diseñadas para la eliminación de materia orgánica e inorgánica y patógenos en suspensión y floculada. Aunque las EDAR cumplan los requisitos normativos para el tratamiento de aguas residuales (Directiva 91/271/CEE), su eficacia en la eliminación de microcontaminantes orgánicos no es completamente eficiente, viéndose la necesidad de complementar los tratamientos primarios y secundarios con tratamientos terciarios adicionales⁴⁹, cuyo objetivo es la mejora de la calidad del efluente mediante la reducción de contaminación originada. Las EDAR presentan un esquema básico general formado por dos líneas de tratamiento: línea de agua y línea de fangos (**Figura 8**).

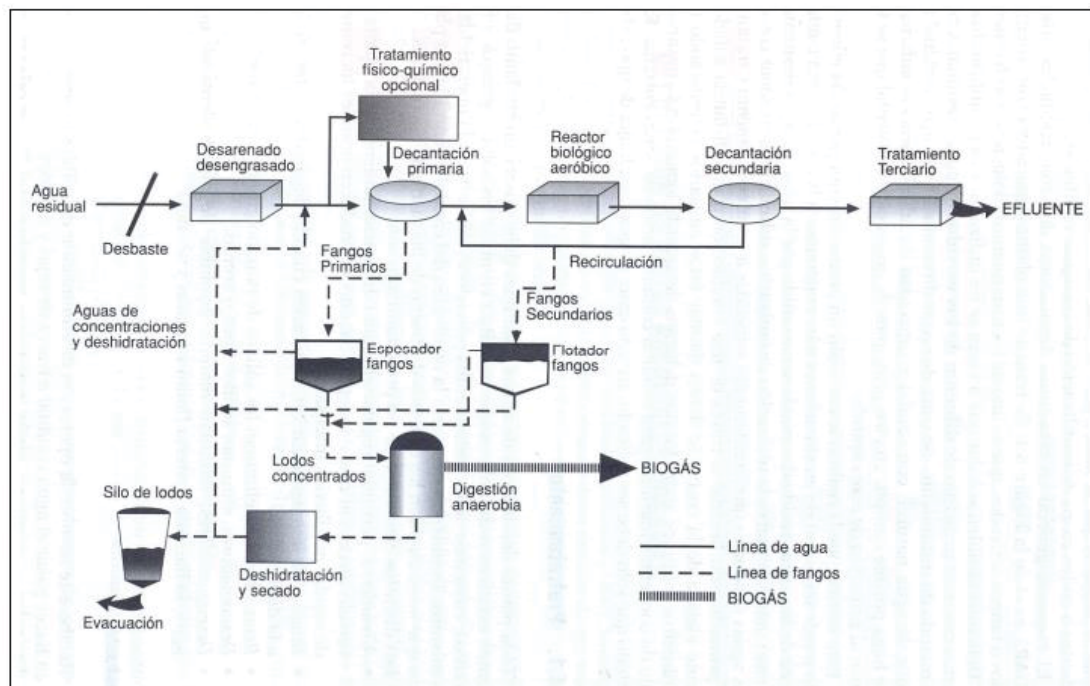


Figura 8. Esquema de una EDAR.

Dentro de la línea de agua se distinguen distintos niveles de tratamiento: pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento secundario, y tratamiento terciario. A continuación, se describen cada uno de los procesos anteriormente mencionados.

6.1. Pretratamiento

Se ubica al principio de la depuradora para llevar a cabo dos objetivos, por un lado, proteger las instalaciones contra daños fijos (eliminar los objetos de mayor tamaño y partículas abrasivas: grava, arena, huesos) y, por otro lado, evitar una reducción en la eficacia de operación, todos estos compuestos inertes serían eliminados antes de entrar en los digestores y/o reactores biológicos. El pretratamiento tiene por un lado los enrejados, los cuales eliminan sólidos por intersección y se clasifican según su tamaño de abertura⁵⁰ (**Figura 9**):

- Enrejados gruesos o rejas: protección de los equipos de la planta (bombas, válvulas)
 - Rejas gruesas: separación 5-15 cm

- Rejas finas: separación 1.5-2 cm
- Enrejados finos o tamices: protegen y eliminan sólidos de menor tamaño que llevan asociados contaminantes (N, P)
 - Tamices: aberturas 0.2-6 mm
- Desarenador: canal que permite eliminar partículas de granulometría superior a 0.2 mm con densidad y velocidad de sedimentación superior a las partículas putrescibles.

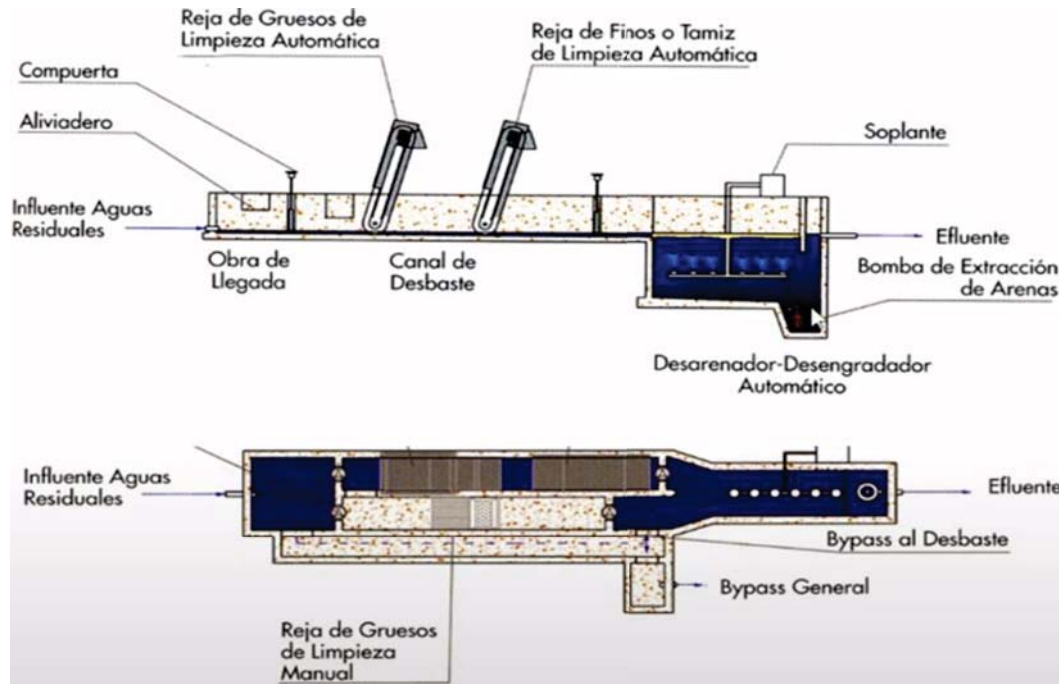


Figura 9. Diagrama de flujo del pre-tratamiento en la EDAR. En la parte superior una vista en perfil y en la parte inferior una vista en planta.

6.2. Tratamiento Primario

Se localiza en la línea de aguas, tras el pretratamiento y antes del reactor biológico. El objetivo es eliminar sólidos suspendidos sedimentables: $\geq 50\%$ de sólidos suspendidos del agua residual influente y $\geq 20\%$ de la DBO_5 (demanda biológica de oxígeno medida a los cinco días) del agua residual influente ⁵¹. Mediante decantadores primarios (**Figura 10**), se tiene un conductor por el cual entra el agua residual tras el pretratamiento. En la parte superior se localiza una campana deflectora que fuerza a que el agua no entre con una componente horizontal, sino que entre sin originar cortocircuitos, y que el agua esté todo el tiempo que corresponde al tiempo de permanencia en el decantador, siendo normalmente de 2 a 3 horas.

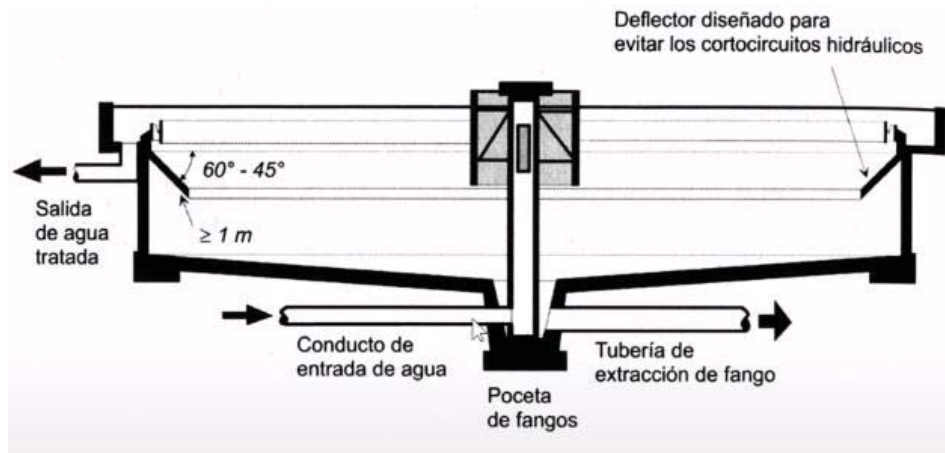


Figura 10. Decantador primario de forma circular.

Se pueden eliminar partículas coloidales mediante un proceso (físico-químico) de coagulación, floculación y sedimentación (Figura 15). Este proceso es especialmente interesante en depuradoras que reciben vertidos industriales, depuradoras con reactor biológico sobrecargado y depuradoras de zonas turísticas.

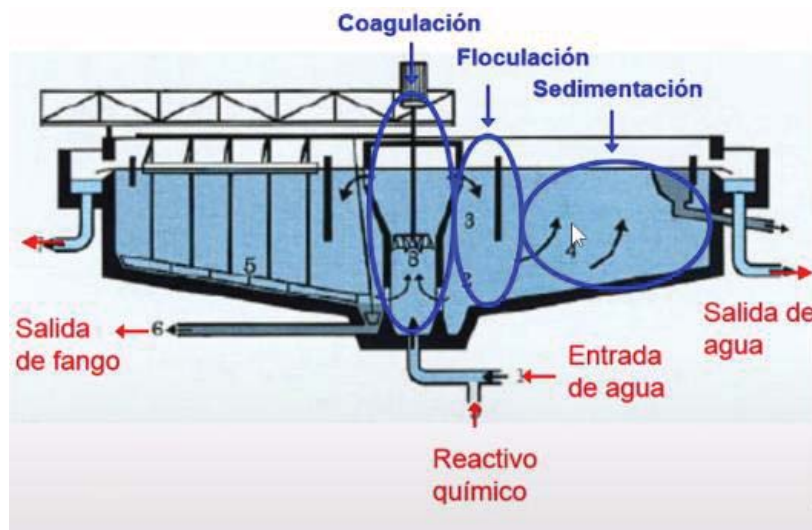


Figura 11. Proceso de coagulación, floculación y sedimentación.

Otra forma de eliminar los sólidos es favoreciendo su salida a la superficie mediante introducción de micro-burbujas de aire que se adhieren a las partículas sólidas favoreciendo su ascenso.

6.3. Tratamiento Secundario o Biológico

Se localiza en las líneas de aguas, tras el pretratamiento y tratamiento primario, con los siguientes objetivos principales⁵².

- Eliminar la materia orgánica (MO) de las aguas residuales, por el impacto que tiene el consume de oxígeno disuelto en el agua debido a la degradación biológica de los compuestos orgánicos en el medio receptor (río, lago...).
- Nitrificación: $\text{NH}_4^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$ por el impacto del consumo de oxígeno disuelto en el agua debido a la nitrificación del nitrógeno amoniacal (4.57 g

O₂/g N amoniacal) originando toxicidad para la fauna piscícola (amoníaco NH₃ y nitrito NO₂⁻).

- Eliminación de nutrientes (N y P) por el impacto de la eutrofización (proliferación exagerada de algas y plantas).
- Eliminación de patógenos.

6.4. Tratamiento Terciario

Se localiza en la línea de aguas, tras el tratamiento secundario. El objetivo principal es la eliminación de los contaminantes no eliminados previamente, como sólidos en suspensión y coloidales, material orgánica y nutrientes (N y P) asociados a estos sólidos, y microorganismos patógenos mediante eliminación de partículas por filtración, coagulación y cloración, radiación UV u ozonización⁵³. Los nuevos métodos de tratamiento terciario en desarrollo incluyen procesos de oxidación avanzada (POA), los cuales se combinan con etapa de filtración por membranas o adsorción.

- **Filtración por membranas:** La separación se lleva a cabo en función del tamaño de particular retenida. Para retirar partículas grandes se emplean membranas de microfiltración (MF) y ultrafiltración (UF). Para ablandar aguas duras y la desmineralización de agua salobre se emplea la electrodiálisis (ED). La nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI) se emplea para desalinizar el agua⁵⁴. La **Tabla 5** recoge las técnicas de membrana según el tamaño de partículas retenidas, así como el tamaño de poro para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes.

Tabla 5. Tipos de membranas según el tamaño de partícula. Modificado de⁵⁴.

	Ósmosis inversa	Nanofiltración	Ultrafiltración	Microfiltración
Membranas	Asimétrica	Asimétrica	Asimétrica	Asimétrica
Grueso	150 nm	150 nm	150-250 nm	10-150 nm
Tamaño de poro	0.002 mm	0.002mm	0.05-0.2 nm	0.2-5 mm

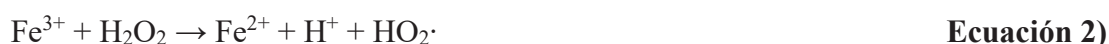
Estas técnicas de retención han recibido gran atención por su aplicación para eliminar microcontaminantes en agua potable. No obstante, aunque son capaces de alcanzar niveles altos de eficiencia en mejorar la calidad, limpieza y desinfección de agua, hasta incluso llegar a la eliminación de un 98% de cianobacterias, son técnicas que requieren un bombeo costoso de agua, generando así el incremento de los costos del proceso⁵⁵.

- **Adsorción:** Para la eliminación de partículas (adsorbato) localizadas en disolución se emplea la absorción, considerada como una herramienta de transferencia de masa de una fase líquida a una fase sólida⁵⁶. El principal adsorbente empleado en este proceso es el carbón activo biológico (BAC). Su empleo como pretratamiento reduce el ensuciamiento en la microfiltración de efluentes secundarios tratados biológicamente, además, produce una reducción de más del 90% del contenido de contaminantes⁵⁷.

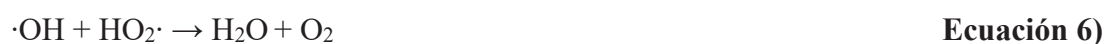
- Procesos de Oxidación Avanzada (POA): Para la eliminación de sustancias naturales o antropogénicas que se encuentran en el medio ambiente acuático han surgido en las últimas décadas, como tratamientos terciarios, las tecnologías de oxidación avanzadas (*Advanced Oxidation Technologies*, AOTs, por sus siglas en inglés), donde están incluidas las tecnologías de oxidación química (*Chemical Oxidation Technologies*, COTs) y los procesos de oxidación avanzada (*Advanced Oxidation Processes*, AOPs), que han generado gran interés en métodos de post tratamiento, generalmente aplicados después de los procesos biológicos en el tratamiento de agua residual⁵⁸. Se consideran tecnologías limpias para el tratamiento de aguas contaminadas que aplican el concepto de producción de radicales hidroxilo (HO·), que atacarán a los contaminantes orgánicos⁵⁹. Algunos de los AOP más típicos son el proceso de ozonización, oxidación catalítica húmeda con peróxido, fotocátalisis heterogénea, oxidación catalítica con aire húmedo, oxidación electroquímica y el proceso foto-Fenton, siendo este último actualmente el más exitoso para la eliminación de contaminantes recalcitrantes encontrados en efluentes industriales, debido a su funcionamiento con luz solar, convirtiéndose en una herramienta de carácter ambiental sostenible⁶⁰.

7. PROCESO DE FOTO-FENTON

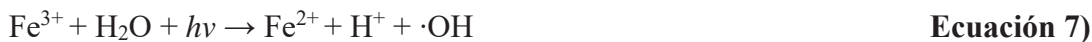
Para la degradación de contaminantes emergentes en el agua, el proceso de foto-Fenton es hoy en día una de las opciones particularmente más atractivas, debido a su capacidad para utilizar luz solar, reduciendo los costos del proceso (puede ser alimentado por luz solar con longitud de onda de $\lambda < 580 \text{ nm}$ ⁶⁰). Se basa en la adición de sales de hierro como catalizador (hierro ferroso (Fe^{2+})) en presencia del oxidante peróxido de oxígeno (H_2O_2), que generan hierro férrico (Fe^{3+}) y radicales hidroxilos (HO·). A esta combinación se le denomina reactivo Fenton (Ecuaciones 1 y 2)⁶¹.



Como se aprecia en la Ec. 2, se han generado radicales perhidroxilo ($\text{HO}_2\cdot$), estos son iniciadores de reacciones de oxidación en cadena donde se elimina material oxidable, aunque presentan menor poder de degradación que los radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$ ⁶². En el proceso de foto-Fenton se pueden consumir radicales $\cdot\text{OH}$ y de igual manera se puede producir la recombinación de estos radicales y/o la reacción de los mismos con radicales $\text{HO}_2\cdot$, viéndose la reacción de rendimiento de este proceso mediante las siguientes ecuaciones⁶¹:



Cuando se acopla este proceso a radiación ultravioleta (UV) o solar recibe el nombre de foto-Fenton UV y foto-Fenton Solar, donde aumenta su eficacia de manera considerable atendiendo a la ecuación 7⁶³.



El pH de trabajo es clave en este tipo de procesos, diversos estudios de autores como Duran-Moreno y col en 2011⁶⁴ y Pignaello y col en 2006⁶⁵ han publicado que el pH es la variable más importante en el proceso de Fenton, argumentando que el rango de efectividad oscila entre 2.5-4. Coincidiendo con estos autores, estudios posteriores indican como valor de pH óptimo de trabajo 2.8, donde se consigue la formación de radicales $\cdot\text{OH}$, argumentando que pH muy ácidos o muy alcalinos originan descenso en la velocidad de degradación de contaminantes⁶⁶.

7.1. Parámetros que influyen en el proceso foto-Fenton

El proceso de foto-Fenton se ve afectado por la temperatura de trabajo, pH, tiempo de reacción y por la concentración del agente oxidante y catalítico.

- Temperatura

La temperatura desempeña un papel fundamental, independiente de si se puede trabajar a temperatura ambiente, la reacción cinética se ve favorecida por el aumento de esta, estando el rango óptimo de trabajo entre 35 a 45 ° C. No obstante, hay que tener en cuenta que al mismo tiempo el incremento de la temperatura produce la desestabilización del H_2O_2 , esto se debe al aumento de la velocidad de degradación de peróxido y oxígeno y el agua⁶⁷.

- pH

Como se comentó previamente, el pH es una de las variables más decisivas en el proceso, su incremento origina la precipitación del hierro como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ obstruyendo la regeneración del Fe^{2+} , pero también se tiene la otra cara de la moneda, un pH altamente ácido origina la formación de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O}_6)]^{2+}$, provocando la reacción tardía con H_2O_2 y, como consecuencia, ralentizando la generación de radicales hidroxilo⁶⁵.

- Tiempo de reacción

Trabajar con elevados tiempos de residencia no es viable desde un punto de vista económico, por lo que es necesario operar con periodos bajos de reacción capaces de originar niveles buenos de degradación de contaminantes. Estudios de evaluación del rendimiento de distintos PAO para la degradación mediante proceso de foto-Fenton llevados a cabo por Esplugas y col en 2002 demostraron una remoción total de microcontaminantes en 9 min de tratamiento⁶⁸.

8. DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE MICROCONTAMINANTES EN AGUA

8.1. Cromatografía líquida

El análisis de contaminantes emergentes en agua residual se realiza generalmente mediante técnicas cromatográficas acopladas a espectrometría de masas. La cromatografía es una potente técnica separativa que se basa en la retención diferencial de analitos por una fase estacionaria, mientras estos son transportados por una fase móvil a lo largo de la columna cromatográfica (cromatografía en columna). Las técnicas cromatográficas se clasifican, según la naturaleza de la fase móvil, en cromatografía de gases (*gas chromatography*, GC), cromatografía líquida de alto rendimiento (*high performance liquid chromatography*, HPLC) o cromatografía líquida de ultra alto rendimiento (*ultra-high performance liquid chromatography*, UHPLC), todas acompañadas de espectrometría de masas en tándem (*tandem mass spectrometry*, MS/MS) como técnica de detección, lo que hace que éstas técnicas sean consideradas técnicas avanzadas de análisis, ya que logran detectar niveles de concentración muy bajos (ng/L)⁶⁹. En análisis multiresiduo de microcontaminantes en agua, es la cromatografía líquida la técnica más extendida, dada la elevada polaridad de muchos compuestos y la posibilidad de hacer inyección directa de la matriz acuosa, lo que simplifica mucho el análisis.

En este estudio, se profundiza en el análisis cromatográfico de muestras de agua empleando la técnica UHPLC, debido a las grandes ventajas que presenta. En UHPLC se trabaja a presiones más elevadas que en la cromatografía líquida tradicional, lo que permite emplear columnas con tamaños de partícula inferiores a 2µm. Ello permite alcanzar mayor resolución y velocidad de análisis que los sistemas de HPLC, permitiendo así el ahorro de tiempo y disolvente. Se dispone, por tanto, de métodos simples, sensibles y confiables para la determinación simultánea de un elevado número de microcontaminantes con alta resolución, tiempos de análisis cortos y buena eficiencia y precisión⁷⁰. Hoy en día, es uno de los sistemas más empleado en diversos campos de análisis⁷¹.

En general, en UHPLC se emplea una elución en gradiente a alta presión, de modo que se trabaja con una mezcla de dos o tres disolventes de distintas polaridades, donde su proporción es programada durante el análisis. En la **Figura 12** se aprecia el esquema de los componentes de un cromatógrafo de líquidos. El sistema de suministro y almacenamiento de fase móvil garantiza la disponibilidad de fase móvil al sistema en condiciones apropiadas, evitando así las posibles contaminaciones. El sistema de bombeo debe ser capaz de gestionar altas presiones (400 atm), proporcionar caudales constantes y reproducibles, mantener un flujo libre de pulsos, permitiendo el cambio de disolventes de modo rápido y simple, además, debe ser químicamente inerte y resistente a la corrosión. Consta también de un sistema de inyección de muestra, con capacidad de entre 5-500 µL. Por último, se encuentra la columna cromatográfica, normalmente con una longitud entre 5 y 30 cm y diámetro interno entre 3 y 10 mm.

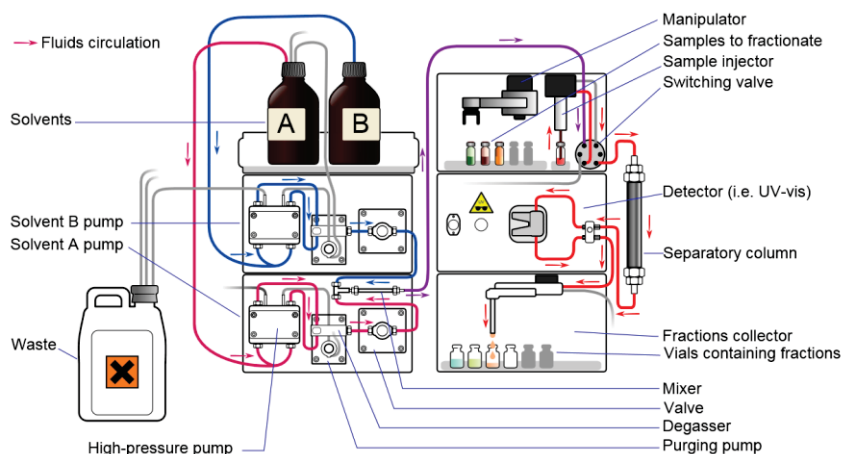


Figura 12. Esquema de los componentes de un cromatógrafo de líquidos. Sacado de la web: Cienciadelux.com

8.2. Espectrometría de masas

Las investigaciones sobre el acoplamiento de LC y MS se iniciaron a principio de los 70. Los problemas que podía originar inicialmente la interfaz entre ambas técnicas están en gran medida resueltos a día de hoy. De la amplia variedad de interfaces desarrolladas a lo largo de estos años, dos destacan por su versatilidad y eficacia: la ionización por electrospray (ESI) y la ionización química a presión atmosférica (APCI), siendo ambas técnicas de ionización a presión atmosférica (API)⁷². La interfaz ESI es la más empleada en el análisis de moléculas polares y termolábiles como las que se recogen en este trabajo.

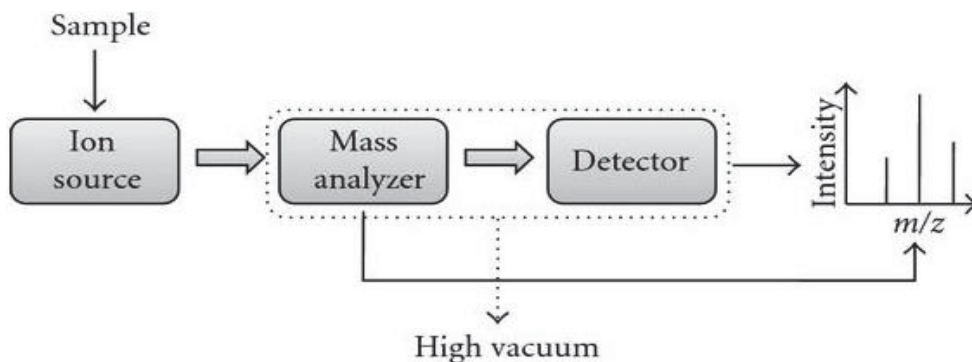


Figura 13. Componentes básicos del espectrómetro de masas⁷³.

Como se observa en la **Figura 13**, el espectrómetro de masas está formado por tres componentes básicos:

- 1) **Fuente de iones:** La interfaz ESI es la más empleada en el análisis de moléculas polares y termolábiles como las que se recogen en este trabajo. La muestra es introducida a través de un flujo de la columna (**Figura 14**) de acero inoxidable entre 0.1 hasta 0.2 mm y una velocidad de flujo entre 1-20 $\mu\text{L}/\text{min}$, aplicando un voltaje muy alto a la punta del capilar de 2 hasta 6 kV lo que origina un fuerte campo eléctrico que provoca la dispersión de la solución de muestra en un aerosol de gotitas de electrospray (ES)⁷³.

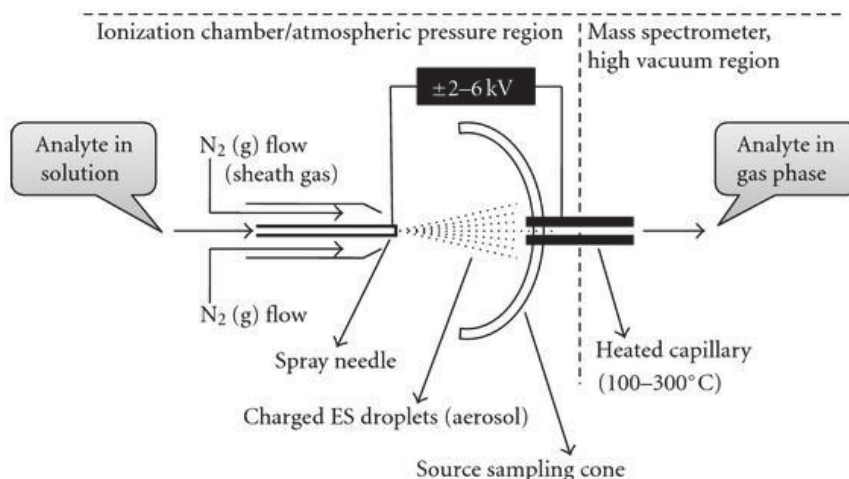


Figura 14. Representación esquemática de la fuente de iones ESI⁷³.

Entre el final del capilar de la fuente ESI y la entrada del espectrómetro de masas se establece una diferencia de potencial de aproximadamente ± 1.5 Kv. En la **Figura 15** se aprecia el esquema del proceso de formación del electro spray. A medida que las pequeñas gotas avanzan hacia el orificio de entrada del espectrómetro, la muestra se carga y se dispersa simultáneamente. La densidad de carga eléctrica aumenta dentro de la micro-gota debido a que el disolvente de la fase móvil se va evaporando por acción de un gas de secado⁷⁴.



Figura 15. Esquema del proceso de formación del electro spray⁷⁵.

- 2) Analizador de masas: Actualmente, se dispone de diversos tipos de analizadores de masas, tanto de baja resolución, como los cuadrupolares (*Quadrupole*, Q), sector magnético o trampa de iones cuadrupolares (*Quadrupole Ion Trap*, QIT)⁷⁶, como de alta resolución (Orbitrap o Tiempo de Vuelo), que proporcionan medidas de masa exacta. Asimismo, se han desarrollado configuraciones híbridas, que combinan más de un analizador simple. La mayoría de las aplicaciones de análisis cuantitativo de microcontaminantes en muestras medioambientales se realizan con analizadores de triple cuadrupolo (QqQ) o cuadrupolo-trampa de iones lineal (QqLIT). El factor más importante que afecta al rendimiento de los métodos basados en la LC-MS en tándem es el tipo de analizador de masas que se emplee junto con la sensibilidad de la fuente de iones⁷⁷.

El espectrómetro de masas QqQ se considera un analizador de masas potente para el análisis cuantitativo de trazas por su sensibilidad, selectividad y versatilidad. A pesar de poseer estas cualidades, presenta un ciclo de trabajo relativamente largo (velocidad de escaneo lenta) provocando una limitación en el número de escaneos que puede adquirir simultáneamente⁷⁸. Por otra parte, el espectrómetro de masas QqLIT es actualmente considerado una herramienta importante en el análisis ambiental, debido a su capacidad para realizar múltiples etapas de fragmentación (MS^n), proporcionando una mayor sensibilidad en su modo de exploración. Sin embargo, presenta una limitación en el rango dinámico de masas de los iones productos y la cuantificación del analito en matrices complejas se ve obstaculizada debido a la baja proporción de iones del analito en comparación con otros iones componentes de la matriz no deseados⁷⁹.

El desarrollo de instrumentos híbridos tipo QqLIT permiten una extracción de casi un orden de magnitud más de iones en la trampa de iones lineal en comparación con la trampa de iones, permitiendo tener una mayor sensibilidad para el escaneo de iones producto y ofrece algunas posibilidades de escaneo adicionales, como escaneo completo mejorado (EMS) y ion de producto mejorado (EPI) (entendiéndose por mejorado la generación de datos con un rendimiento mejor)⁸⁰. Además, la configuración de QqLIT permite la separación de los pasos de fragmentación y captura, por lo que el ion precursor y el ion de m/z más bajo no necesitan ser simultáneamente estables dentro de la trampa de iones, lo que implica que no hay un corte inherente de masas bajas⁸¹. Recientemente se han publicado estudios sobre la ventajas y viabilidad de este tipo de instrumentación para la identificación de metabolitos⁸².

En este Trabajo de Fin de Estudios se ha empleado un sistema LC-QqLIT-MS/MS para el análisis de CE en aguas residuales.

- 3) Detector: Los iones que salen del analizador son medidos generalmente por un electro multiplicador. La corriente de salida se convierte en una señal de voltaje, que finalmente se puede traducir a un valor de intensidad por medio de un conversor analógico digital (ADC), sin embargo, los iones son detectados mediante la medición de la corriente de imagen originada por el ciclotrón de iones en presencia de un campo magnético. Esta corriente se amplifica y digitaliza hasta llegar a ser una señal gráfica, dando lugar al cronograma constituido por la corriente iónica total reconstruida (*Total Ion Current*, TIC)⁸³.

Esta técnica es imprescindible en la determinación de contaminantes emergentes cuando se requiere determinar pequeñas concentraciones de sustancia por su gran resultado en sensibilidad, especificidad, precisión y exactitud, que otras técnicas no poseen. Debido a la estabilidad y polaridad de los analitos objeto de estudio esta técnica es idónea para determinar y cuantificar micro contaminantes en matriz de agua residual.

9. OBJETIVOS

Hoy en día, el interés por el conocimiento de los efectos que originan los denominados contaminantes emergentes (CE) en el medio ambiente es cada vez mayor. Dado que mediante el uso de tratamientos de aguas residuales convencionales no se consigue la eliminación total o en gran parte de los CE, y puesto que los efluentes de EDAR son una de las principales fuentes de contaminación por estos compuestos, crece la necesidad de ir un paso hacia delante y tratar de mejorar o desarrollar nuevas tecnologías de tratamiento de aguas que aseguren su eliminación, mejorando la calidad de las aguas tratadas y permitiendo un vertido o reutilización seguros de las mismas.

El centro de investigación ubicado en la Universidad de Almería, “Centro de Investigación en Energía Solar (CIESOL)”, es uno de los pioneros en el estudio a escala piloto del proceso foto-Fenton solar para el tratamiento de efluentes secundarios de EDAR reales, mediante el empleo de reactores abiertos tipo *raceway*.

Así, el **objetivo general** del presente Trabajo Fin de Máster ha sido la aplicación de un proceso analítico, basado en cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas, para la determinación de contaminantes emergentes presentes en un agua depurada real, antes y después de ser sometida al proceso de regeneración mediante foto-Fenton solar, a fin de evaluar la eficacia del tratamiento aplicado para la eliminación de estos contaminantes y su posible reutilización.

Para ello, los objetivos específicos a alcanzar han sido:

- Conocimiento de los parámetros principales de funcionamiento y adiestramiento en el manejo rutinario de un sistema avanzado de análisis UHPLC-QqLIT-MS/MS (preparación de fases móviles, protocolos de mantenimiento del sistema, verificación de controles de calidad, preparación de secuencias de inyección, preparación de curvas de calibrado, etc).
- Adiestramiento en la aplicación de softwares de adquisición y tratamiento de datos para la obtención de resultados cuantitativos de contaminantes traza en muestras complejas (verificación de criterios de identificación, verificación de la cuantificación, identificación y resolución de problemas asociados a la complejidad de las muestras analizadas).
- Conocimiento del fundamento y operación de un sistema de tratamiento avanzado de tratamiento de aguas residuales a escala demostrativa.
- Diseño y aplicación de protocolos de muestreo, conservación y tratamiento de muestras de aguas para el análisis.

10. MATERIALES Y MÉTODOS

10.1. REACTIVOS Y MATERIALES

Para la regeneración del efluente secundario de la EDAR *El Bobar*, mediante el proceso foto-Fenton solar, se han empleado peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , 50% p/v) y sulfato de hierro (II) heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) al 99%, proporcionados por Brenntag (Berlín, Alemania). El efluente fue acidificado mediante adición de ácido

sulfúrico (H_2SO_4 , 98%), también proporcionado por Brenntag. La neutralización del efluente de salida del reactor se lleva a cabo mediante carbonato de calcio (CaCO_3 , 99%, con un tamaño de partícula de 1-2 mm) utilizado como lecho filtrante (**Figura 16**), el cual es suministrado por Ecohidro (Murcia, España).



Figura 16. Filtro de carbonato cálcico utilizado para la neutralización del agua regenerada perteneciente al Proyecto Life Ulises.

Previamente al análisis químico, las muestras se neutralizan con una disolución de hidróxido sódico (NaOH) 1M y posteriormente se adiciona sodio hidrógeno sulfito (NaHSO_3 , 40% p/v) ambos reactivos de la casa comercial Panreac.

Para el análisis de las muestras del efluente secundario bruto, agua en el reactor y agua tratada final, se han empleado 175 patrones analíticos, incluyendo fármacos, plaguicidas y antibióticos, de pureza superior a 95%, suministrados por diversas casas comerciales como Fluka (Buchs, Alemania), HPC (Cunnersdorf, Alemania), European Pharmacopia (Estrasburgo, Francia), Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemania) y la gran mayoría proporcionados por la casa comercial Sigma-Aldrich (Setenheim, Alemania). Los disolventes que se han empleado fueron metanol (MeOH), acetonitrilo (ACN) y agua de calidad LC-MS de marca Honeywell (Carolina del Norte, Estados Unidos). Con estos patrones se prepararon disoluciones patrón de alta concentración (alrededor de 1000 mg/L), pesando y disolviendo la cantidad adecuada en MeOH , menos la amoxicilina que se disuelve en agua. La conservación de estas disoluciones de alta concentración se llevó a cabo a -20°C . Partiendo de estas diluciones individuales, se prepararon disoluciones mezcla, incluyendo pequeños grupos de contaminantes, a concentración intermedia de 10 mg/L (exceptuando para amoxicilina, eritromicina, cefalexina y cefotaxima, que se incluyeron a una concentración de 100 mg/L), conservándose de igual modo a -20°C . Posteriormente, para desempeñar el trabajo diario en el laboratorio se preparó una dilución mezcla de trabajo de 1 mg/L en MeOH , a partir de las disoluciones intermedias preparadas previamente. Para el control de la inyección se utilizó el estándar interno ^{13}C -cafeína (99,9%) de la casa comercial Sigma-Aldrich. Para la filtración de las muestras de todos los puntos de muestreo se empleó un filtro de jeringa PTFE de 13mm y 0.22 μm de marca Scharlau (Barcelona, España).

10.2. TRATAMIENTO MEDIANTE FOTO-FENTON SOLAR: PUNTOS DE MUESTREO Y PRETRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS

En la **Figura 17** se muestra una imagen de la planta demostrativa de foto-Fenton solar que se ha empleado como tratamiento terciario en este trabajo para la regeneración de efluentes secundarios. La planta está ubicada en la EDAR de El Bobar. Se ha empleado un reactor tipo *raceway*, diseñado y optimizado por el grupo de Regeneración de Aguas de CIESOL, con un área superficial de 100 m², 25 m de largo x 2 m de ancho de canal. Está construido en polietileno de alta densidad con una altura de pared de 25 cm. El agua es puesta en movimiento de forma continua por una rueda de paletas.

El procedimiento de operación es el siguiente (**Figura 18**): el efluente, que procede de los decantadores del tratamiento secundario de la EDAR *El Bobar*, entra al tratamiento a través de un tanque de acondicionamiento (**punto A**, con 10 cm de profundidad del líquido y caudal de alimentación de 10 m³/h), donde se lleva a cabo la acidificación del efluente hasta un valor de pH de 2.8, mediante la adición de ácido sulfúrico con una bomba dosificadora. El efluente pretratado es enviado al reactor (**punto B**) junto con los caudales de disolución de hierro y peróxido de hidrógeno necesarios para tener una concentración de 0.1 mM y 1.47 mM, respectivamente. Posteriormente, el agua regenerada que sale del tratamiento es neutralizada mediante un filtro de carbonato de calcio y se almacena en el tanque de agua tratada (**punto C**). A lo largo del tratamiento se llevó un control periódico de la concentración de reactivos, pH.



Figura 17. Reactor tipo Raceway de 100 m.

La toma de muestra se realizó en cada uno de los puntos señalados con las letras A, B y C en la Figura 18, correspondientes al agua pretratada, agua en el reactor y agua a la salida del filtro, respectivamente. Se realizó el muestreo en intervalos de tiempo de 1 hora hasta alcanzar un tiempo total de operación de 3 horas. Se tomaron 100 mL de muestra en recipientes esterilizados. Todas las muestras tomadas en el reactor se neutralizaron con NaOH 1mM hasta conseguir un pH entre 6.5 – 7.5, posteriormente

se adicionó 1 mL de bisulfito sódico por cada 100 mL de muestra para descomponer el peróxido. Las muestras se almacenaron a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta su análisis químico.



Figura 18. Planta de tratamiento terciario por foto-Fenton solar. Punto A (tanque de acondicionamiento, agua bruta), B (reactor) y C (agua tratada, salida filtro).

El análisis de las muestras de agua consistió en un método fácil y simple mediante la inyección de la matriz directa, sin realizar ninguna extracción previa. Se filtraron 1,5 mL con un filtro de jeringa de PTFE (**Figura 19**) en un tubo de ensayo, posteriormente se inyectó en el cromatógrafo un volumen total de $20\mu\text{L}$ formado por $880\mu\text{L}$ de muestra, $100\mu\text{L}$ de MeOH y $20\mu\text{L}$ de estándar interno.



Figura 19. Detalle de la filtración de las muestras de agua con filtro de PTFE.

10.3. ANÁLISIS MEDIANTE UHPLC-QqLIT-MS/MS

La separación cromatográfica se realizó mediante un sistema UHPLC (Exion LC AC, Sciex, Foster city, CA, USA) dotado de una columna Luna Omega Polar (100 x 2.1 mm y $1.6\mu\text{m}$ tamaño de partícula; Phenomenex, Torrance, CA, USA). Las fases móviles empleadas fueron (A) agua Milli-Q al 0.1 % de ácido fórmico y (B) metanol. Se trabajó inicialmente con un gradiente al 5 % de (B) y 95% de (A), manteniéndose constante durante 1 min, pasado el tiempo el gradiente incrementó en un periodo de 8

min donde (B) llegó al 100% y se mantuvo constante durante 4 min. Posteriormente, se produjo un descenso del porcentaje hasta llegar al 5% donde se mantuvo constante durante 5 min. Todo este proceso tuvo lugar en un tiempo total de trabajo de 17.5 min, bajo un caudal de flujo de 0.30 mL/min, un volumen de inyección de 10 μ L y temperatura de columna de 30°C (**Figura 20**).

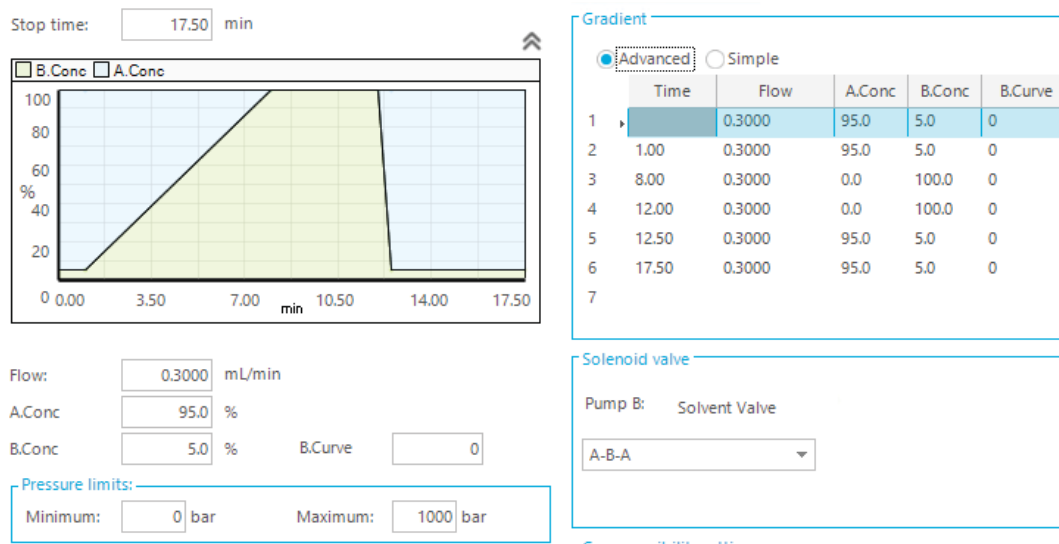


Figura 20. Condiciones del gradiente.

Para la detección y cuantificación de los analitos en las muestras se empleó un espectrómetro de masas híbrido cuadrupolo-trampa de iones lineal (5500 QTRAP System, Sciex Instruments, Foster City, CA, USA) (**Figura 21**) provisto de una fuente de Ionización por Electrospray (Turbo IonSpray) operada en modo positivo (ESI+).



Figura 21. Equipo LC-MS/MS empleado.

Los parámetros de la fuente de ionización fueron: gas cortina (*Curtain Gas*, CUR) de 20 (unidades arbitrarias), gas de colisión (*Collision gas*, CAD) medio, gas 1 (GS1) y

gas 2 (GS2) ambos a 50 psi, empleándose nitrógeno para estos parámetros. El voltaje de ionización (*IonSpray Voltage*, IS) fue 5500 V, y la temperatura 500 °C.

Las condiciones de MS/MS para los 175 contaminantes emergentes se recogen en la Tabla incluida en el ANEXO 1, en la que se muestran el tiempo de retención, los parámetros MRM optimizados para las dos transiciones empleadas (1 y 2) y los parámetros de la fuente: DP (potencial de desagrupamiento), EP (potencial de entrada), CE (energía de colisión), CXP (potencial de salida de la celda). Se trabajó en modo MRM (*multiple reaction monitoring*) empleando el algoritmo *Scheduled MRM*, para mejorar la sensibilidad. La ventana de detección de MRM fue de 40 s y el tiempo de exploración (*target scan time*) fue de 1 s. Para la confirmación de los analitos se utilizaron los criterios indicados por las directrices de la Unión Europea para el análisis de residuos de plaguicidas (SANTE/12682/2019): dos transiciones SRM con el tiempo de retención esperado y una relación iónica adecuada (tolerancia $\pm 30\%$). La cuantificación de los analitos se llevó a cabo mediante una calibración externa en matriz (patrones preparados de 10 a 1000 ng/L). Cuando fue necesario, se aplicó la sustracción del blanco y la dilución de la muestra. Como estándar de inyección, se añadió ^{13}C -cafeína a todas las muestras. La adquisición y procesado de los datos se realizó con ayuda del Software Analyst 1.7.1. y Sciex OS, respectivamente. Este método, ha sido desarrollado y validado por el grupo de investigación “Análisis ambiental y tratamiento de aguas (FQM-374)” del Centro de Investigación de Energía Solar (CIESOL) de la Universidad de Almería, donde se ha realizado este Trabajo Fin de Estudios.

11. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

11.1 Definición del plan de muestreo

La primera etapa en todo proceso analítico, una vez definido adecuadamente el objeto de estudio, es el diseño del plan de muestreo. En este caso se plantearon cuatro objetivos principales a tener en cuenta. La **Tabla 6** muestra dichos objetivos y las estrategias de muestreo seguidas para alcanzarlos.

Tabla 6. *Objetivos y estrategias de muestreo.*

OBJETIVO	PLAN DE MUESTREO
1) Determinación del porcentaje de eliminación de los CE presentes en el efluente de secundario, a fin de evaluar la eficacia del tratamiento terciario aplicado	Se tomaron muestras del efluente de secundario pretratado en el tanque de acondicionamiento (punto A, Figura 18) y a la salida del filtro de calcita, en el tanque de almacenamiento (punto C, Figura 18).
2) Evaluación de la influencia de las condiciones ambientales (temperatura, intensidad de irradiación) en la eficiencia del proceso, a fin de poder optimizar los parámetros de operación para conseguir una adecuada eliminación en todos los casos	Se realizaron dos muestreos, en verano (julio, 2021) e invierno (marzo, 2022).

3) Evaluación de la reproducibilidad del tratamiento en continuo en el tiempo	Se tomaron muestras en el reactor (punto B, Figura 18) a intervalos de 1 hora durante las 3 horas del tratamiento.
4) Evaluación del efecto del pretratamiento (ajuste a pH ácido) en el tanque de acondicionamiento.	Se tomaron muestras del efluente de secundario antes y después del ajuste del pH a 2,8

11.2. Contaminantes identificados y eficiencia de eliminación

Las muestras de agua se inyectaron directamente en el sistema LC-QqLIT-MS/MS como se describe en la sección experimental, aprovechando la alta sensibilidad que proporciona este instrumento. Así, la preparación de la muestra se limitó a la filtración y adición de la proporción de disolvente orgánico necesaria para obtener la composición inicial de la fase móvil, evitando así deformaciones del perfil de pico. Para la identificación se aplicaron los criterios comentados en la sección experimental, que incluyen presencia de al menos dos transiciones características, con abundancias relativas y al tiempo de retención obtenidos para el patrón analítico correspondiente. La **Figura 22** muestra el cromatograma con las transiciones extraídas para cada uno de los analitos en un patrón de 1 ngL^{-1} en matriz de agua residual. Un ejemplo para la identificación del compuesto antipirina se observa en la **Figura 23**.

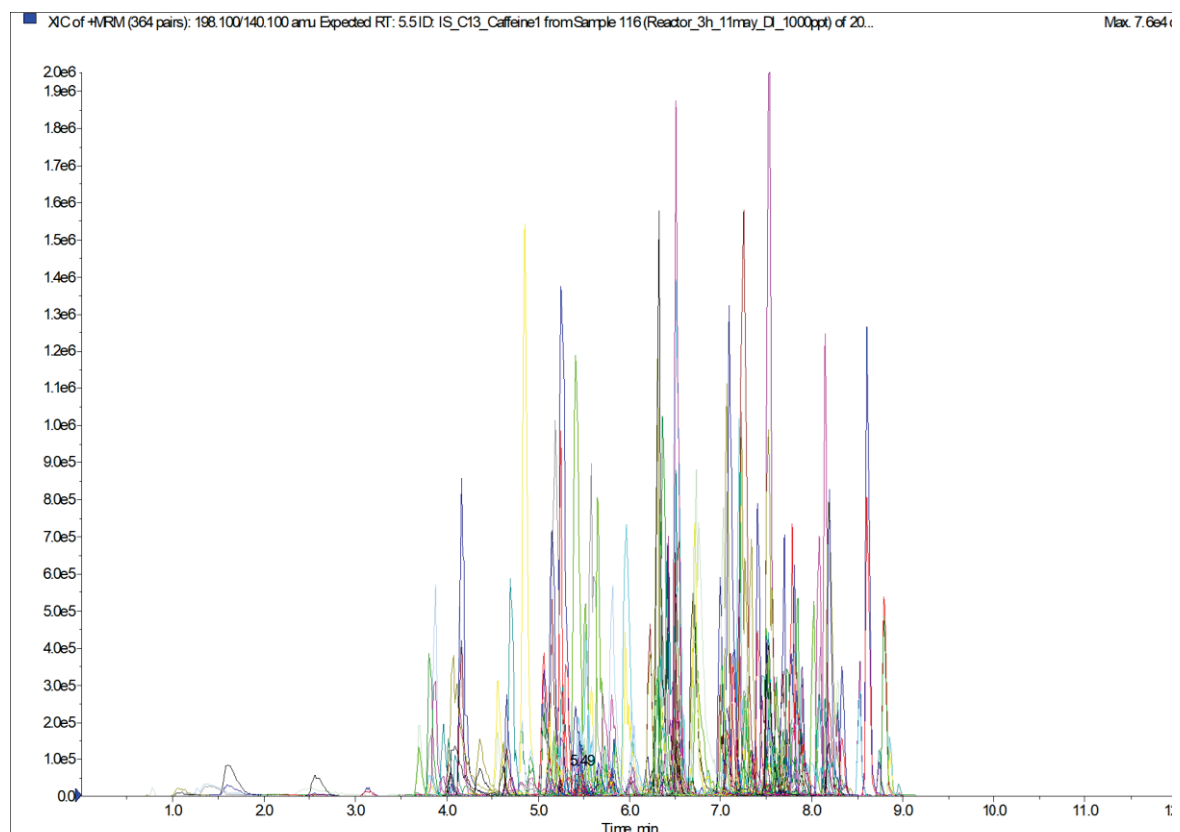


Figura 22. Cromatograma con las transiciones extraídas para cada uno de los analitos en un patrón de 1 ngL^{-1} en matriz de agua residual.

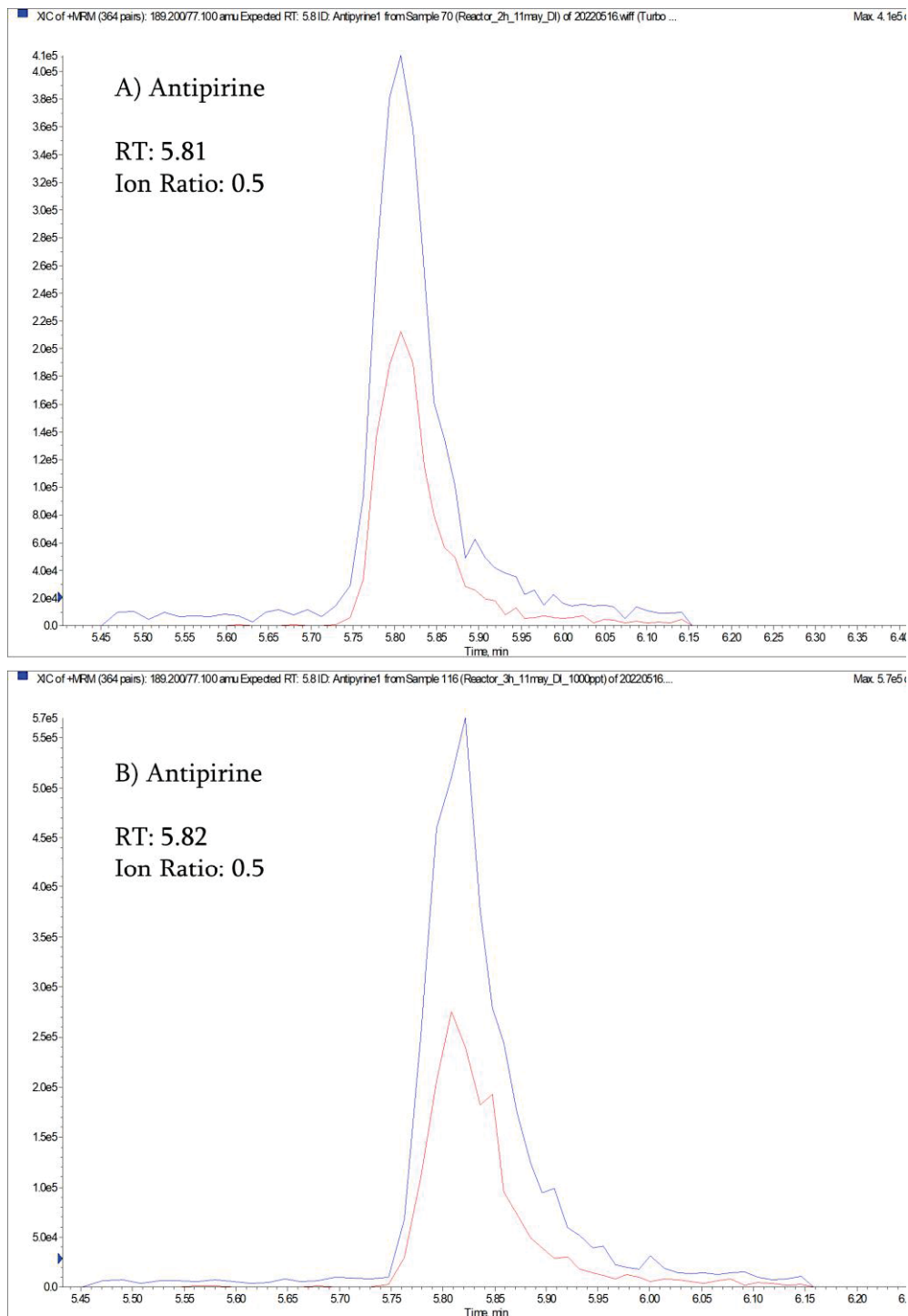


Figura 23. Ejemplo para la identificación de compuesto antipirina. A) Corresponde a la muestra Reactor 2h del efluente tratado donde se puede ver el compuesto antipirina a una concentración de 0.604 ngL^{-1} y B) Corresponde al compuesto antipirina en patrón a concentración de 1 ngL^{-1} .

La **Tabla 7** muestra los contaminantes identificados y sus concentraciones antes (efluente de secundario pretratado) y después (salida del filtro) del tratamiento de regeneración por foto-Fenton solar, en los dos periodos de muestreo, invierno y verano, realizados. En el efluente pretratado se pudieron detectar hasta 69 compuestos de los 175 investigados, con algunas diferencias en función del periodo de muestreo, aunque al menos 52 de ellos estuvieron presentes en ambos periodos. Las concentraciones de los contaminantes variaron desde 3 ng L⁻¹ hasta 42 µg L⁻¹ en el caso de la cetirizina, un antihistamínico ampliamente utilizado para aliviar los síntomas de la alergia.

Los compuestos identificados fueron principalmente fármacos, si bien se identificaron 5 plaguicidas, entre los que se encuentran el insecticida acetamiprid, los fungicidas bencimidazólicos, carbendazima y tiabendazol y los herbicidas diuron y terbutrina. De entre los fármacos, destacan, por su elevada concentración, los metabolitos del metamizol (también conocido como dipirona), analgésico y antipirético del grupo de las pirazonas ampliamente utilizado y comercializado como NolotilTM. La presencia de estos tres compuestos, 4-MAA (4-metilaminoantipirina), 4-AAA (4-acetilaminoantipirina) y 4-FAA (4-fenilaminoantipirina), ha sido ampliamente descrita en literatura⁸⁴.

Otro importante grupo de compuestos son los antibióticos, los que se han detectado azithromicina, ciprofloxacino, clarithromicina, clindamicina, eritromicina, levofloxacino, lincomicina, metronidazol, sulfamethoxazol y sulfapiridina, debido a su uso extensivo, a veces incontrolado, con fines sanitarios y veterinarios. En las últimas décadas, se ha observado un problema creciente relacionado con resistencias bacterianas a antibióticos, encontrándose las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas entre las principales fuentes antropogénicas de resistencia ya que los antibióticos no metabolizados, así como las bacterias resistentes a los antibióticos (ARB) y los genes (ARG), se liberan en el alcantarillado⁸⁵.

Tabla 7. Contaminantes identificados y sus concentraciones.

Contaminantes	Invierno (10 cm)			Verano (18 cm)		
	Efluente bruto	Agua tratada	Eliminación (%)	Efluente bruto	Agua tratada	Eliminación (%)
4-AAA	1725	224	87	2086	197	91
4-FAA	10675	843	92	6250	642	90
4-MAA	8084	131	98	2043	20	99
Ácido acridina-9-carboxílico	60	0	100	122	17	86
Acridona	n.d.	n.d.	-	96	33	66
Alfuzosina	19	0	100	n.d.	n.d.	-
Amisulpride	298	39	87	620	53	91
Amitriptilina	77	0	100	4	0	100
Antipirina	137	38	72	843	503	40
Atenolol	1285	47	96	1006	54	95
Benzotriazol	2955	669	77	5550	936	83
Cafeína	19820	1119	94	2890	156	95
Carbamazepina	99	10	90	118	14	88
Cetirizina	42775	217	99	1410	136	90
Citalopram	426	46	89	123	25	80
Clomipramina	18	0	100	n.d.	n.d.	-
Dextrometorfano	34	0	100	3	0	100
Diazepam	30	0	100	25	0	100
Difenhidramina	49	0	100	707	283	60

EDDP	35	0	100	7	0	100
Eprosartan	2408	0	100	1080	0	100
Famotidina	356	0	100	528	0	100
Ácido fenofibrico	1121	47	96	304	36	88
Flecainida	578	84	85	160	36	78
Fluoxetina	31	0	100	6	0	100
Gabapentina	1749	267	85	1082	240	78
Indometacina	107	0	100	66	0	100
Iomeprol	19222	3036	84	7196	2016	72
Iopamidol	22608	4857	79	n.d.	n.d.	-
Irbesartan	3205	215	93	2077	58	97
Ketoprofeno	n.d.	n.d.	-	262	35	87
Labetalol	n.d.	n.d.	-	145	0	100
Lamotrigina	168	68	60	859	243	72
Lidocaina	375	32	91	219	52	76
Memantina	159	24	85	178	38	79
Mepivacaina	60	14	77	37	14	62
Metadona	38	14	63	11	3	73
Metoclopramida	52	15	70	n.d.	n.d.	-
Metoprolol	n.d.	n.d.	-	30	0	100
Naproxeno	382	155	59	n.d.	n.d.	-
N-Desmetilcitalopram	176	28	84	47	0	100
Ácido nicotínico	2462	1063	57	2004	1210	40
O-Desmetiltramadol	2356	86	96	1842	51	97
O-Desmetilvenlafaxina	2427	83	97	1601	382	76
Oxipurinol	14015	6584	53	n.d.	n.d.	-
Sulpirida	1741	287	84	199	55	72
Telmisartan	1805	72	96	384	0	100
Tramadol	2620	107	96	1763	124	93
Trazodona	271	0	100	76	0	100
Triamtereno	15	0	100	n.d.	n.d.	-
Valsartán	5755	250	96	1890	127	93
Venlafaxina	362	11	97	304	0	100
Verapamilo	21	0	100	n.d.	n.d.	-
Azitromicina	n.d.	n.d.	-	534	61	89
Ciprofloxacino	n.d.	n.d.	-	5634	0	100
Claritromicina	263	50	81	78	0	100
Clindamicina	26	0	100	3	0	100
Eritromicina	2972	0	100	512	0	100
Levofloxacino+Ofloxacino	2319	114	95	980	0	100
Lincomicina	n.d.	n.d.	-	48	0	100
Metronidazol	n.d.	n.d.	-	88	34	61
Sulfametoxazol	248	143	42	227	110	52
Sulfapiridina	65	19	71	32	8	75
Trimetoprima	221	16	93	228	51	78
Acetamiprid	21	4	79	62	29	53
Carbendazima	1354	688	49	759	265	65
Diurón	n.d.	n.d.	-	316	128	59
Terbutrina	n.d.	n.d.	-	74	0	100
Thiabendazol	108	36	66	81	14	82
CARGA TOTAL (ng L⁻¹)	182844	21854	88	57909	8489	85

La eficacia del proceso foto-Fenton Solar se evaluó mediante el cálculo del porcentaje de eliminación, con la siguiente ecuación.

$$\% \text{ Eliminación} = \frac{([Efluente \text{ pretratado}] - [Salida \text{ Filtro}]) * 100}{[Efluente \text{ pretratado}]}$$

Donde, [] representa la concentración, calculada bien para los contaminantes de forma individual o para la carga total de contaminantes. Los resultados obtenidos se recogen en la **Tabla 7**. Se puede comprobar que al final del tratamiento se eliminó entre el 85% y el 88% de la carga total de microcontaminantes presentes en los efluentes durante los experimentos de verano e invierno, respectivamente. A modo de resumen, más del 50% de los compuestos detectados en los dos periodos de muestreo alcanzaron porcentajes de eliminación superiores al 90%, y alrededor del 30% se degradaron más del 70% (**Figura 24**). En ningún caso se obtuvieron valores de eliminación inferiores al 40%, siendo los compuestos más recalcitrantes el fungicida carbendazima, el sulfametoxazol, antibiótico del grupo de las sulfonamidas, el metronidazol, un antiparasitario del grupo de los nitroimidazoles, el oxipurinol, principal producto metabólico del alopurinol, el ácido nicotínico (vitamina B3), el herbicida diuron y el antiinflamatorio no esteroideo naproxeno, todos ellos con porcentajes de eliminación inferiores al 70%.

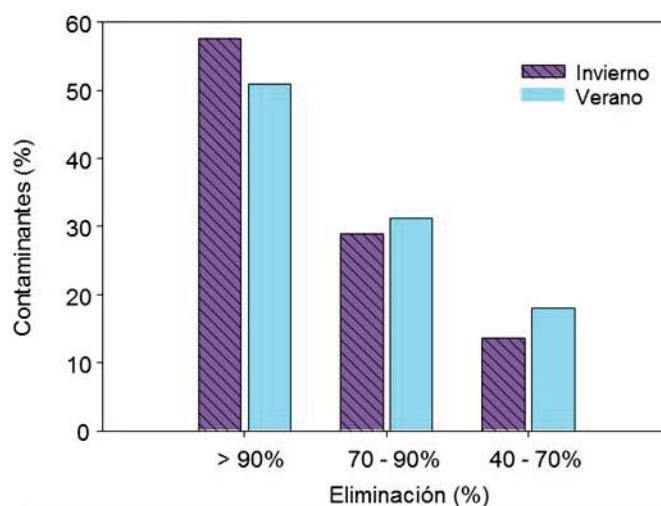


Figura 24. Porcentaje de eliminación de la carga total de CE en los dos periodos de invierno y verano.

11.3. Efecto de las condiciones ambientales

Una de las ventajas de los reactores *raceway* es la posibilidad de cambiar la profundidad del líquido en función de la disponibilidad de radiación UVA que llega a la superficie. La profundidad del líquido durante la operación en invierno y verano se fijó en base a estudios previos realizados por el Grupo de Investigación de Regeneración de Aguas, considerando la variación de la irradiancia UVA promedio (31 W m^{-2} en verano y 19 W m^{-2} en invierno). Se utilizaron 18 cm y 10 cm de profundidad para verano e invierno, respectivamente, a fin de trabajar a la misma tasa de absorción de fotones y, en consecuencia, las variaciones de la cinética del foto-Fenton podrían deberse al cambio de temperatura. La temperatura promedio del efluente de entrada fue de 19°C para la operación continua de invierno a 10 cm siendo 10°C mayor trabajando a 18 cm en temporada de verano. El efluente de salida del reactor aumentó en 2°C su temperatura, independientemente de la estación del año. En general, como se ha comentado anteriormente, no se observaron diferencias significativas en cuanto a la tasa de remoción de la carga total de contaminantes al

final del tratamiento entre ambos periodos. La **Figura 25** muestra el detalle de la variación en la concentración de los microcontaminantes que se encuentran a mayor concentración ($> 5 \mu\text{g L}^{-1}$) en ambas temporadas, junto con su tasa de eliminación. Todos los compuestos se eliminaron de manera eficiente, independientemente de la profundidad del líquido, aunque su concentración varió según la estación del año, probablemente debido a las diferencias de consumo de los medicamentos en ambas temporadas.

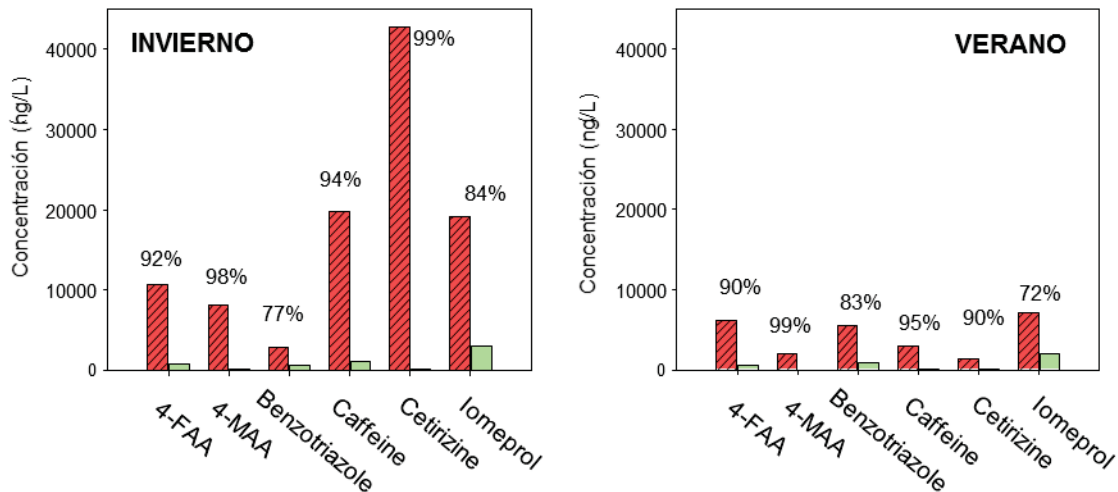


Figura 25. Concentraciones (ng L^{-1}) de los CE más abundantes identificados en el efluente secundario bruto (rojo) y en el agua tratada (verde), y porcentajes de eliminación obtenidos con el tratamiento.

11.4. Efecto del pretratamiento y reproducibilidad del proceso en continuo

Las muestras tomadas antes y después del ajuste del pH del efluente mostraron que este proceso no afectaba significativamente al contenido de CE, obteniéndose una variación en la carga total inferior al 5%, que podría atribuirse a la variabilidad propia de la determinación analítica.

En cuanto a la reproducibilidad del proceso en continuo, la **Tabla 8** muestra la evolución de la carga total de contaminantes en el reactor durante las tres horas de operación en continuo.

Tabla 8. Evolución de la carga total de contaminantes en el reactor durante la operación en continuo.

	Tiempo de tratamiento en continuo					RSD(%)
	Inicial	1 h	2 h	3 h	Promedio	
Carga total (ng L^{-1})	27162	30969	23536	23911	26394	13

El tiempo inicial correspondía con el momento en el que se alcanzaba el tiempo de mezcla en el reactor. La desviación estándar relativa entre las medidas fue del 13%, lo que indicaba una excelente reproducibilidad del proceso.

12. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el presente trabajo permiten concluir que:

- El método analítico aplicado ha permitido la determinación cualitativa y cuantitativa de microcontaminantes orgánicos en aguas residuales tratadas a muy bajos niveles (ng L^{-1}), demostrando ser una herramienta indispensable para la evaluación de la eficacia de los tratamientos en la eliminación de la contaminación química.
- El prototipo de reactor estudiado (*raceway*) y el proceso foto-Fenton solar a pH ácido (2,8) aplicado a escala demostrativa reducen eficazmente la carga total (>85%) de contaminantes presentes en el efluente de secundario de una depuradora convencional.
- Los prometedores resultados obtenidos en términos de descontaminación de efluentes en operación en continuo destacan la posibilidad de la aplicación de este tratamiento a gran escala, lo que contribuiría a una gestión sostenible del recurso escaso y máspreciado como es el agua, asegurando una mejora en la calidad y disponibilidad y posibilitando su reutilización en diversas aplicaciones.

13. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Alcon, F.; Pedrero, F.; Martin-Ortega, J.; Arcas, N.; Alarcon, J. J.; de Miguel, M. D. The Non-Market Value of Reclaimed Wastewater for Use in Agriculture: A Contingent Valuation Approach. *Spanish J. Agric. Res.* **2010**, *8* (SUPPL. 2), 1–6. <https://doi.org/10.5424/sjar/201008s2-1361>.
- (2) Prats-Rico, D. La Reutilización de Aguas Depuradas Regeneradas a Escala Mundial: Análisis y Prospectivas. *Agua y Territ.* **2016**, No. 8, 10–21. <https://doi.org/10.17561/at.v0i8.3292>.
- (3) Voulvoulis, N. Water Reuse from a Circular Economy Perspective and Potential Risks from an Unregulated Approach. *Curr. Opin. Environ. Sci. Heal.* **2018**, *2*, 32–45. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.01.005>.
- (4) WWAP. *Wastewater: The Untapped Resource*; 2017.
- (5) McLennan, M.; Group, S. *The Global Risks Report 2022*; 2022.
- (6) Pletterbauer, F.; Funk, A.; Hein, T.; Robinson, L.; Culhane, F.; Lago, M.; Abhold, K.; Roeschel, L. Authors. **2017**, No. 642317.
- (7) Petrovic, M.; Ginebreda, A.; Acuña, V.; Batalla, R. J.; Elosegi, A.; Guasch, H.; de Alda, M. L.; Marcé, R.; Muñoz, I.; Navarro-Ortega, A.; Navarro, E.; Vericat, D.; Sabater, S.; Barceló, D. Combined Scenarios of Chemical and Ecological Quality under Water Scarcity in Mediterranean Rivers. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2011**, *30* (8), 1269–1278. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.04.012>.
- (8) Prieto-Sandoval, V.; Jaca, C.; Ormazabal, M. Economía Circular: Relación Con La Evolución Del Concepto de Sostenibilidad y Estrategias Para Su Implementación. *Mem. Investig. en Ing.* **2017**, *15*, 15.
- (9) Swain, A. La Escasez de Agua: Una Amenaza Para La Seguridad Mundial. *Ecología política*, ISSN 1130-6378, N° 15, 1998, págs. 57-66. 1998, pp 57–66.
- (10) Cabrera, E.; Estrela, T.; Lora, J. Desalination in Spain. Past, Present and Future. *Houille Blanche* **2019**, *2019-Janua* (1), 85–92. <https://doi.org/10.1051/lhb/2019011>.
- (11) Cortes, F. I. A.; Dominguez, A. M. Desalinización Del Agua. *Ing. Hidraul. en Mex.* **2000**, *15* (1), 27–49.
- (12) General, E.; La, S.; Consulta, R. D. E. Demarcación Hidrográfica de Las Cuencas Mediterráneas Andaluzas Revisión de Tercer Ciclo (2021-2027) DOCUMENTOS INICIALES PROGRAMA, CALENDARIO, ESTUDIO GENERAL SOBRE LA DEMARCACIÓN Y FÓRMULAS DE CONSULTA MEMORIA (Documento Para La Consulta Pública). **2021**.
- (13) Ministerio de Agricultura, A. y M. A. Regeneración y Reutilización de Aguas Depuradas. Diseño, Construcción y Explotación. **2010**, 1–10.
- (14) UNESCO. El Agua En Un Mundo En Cambio. *3Er Inf. Sobre El Desarro. Los Recur. Hídricos En El Mundo* **2009**, No. SC-2010/WWAP/03/ES.
- (15) Rutger Willem Hofste, Paul Reig, L. S. *17 Countries, Home to One-Quarter of the World's Population, Face Extremely High Water Stress*.
- (16) Hofste, R. W.; Kuzma, S.; Walker, S.; Sutanudjaja, E. H.; Bierkens, M. F. P.; Kuijper, M. J. M.; Sanchez, M. F.; Beek, R. V. A. N.; Wada, Y.; Galvis, S.; Reig, P. Technical Note Aqueduct 3.0 : Updated Decision-Relevant Global Water Risk Indicators. *World Resour. Inst.* **2019**, No. July, 1–53.
- (17) Moreno, J. R. Actualidad Jurídica Ambiental. **2021**.
- (18) Perero, E. Agua y Economía Circular. *Conama* **2019**, 58.
- (19) Morseletto, P. Targets for a Circular Economy. *Resour. Conserv. Recycl.* **2020**, *153* (October 2018), 104553. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104553>.
- (20) Gobierno de España. España Circular 2030. *Estrateg. Española Econ. Circ.* **2020**, 1–65.
- (21) Melgarejo-Moreno, J.; López-Ortiz, M. . I. Depuración y Reutilización de Aguas En España. *Agua y Territ.* **2016**, No. 8, 22–35. <https://doi.org/10.17561/at.v0i8.3293>.
- (22) Petit-Boix, A.; Leipold, S. Circular Economy in Cities: Reviewing How Environmental Research Aligns with Local Practices. *J. Clean. Prod.* **2018**, *195*, 1270–1281. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.281>.
- (23) Jodar-Abellan, A.; López-Ortiz, M. I.; Melgarejo-Moreno, J. Wastewater Treatment and Water Reuse in Spain. Current Situation and Perspectives. *Water (Switzerland)* **2019**, *11* (8).

- <https://doi.org/10.3390/w11081551>.
- (24) Unión Europea. DIRECTIVA 2000/60/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 23 de Octubre de 2000 Por. *Por La Que Se Establ. Un Marco Comunitario Actuación En El Ámbito La Política Aguas*. **2000**, No. 7.
 - (25) Comisión Europea. Comunicación 2001/C 17/04, de 19 de Enero de 2001, Los Servicios de Interés General En Europa. **2001**, 4–23.
 - (26) Consejo de la Unión Europea. Directiva 98/83/CE Del Consejo. *Off. J. Eur. Communities* **1998**, L 330, 32–54.
 - (27) Consejo Europeo. Directiva 91/271/CEE Del Consejo Sobre El Tratamiento de Las Aguas Residuales Urbanas. *D. Of. la Unión Eur. Nº L* **1991**, No. 135, 21 de mayo, 40–52.
 - (28) BOE MARM. *Real Decreto 1620/2007, de 7 de Diciembre, Por El Que Se Establece El Régimen Jurídico de La Reutilización de Las Aguas Depuradas*; 2007.
 - (29) RD (Royal Decree). Royal Decree 1620/2007, of 7 December, Which Establishes the Legal Framework for the Reuse of Treated Water. Spanish Government. *Boe* **2007**, 50639–50661.
 - (30) DOUE. Reglamento (UE) 2020/741 Del Parlamento Europeo y Del Consejo, de 25 de Mayo de 2020, Relativo a Los Requisitos Mínimos Para La Reutilización Del Agua. *D. Of. la Unión Eur.* **2020**, L 177/32, 24.
 - (31) Comisión Europea. Reglamento (UE) 2020/741 Del Parlamento Europeo y Del Consejo, de 25 de Mayo de 2020, Relativo a Los Requisitos Mínimos Para La Reutilización Del Agua. *D. Of. la Unión Eur.* **2020**, 2019, 2–32.
 - (32) Rizzo, L.; Gernjak, W.; Krzeminski, P.; Malato, S.; McArdell, C. S.; Perez, J. A. S.; Schaar, H.; Fatta-Kassinos, D. Best Available Technologies and Treatment Trains to Address Current Challenges in Urban Wastewater Reuse for Irrigation of Crops in EU Countries. *Sci. Total Environ.* **2020**, *710*, 136312. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136312>.
 - (33) Tortajada, C. El Agua y El Medio Ambiente En Las Conferencias Mundiales de Las Naciones Unidas: Resultados a Largo Plazo. **2007**, *3*, 91.
 - (34) Feng, H.; Zhang, X.; Liang, Y.; Wang, M.; Shen, D.; Ding, Y.; Huang, B.; Shentu, J. Enhanced Removal of P-Fluoronitrobenzene Using Bioelectrochemical System. *Water Res.* **2014**, *60*, 54–63. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.027>.
 - (35) Kuster, M.; López de Alda, M. J.; Hernando, M. D.; Petrovic, M.; Martín-Alonso, J.; Barceló, D. Analysis and Occurrence of Pharmaceuticals, Estrogens, Progestogens and Polar Pesticides in Sewage Treatment Plant Effluents, River Water and Drinking Water in the Llobregat River Basin (Barcelona, Spain). *J. Hydrol.* **2008**, *358* (1–2), 112–123. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.05.030>.
 - (36) Dougherty, J. A.; Swarzenski, P. W.; Dinicola, R. S.; Reinhard, M. Occurrence of Herbicides and Pharmaceutical and Personal Care Products in Surface Water and Groundwater around Liberty Bay, Puget Sound, Washington. *J. Environ. Qual.* **2010**, *39* (4), 1173–1180. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0189>.
 - (37) Carvalho, I. T.; Santos, L. Antibiotics in the Aquatic Environments: A Review of the European Scenario. *Environ. Int.* **2016**, *94*, 736–757. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.06.025>.
 - (38) Moya-Llamas, M. J.; Trapote, A.; Prats, D. Removal of Micropollutants from Urban Wastewater Using a UASB Reactor Coupled to a MBR at Different Organic Loading Rates. *Urban Water J.* **2018**, *15* (5), 437–444. <https://doi.org/10.1080/1573062X.2018.1508599>.
 - (39) Stuart, M.; Lapworth, D.; Crane, E.; Hart, A. Review of Risk from Potential Emerging Contaminants in UK Groundwater. *Sci. Total Environ.* **2012**, *416*, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.072>.
 - (40) Farré, M.; Kantiani, L.; Petrovic, M.; Pérez, S.; Barceló, D. Achievements and Future Trends in the Analysis of Emerging Organic Contaminants in Environmental Samples by Mass Spectrometry and Bioanalytical Techniques. *J. Chromatogr. A* **2012**, *1259*, 86–99. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.07.024>.
 - (41) Fischer, K.; Fries, E.; Körner, W.; Schmalz, C.; Zwiener, C. New Developments in the Trace Analysis of Organic Water Pollutants. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2012**, *94* (1), 11–28. <https://doi.org/10.1007/s00253-012-3929-z>.
 - (42) Petrie, B.; Barden, R.; Kasprzyk-Hordern, B. A Review on Emerging Contaminants in Wastewaters and the Environment: Current Knowledge, Understudied Areas and

- Recommendations for Future Monitoring. *Water Res.* **2015**, *72* (0), 3–27. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>.
- (43) Santos, L. H. M. L. M.; Gros, M.; Rodriguez-Mozaz, S.; Delerue-Matos, C.; Pena, A.; Barceló, D.; Montenegro, M. C. B. S. M. Contribution of Hospital Effluents to the Load of Pharmaceuticals in Urban Wastewaters: Identification of Ecologically Relevant Pharmaceuticals. *Sci. Total Environ.* **2013**, *461–462*, 302–316. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.077>.
- (44) Martínez, I.; Soto, J.; Lahora, A. Antibióticos Como Contaminantes Emergentes. Riesgo Ecotoxicológico y Control En Aguas Residuales y Depuradas. *Rev. científica Ecol. y medio Ambient.* **2020**, *29* (3), 2070.
- (45) European Commission (EU). DECISIÓN DE EJECUCIÓN (UE) 2015/495 DE LA COMISIÓN de 20 de Marzo de 2015 Por La Que Se Establece Una Lista de Observación de Sustancias a Efectos de Seguimiento a Nivel de La Unión En El Ámbito de La Política de Aguas, de Conformidad Con La Directiva 200. *Doce* **2015**, *L78* (3), 40–42.
- (46) European Commission. Decisión de Ejecución (UE) 2018/840 de La Comisión, Por La Que Se Establece Una Lista de Observación de Sustancias a Efectos de Seguimiento a Nivel de La Unión En El Ámbito de La Política de Aguas. *D. Of. la Unión Eur.* **2018**, *2018* (6), L141/9–L141/12.
- (47) Comisión Europea. Decisión de Ejecución (UE) 2020/1161 de La Comisión, de 4 de Agosto de 2020, Por La Que Se Establece Una Lista de Observación de Sustancias a Efectos de Seguimiento a Nivel de La Unión En El Ámbito de La Política de Aguas, de Conformidad Con La Directiva. *D. Of. la Unión Eur. Ser. L* **2020**, No. 257, 6 de agosto, 32–35.
- (48) Buchberger, W. Current Approaches to Trace Analysis of Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218* (4), 603–618. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.10.040>.
- (49) Jelic, A.; Gros, M.; Ginebreda, A.; Cespedes-Sánchez, R.; Ventura, F.; Petrovic, M.; Barcelo, D. Occurrence, Partition and Removal of Pharmaceuticals in Sewage Water and Sludge during Wastewater Treatment. *Water Res.* **2011**, *45* (3), 1165–1176. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.010>.
- (50) Congreso Nacional Del Agua Orihuela. Innovación y Sostenibilidad. *Congr. Nac. del Agua Orihuela. Innovación y Sostenibilidad* **2019**. <https://doi.org/10.14198/congreso-nacional-del-agua-orihuela-2019>.
- (51) Carballa, M.; Omil, F.; Lema, J. M. Removal of Cosmetic Ingredients and Pharmaceuticals in Sewage Primary Treatment. *Water Res.* **2005**, *39* (19), 4790–4796. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.09.018>.
- (52) Delgado Sandoval, G. A. Estudio de Biodiscos Como Tratamiento Secundario de Aguas Residuales Domésticas. *Tecnia* **2019**, *29* (1), 1–7. <https://doi.org/10.21754/tecnica.v29i1.545>.
- (53) 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. *Sci. Total Environ.* **2012**, *438*, 15–25. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.061>.
- (54) Diez, M. T.; García, C. de la M. Utilización de Membranas Como Tratamientos Terciarios Para Regeneración de Aguas Residuales: Membranas Cerámicas. *Tecnol. y desarrollo. Rev. ciencia, Tecnol. y medio Ambient.* **2014**, *XII*, 1–25.
- (55) Bui, X.-T.; Chiemchaisri, C.; Fujioka, T.; Varjani, S. *Water and Wastewater Treatment Technologies*; 2019.
- (56) Madaeni, S. S.; Heidary, F. Effect of Surface Modification of Microfiltration Membrane on Capture of Toxic Heavy Metal Ions. *Environ. Technol.* **2012**, *33* (4), 393–399. <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.576703>.
- (57) Pramanik, B. K.; Roddick, F. A.; Fan, L. Treatment of Secondary Effluent with Biological Activated Carbon to Reduce Fouling of Microfiltration Membranes Caused by Algal Organic Matter from *Microcystis Aeruginosa*. *J. Memb. Sci.* **2015**, *496*, 125–131. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.063>.
- (58) Lado Ribeiro, A. R.; Moreira, N. F. F.; Li Puma, G.; Silva, A. M. T. Impact of Water Matrix on the Removal of Micropollutants by Advanced Oxidation Technologies. *Chem. Eng. J.* **2019**, *363* (January), 155–173. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.080>.

- (59) Ribeiro, A. R.; Nunes, O. C.; Pereira, M. F. R.; Silva, A. M. T. An Overview on the Advanced Oxidation Processes Applied for the Treatment of Water Pollutants Defined in the Recently Launched Directive 2013/39/EU. *Environ. Int.* **2015**, *75*, 33–51. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>.
- (60) Klammerth, 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 Res.* **2013**, *47* (2), 833–840. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.008>.
- (61) Ghosh, P.; Samanta, A. N.; Ray, S. COD Reduction of Petrochemical Industry Wastewater Using Fenton's Oxidation. *Can. J. Chem. Eng.* **2010**, *88* (6), 1021–1026. <https://doi.org/10.1002/cjce.20353>.
- (62) Doménech, X.; Jardim, W. F.; Litter, M. 06Cap01. *Procesos Av. oxidación para la Elimin. Contam.* **2016**, 7–34.
- (63) Mandal, T.; Maity, S.; Dasgupta, D.; Datta, S. Advanced Oxidation Process and Biotreatment: Their Roles in Combined Industrial Wastewater Treatment. *Desalination* **2010**, *250* (1), 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.04.012>.
- (64) Durán-Moreno, A.; García-González, S. A.; Gutiérrez-Lara, M. R.; Rigas, F.; Ramírez-Zamora, R. M. Assessment of Fenton's Reagent and Ozonation as Pre-Treatments for Increasing the Biodegradability of Aqueous Diethanolamine Solutions from an Oil Refinery Gas Sweetening Process. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186* (2–3), 1652–1659. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.043>.
- (65) Pignatello, J. J.; Oliveros, E.; MacKay, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2006**, *36* (1), 1–84. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>.
- (66) Xu, X. R.; Zhao, Z. Y.; Li, X. Y.; Gu, J. D. Chemical Oxidative Degradation of Methyl Tert-Butyl Ether in Aqueous Solution by Fenton's Reagent. *Chemosphere* **2004**, *55* (1), 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.017>.
- (67) Malíková, P.; Hajduková, J.; Nezvalová, L. Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Fenton Reaction. *Geosci. Eng.* **2009**, *LV* (4), 23–28.
- (68) Esplugas, S.; Giménez, J.; Contreras, S.; Pascual, E.; Rodríguez, M. Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation. *Water Res.* **2002**, *36* (4), 1034–1042. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00301-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00301-3).
- (69) Mondal, S.; Xu, J.; Chen, G.; Huang, S.; Huang, C.; Yin, L.; Ouyang, G. Solid-Phase Microextraction of Antibiotics from Fish Muscle by Using MIL-101(Cr)NH₂ - Polyacrylonitrile Fiber and Their Identification by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **2019**, *1047*, 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.09.060>.
- (70) Feng, Y.; Zhang, W. J.; Liu, Y. W.; Xue, J. M.; Zhang, S. Q.; Li, Z. J. A Simple, Sensitive, and Reliable Method for the Simultaneous Determination of Multiple Antibiotics in Vegetables through SPE-HPLC-MS/MS. *Molecules* **2018**, *23* (8). <https://doi.org/10.3390/molecules23081953>.
- (71) Nakashima, K. High-Performance Liquid Chromatographic Analysis of Drugs of Abuse in Biologic Samples. *J. Heal. Sci.* **2005**, *51* (3), 272–277. <https://doi.org/10.1248/jhs.51.272>.
- (72) Niessen, W. M. A. Progress in Liquid Chromatography-Mass Spectrometry Instrumentation and Its Impact on High-Throughput Screening. *J. Chromatogr. A* **2003**, *1000* (1–2), 413–436. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)00506-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00506-5).
- (73) Banerjee, S.; Mazumdar, S. Electrospray Ionization Mass Spectrometry: A Technique to Access the Information beyond the Molecular Weight of the Analyte. *Int. J. Anal. Chem.* **2012**, *2012*, 1–40. <https://doi.org/10.1155/2012/282574>.
- (74) Fernanda Gomez, M.; Ortiz, C.; Pelosso, A.; Pili, R.; Rivero, A.; Roldán, J.; Sol Sandoval, A.; San Juan, F. Esi-Maldi-Tof. **2017**, 1–6.
- (75) Aebersold, R. and Mann, M. "Mass spectrometry-based proteomics". *Nature* **2003**, *422*, 198–207.
- (76) March, R. E. An Introduction to Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **1997**, *32* (4), 351–369. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9888\(199704\)32:4<351::AID-JMS512>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9888(199704)32:4<351::AID-JMS512>3.0.CO;2-Y).
- (77) Picó, Y.; Blasco, C.; Font, G. Environmental and Food Applications of LC-Tandem Mass

- Spectrometry in Pesticide-Residue Analysis: An Overview. *Mass Spectrom. Rev.* **2004**, *23* (1), 45–85. <https://doi.org/10.1002/mas.10071>.
- (78) Díaz-Cruz, M. S.; Barceló, D. Determination of Antimicrobial Residues and Metabolites in the Aquatic Environment by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *386* (4), 973–985. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0444-z>.
- (79) STAFFORD, G. F. FOCUS : Q UADRUPOLE ION T RAPS Matrix Methods for the Calculation of Stability Diagrams in Quadrupole. *Am. Soc. Mass Spectrom.* **2002**, *13* (02), 589–596.
- (80) García-Galán, M. J.; Villagrasa, M.; Díaz-Cruz, M. S.; Barceló, D. LC-QqLIT MS Analysis of Nine Sulfonamides and One of Their Acetylated Metabolites in the Llobregat River Basin. Quantitative Determination and Qualitative Evaluation by IDA Experiments. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *397* (3), 1325–1334. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-3630-y>.
- (81) Rapid Comm Mass Spectrometry - 2003 - Hager - Product Ion Scanning Using a Q - q - Qlinear Ion Trap Q TRAPTM Mass.Pdf.
- (82) Pérez, S.; Barceló, D. First Evidence for Occurrence of Hydroxylated Human Metabolites of Diclofenac and Aceclofenac in Wastewater Using QqLIT-MS and QqTOF-MS. *Anal. Chem.* **2008**, *80* (21), 8135–8145. <https://doi.org/10.1021/ac801167w>.
- (83) Stashenko, E. E.; Martínez, J. R. GC-MS Masas. **2010**, *2*, 25–48.
- (84) Campos-Mañas, M. C.; Plaza-Bolaños, P.; Sánchez-Pérez, J. A.; Malato, S.; Agüera, A. Fast Determination of Pesticides and Other Contaminants of Emerging Concern in Treated Wastewater Using Direct Injection Coupled to Highly Sensitive Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2017**, *1507*, 84–94. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.05.053>.
- (85) Fiorentino, A.; Esteban, B.; Garrido-Cardenas, J. A.; Kowalska, K.; Rizzo, L.; Agüera, A.; Pérez, J. A. S. Effect of Solar Photo-Fenton Process in Raceway Pond Reactors at Neutral PH on Antibiotic Resistance Determinants in Secondary Treated Urban Wastewater. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *378* (June), 120737. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.06.014>.

14. ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

- Acetonitrilo (ACN)
- Aguas residuales (AR)
- Carbón activo biológico (BAC)
- Centro de Investigación en Energía Solar (CIESOL)
- Contaminantes Emergentes (CE)
- Conversor analógico digital (ADC)
- Corriente iónica total reconstruida (*Total Ion Current*, TIC)
- Cromatografía de gases (*gas chromatography*, GC)
- Cromatografía líquida de alto rendimiento (*high performance liquid chromatography*, HPLC)
- Cromatografía líquida de alto rendimiento (*high performance liquid chromatography*, HPLC)
- Cromatografía líquida de ultra alto rendimiento (*ultra-high performance liquid chromatography*, UHPLC)
- Cuadrupolares (*Quadrupole*, Q)
- Cuadropolo trampa de iones lineal (QqLIT)
- Demanda Biológica de Oxígeno (DBO₅)
- Directiva Marco del Agua (DMA)
- Dominio público hidráulico (DPH)
- Economía Circular (EC)
- Electrodiálisis (ED)
- Electrospray (ES)
- Escaneo completo mejorado (EMS)
- Espectrometría de Masas (MS)
- Espectrometría de masas en tándem (*tandem mass spectrometry*, MS/MS)
- Espectrómetro de masas híbrido cuádruplo trampa de iones (QqIT)
- Estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR)
- Estrés hídrico medio (*water stress index*, WSI)
- Hidróxido sódico (NaOH)
- Ion de producto mejorado (EPI)
- Ionización a presión atmosférica (API)
- Ionización por electrospray (ESI)
- Ionización química a presión atmosférica (APCI)
- Materia Orgánica (MO)
- Metanol (MeOH)
- Microfiltración (MF)
- Múltiples etapas de fragmentación (MSⁿ)
- Nanofiltración (NF)
- Organización Mundial de la Salud (OMS)
- Ósmosis inversa (OI)
- Procesos de oxidación avanzada (*Advanced Oxidation Processes*, AOPs)
- Procesos de Oxidación Avanzada (POA)
- Productos farmacéuticos y de cuidado personal (*Pharmaceuticals and Personal Care Products*; PPCPs)
- Protección del Medio Ambiente (EPA)
- Radiación ultravioleta (UV)
- Relación de absorción de sodio (SAR)

- Tecnologías de oxidación avanzadas (*Advanced Oxidation Technologies*, AOTs)
- Tecnologías de oxidación química (*Chemical Oxidation Technologies*, COTs)
- Trampa de iones cuadrupolares (Quadrupole Ion Trap, QIT)
- Triple cuadrupolo (QqQ)
- Ultrafiltración (UF)
- Valores máximos admisibles (VMA)

ANEXOS

ANEXO 1: Método desarrollado por el grupo de investigación donde se realizó el presente trabajo. Tiempo de retención y parámetros MRM optimizados para las dos transiciones empleadas (1 y 2).

Compuesto	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	Tiempo de retención (min)	Potencial de desagrupamiento (V)	Potencial de entrada (V)	Energía de colisión (V)	Potencial de salida de la celda (V)
IS_C13_Cafeina1	198.10	140.10	6.05	40.000	5.000	30.000	2.000
IS_C13_Cafeina2	198.10	112.20	6.05	40.000	5.000	35.000	2.000
10,11- Dihydrocarbamazepina1	239.30	194.10	7.85	66.000	12.000	32.000	10.000
10,11- Dihydrocarbamazepina2	239.30	180.20	7.85	66.000	12.000	55.000	9.000
4-AA1	204.20	56.200	4.70	45.000	5.000	30.000	2.000
4-AA2	204.20	159.20	4.70	45.000	5.000	16.000	2.000
4-AAA1	246.20	228.10	5.70	46.000	5.000	18.000	2.000
4-AAA2	246.20	83.100	5.70	46.000	5.000	40.000	2.000
4-DAA1	232.20	113.20	4.80	48.000	5.000	17.000	2.000
4-DAA2	232.20	111.20	4.80	48.000	5.000	21.000	2.000
4-FAA1	232.20	77.000	5.60	60.000	5.000	50.000	2.000
4-FAA2	232.20	214.20	5.60	60.000	5.000	18.000	2.000
4-MAA1	218.20	56.100	4.60	35.000	5.000	30.000	2.000
4-MAA2	218.20	97.200	4.60	35.000	5.000	16.000	2.000
Ácido 9-acridonacabroxílico1	224.20	196.00	4.60	63.000	12.000	36.000	11.000
Ácido 9-acridonacarboxílico2	224.20	167.20	4.60	63.000	12.000	54.000	11.000
Acetaminofen1	152.10	110.10	4.65	40.000	5.000	20.000	2.000
Acetaminofen2	152.10	64.800	4.65	40.000	5.000	45.000	2.000
Acetanilide1	136.00	77.000	6.30	70.000	11.000	40.000	10.000
Acetanilide2	136.00	94.000	6.30	70.000	10.000	24.000	15.000
Acridina1	180.10	152.10	6.50	130.00	12.000	53.000	9.000
Acridina2	180.10	128.10	6.50	130.00	12.000	51.000	7.000
Acridona1	196.10	167.00	7.75	125.00	10.000	48.000	11.000
Acridona2	196.10	166.00	7.75	125.00	10.000	61.000	15.000
Alfuzosin1	390.30	235.10	6.75	50.000	12.000	40.000	12.000
Alfuzosin2	390.30	156.10	6.75	50.000	12.000	37.000	10.000
Amisulpride1	370.30	242.10	5.60	80.000	12.000	39.000	14.000
Amisulpride2	370.30	196.00	5.60	80.000	12.000	55.000	10.000
Amitriptilina1	278.40	233.10	7.75	30.000	5.000	22.000	2.000
Amitriptilina2	278.40	91.200	7.75	30.000	5.000	35.000	2.000
Antipirina1	189.20	77.100	6.40	48.000	5.000	51.000	2.000
Antipirina2	189.20	104.10	6.40	48.000	5.000	32.000	2.000
Atenolol1	267.30	145.20	4.35	70.000	5.000	35.000	2.000
Atenolol2	267.30	190.20	4.35	70.000	5.000	27.000	2.000
Benzotriazol1	120.00	65.000	6.10	90.000	8.000	30.000	20.000
Benzotriazol2	120.00	92.000	6.10	90.000	8.000	30.000	20.000

Betamethasona1	393.30	373.10	8.05	70.000	10.000	13.000	20.000
Betamethasona2	393.30	355.00	8.05	70.000	11.000	18.000	20.000
Cafeina1	195.00	138.00	6.05	20.000	4.000	27.000	4.000
Cafeina2	195.00	110.00	6.05	20.000	5.000	31.000	13.000
Carbamazepina1	237.20	194.30	7.70	80.000	5.000	25.000	2.000
Carbamazepina2	237.20	192.10	7.70	80.000	5.000	35.000	2.000
Carbamazepina-epoxido1	253.20	180.20	7.15	75.000	5.000	40.000	2.000
Carbamazepina-epoxido2	253.20	210.00	7.15	75.000	5.000	20.000	2.000
Cetirizina1	389.40	201.00	7.85	48.000	12.000	30.000	12.000
Cetirizina2	389.40	166.20	7.85	48.000	12.000	55.000	8.000
Citalopram1	325.30	109.10	7.00	100.00	5.000	30.000	2.000
Citalopram2	325.30	262.10	7.00	100.00	5.000	25.000	2.000
Clomipramina1	315.20	86.100	7.85	40.000	5.000	27.000	2.000
Clomipramina2	315.20	58.100	7.85	40.000	5.000	60.000	2.000
Clotrimazol1	344.90	277.30	7.90	30.000	5.000	15.000	2.000
Clotrimazol2	344.90	165.00	7.90	30.000	5.000	43.000	2.000
Cotinina1	177.00	80.000	2.90	45.000	5.000	36.000	2.000
Cotinina2	177.00	98.000	2.90	45.000	5.000	26.000	2.000
Cyclofosfamida1	261.20	140.00	7.05	40.000	12.000	23.000	12.000
Cyclofosfamida2	261.20	233.20	7.05	40.000	8.000	30.000	8.000
Dextrometorfan1	272.40	215.10	7.15	62.000	12.000	33.000	11.000
Dextrometorfan2	272.40	171.10	7.15	62.000	12.000	53.000	12.000
Ácido diatrizoico1	632.00	361.00	3.90	80.000	9.000	35.000	8.000
Ácido diatrizoico2	632.00	233.10	3.90	80.000	8.000	55.000	12.000
Diazepam1	285.20	154.20	8.35	100.00	12.000	36.000	10.000
Diazepam2	285.20	193.20	8.35	100.00	12.000	42.000	10.000
Difenhidramina1	256.40	167.20	6.30	40.000	12.000	21.000	9.000
Difenhidramina2	256.40	152.00	6.30	40.000	12.000	50.000	7.000
Domperidon1	426.20	175.00	6.85	37.000	12.000	35.000	10.000
Domperidon2	426.20	147.10	6.85	37.000	11.000	55.000	7.000
Donepezilo1	380.40	91.000	6.95	65.000	12.000	63.000	9.000
Donepezilo2	380.40	151.10	6.95	65.000	14.000	40.000	8.000
EDDP1	278.60	234.00	7.20	30.000	11.000	42.000	14.000
EDDP2	278.60	249.20	7.20	30.000	12.000	31.000	12.000
Eprosartán1	425.20	207.10	7.10	79.000	12.000	35.000	10.000
Eprosartán2	425.20	135.10	7.10	110.00	7.000	52.000	7.000
Eprosartán3	425.20	135.11	7.10	79.000	11.000	47.000	9.000
Famotidina1	338.00	189.30	4.40	25.000	5.000	24.000	2.000
Famotidina2	338.00	259.40	4.40	25.000	5.000	15.000	2.000
Fenofibrato1	361.20	233.10	9.10	60.000	5.000	25.000	2.000
Fenofibrato2	361.20	139.10	9.10	60.000	5.000	35.000	2.000
Ácido fenofibrico1	319.10	233.10	8.60	65.000	5.000	22.000	2.000
Ácido fenofibrico2	319.10	139.10	8.60	65.000	5.000	42.000	2.000
Flecainida1	415.20	398.10	7.00	48.000	12.000	35.000	9.000
Flecainida2	415.20	301.00	7.00	48.000	12.000	49.000	7.000

Fluoxetina1	310.30	44.200	7.60	30.000	5.000	25.000	2.000
Fluoxetina2	310.30	148.20	7.60	30.000	5.000	10.000	2.000
Gabapentina1	172.40	154.10	5.05	50.000	9.000	18.000	9.000
Gabapentina2	172.40	137.20	5.05	50.000	9.000	22.000	7.000
Ifosfamida1	261.10	154.30	6.90	60.000	5.000	29.000	2.000
Ifosfamida2	261.10	91.900	6.90	60.000	5.000	33.000	2.000
Iminostilbeno1	194.00	179.00	7.70	38.000	8.000	41.000	12.000
Iminostilbeno2	194.00	152.00	7.70	38.000	12.000	54.000	8.000
Indometacina1	358.20	139.10	8.65	50.000	5.000	25.000	2.000
Indometacina2	358.20	174.30	8.65	50.000	5.000	15.000	2.000
Iomeprol1	777.90	687.10	4.05	80.000	8.000	30.000	15.000
Iomeprol2	777.90	532.00	4.05	80.000	8.000	40.000	20.000
Iopamidol1	795.00	778.00	3.20	80.000	5.000	20.000	5.000
Iopamidol2	777.90	558.90	3.20	70.000	5.000	30.000	5.000
Iopromida1	791.80	558.80	4.70	110.00	10.000	48.000	12.000
Iopromida2	791.80	572.80	4.70	110.00	10.000	36.000	12.000
Irbesartán1	429.30	207.00	8.10	55.000	12.000	34.000	5.000
Irbesartán2	429.30	195.00	8.10	55.000	12.000	32.000	14.000
Ketoloraco1	256.20	105.10	7.90	70.000	5.000	25.000	2.000
Ketoloraco2	256.20	178.10	7.90	70.000	5.000	34.000	2.000
Ketoprofeno1	255.20	105.10	8.10	47.000	5.000	33.000	2.000
Ketoprofeno2	255.20	209.20	8.10	47.000	5.000	16.000	2.000
Labetalol1	329.10	311.20	6.70	32.000	12.000	21.000	7.000
Labetalol2	329.10	162.10	6.70	32.000	12.000	33.000	9.000
Lamotrigina1	256.20	166.10	6.30	80.000	12.000	39.000	11.000
Lamotrigina2	256.20	211.00	6.30	80.000	12.000	40.000	10.000
Lansoprazol1	370.00	252.20	7.60	45.000	5.000	15.000	2.000
Lansoprazol2	370.00	119.20	7.60	45.000	5.000	27.000	2.000
Lidocaina1	235.00	86.000	5.70	70.000	7.000	20.000	5.000
Lidocaina2	235.00	58.000	5.70	70.000	8.000	50.000	4.000
Loratadina1	383.10	337.30	8.60	50.000	5.000	29.000	2.000
Loratadina2	383.10	267.20	8.60	50.000	5.000	40.000	2.000
Ácido mefenámico1	242.20	224.20	8.90	36.000	5.000	34.000	2.000
Ácido mefenámico2	242.20	180.20	8.90	36.000	5.000	53.000	2.000
Memantina1	180.30	163.10	7.25	28.000	12.000	22.000	10.000
Memantina2	180.30	107.10	7.25	28.000	12.000	36.000	9.000
Mepivacaina1	247.40	98.100	5.90	28.000	5.000	23.000	2.000
Mepivacaina2	247.40	70.100	5.90	28.000	5.000	53.000	2.000
Metadona1	310.20	265.10	7.65	70.000	13.000	22.000	7.000
Metadona2	310.20	105.00	7.65	70.000	11.000	40.000	20.000
Metotrexato1	455.20	308.00	5.55	80.000	12.000	28.000	15.000
Metotrexato2	455.30	175.00	5.55	90.000	12.000	55.000	15.000
Metilprednisolona1	375.00	357.00	8.10	40.000	8.000	15.000	15.000
Metilprednisolona2	375.00	161.00	8.10	40.000	10.000	47.000	11.000
Metoclopramida1	300.00	184.00	6.00	80.000	6.000	42.000	11.000

Metoclopramida2	300.00	141.00	6.00	80.000	11.000	66.000	10.000
Metoprolol1	268.20	116.20	6.20	30.000	5.000	25.000	2.000
Metoprolol2	268.20	159.20	6.20	30.000	5.000	28.000	2.000
Mevastatina1	391.30	185.20	8.95	55.000	5.000	25.000	2.000
Mevastatina2	391.30	159.30	8.95	55.000	5.000	30.000	2.000
Nadolol1	310.20	201.20	5.55	45.000	5.000	30.000	2.000
Nadolol2	310.20	254.40	5.55	45.000	5.000	30.000	2.000
Naproxeno1	231.20	185.10	8.20	86.000	5.000	17.000	10.000
Naproxeno2	231.20	170.10	8.20	86.000	5.000	17.000	10.000
N-desmetilcitalopram1	311.30	109.10	7.00	66.000	12.000	31.000	7.000
N-desmetilcitalopram2	311.30	262.10	7.00	66.000	11.000	23.000	13.000
Nicotinamida1	123.10	80.000	1.95	35.000	12.000	28.000	8.000
Nicotinamida2	123.10	78.000	1.95	35.000	12.000	33.000	12.000
Nicotina1	163.30	132.00	2.30	60.000	10.000	20.000	7.000
Nicotina2	163.30	130.00	2.30	60.000	4.000	26.000	7.000
Ácido nicotínico1	124.00	80.100	1.70	76.000	6.000	29.000	13.000
Ácido nicotínico2	124.00	78.100	1.70	76.000	8.000	30.000	12.000
Ácido niflúmico1	282.90	265.20	8.65	70.000	13.000	30.000	14.000
Ácido niflúmico2	282.90	145.10	8.65	70.000	8.000	58.000	7.000
Nitrendipina1	361.00	315.00	8.40	80.000	10.000	18.000	17.000
Nitrendipina2	361.00	329.10	8.40	80.000	10.000	15.000	15.000
O-desmetiltramadol1	250.30	58.100	5.30	70.000	12.000	45.000	7.000
O-desmetiltramadol2	250.30	232.20	5.30	70.000	13.000	17.000	11.000
O-desmetilvenlafaxina1	264.10	57.900	6.00	190.00	9.000	50.000	6.000
O-desmetilvenlafaxina2	264.10	107.00	6.00	190.00	13.000	25.000	6.000
Oxcarbazepina1	253.00	180.00	7.15	73.000	10.000	44.000	11.000
Oxcarbazepina2	253.00	235.90	7.15	73.000	10.000	20.000	11.000
Oxypurinol1	153.00	136.00	3.05	40.000	10.000	23.000	10.000
Oxypurinol2	153.00	80.000	3.05	40.000	10.000	35.000	10.000
Oxypurinol3	153.00	110.00	3.05	40.000	10.000	25.000	10.000
Paraxantina1	181.20	124.20	5.30	50.000	5.000	25.000	2.000
Paraxantina2	181.20	69.200	5.30	50.000	5.000	43.000	2.000
Paroxetina1	330.30	192.20	7.40	70.000	5.000	25.000	2.000
Paroxetina2	330.30	151.20	7.40	70.000	5.000	30.000	2.000
Pentoxifilina1	279.00	181.00	7.00	60.000	10.000	23.000	10.000
Pentoxifilina2	279.00	138.00	7.00	60.000	10.000	35.000	10.000
Fenacetin1	180.30	110.10	7.05	70.000	10.000	29.000	6.000
Fenacetin2	180.30	138.00	7.05	70.000	10.000	22.000	9.000
Primidona1	219.20	162.30	6.50	35.000	5.000	16.000	2.000
Primidona2	219.20	91.100	6.50	35.000	5.000	35.000	2.000
Propafenona1	342.40	116.00	7.50	69.000	8.000	32.000	7.000
Propafenona2	342.40	98.100	7.50	69.000	12.000	29.000	6.000
Propanolol1	260.00	116.20	7.00	35.000	5.000	23.000	2.000
Propanolol2	260.00	183.20	7.00	35.000	5.000	23.000	2.000
Propifenazona1	231.30	189.20	7.80	55.000	5.000	22.000	2.000

Propifenazona2	231.30	201.20	7.80	55.000	5.000	30.000	2.000
Ranitidina1	315.30	176.20	4.60	38.000	5.000	21.000	2.000
Ranitidina2	315.30	130.10	4.60	38.000	5.000	30.000	2.000
Salbutamol1	240.30	148.20	4.20	44.000	5.000	26.000	2.000
Salbutamol2	240.30	222.20	4.20	44.000	5.000	14.000	2.000
Sertralina1	306.00	158.90	7.80	21.000	12.000	40.000	8.000
Sertralina2	306.00	275.10	7.80	21.000	12.000	18.000	6.000
Simvastatina1	419.10	285.30	9.20	45.000	5.000	15.000	2.000
Simvastatina2	419.10	199.10	9.20	45.000	5.000	15.000	2.000
Sotalol1	273.30	255.20	4.00	45.000	6.000	14.000	2.000
Sotalol2	273.30	133.20	4.00	45.000	6.000	37.000	2.000
Sulpirida1	342.30	112.00	4.40	47.000	11.000	34.000	15.000
Sulpirida2	342.30	214.10	4.40	47.000	12.000	48.000	11.000
Tamoxifen1	372.00	72.000	8.35	50.000	10.000	32.000	8.000
Tamoxifen2	372.00	70.000	8.35	50.000	8.000	75.000	10.000
Telmisartán1	515.50	276.20	8.00	40.000	12.000	60.000	7.000
Telmisartán2	515.50	497.30	8.00	40.000	12.000	47.000	11.000
Terbutalina1	226.30	152.20	4.15	47.000	5.000	20.000	2.000
Terbutalina2	226.30	107.10	4.15	47.000	5.000	40.000	2.000
Theofilina1	181.10	124.20	5.50	50.000	8.000	24.000	19.000
Theofilina2	181.10	69.100	5.50	50.000	8.000	35.000	12.000
N-óxido de tramadol1	280.40	135.10	6.35	70.000	13.000	32.000	11.000
N-óxido de tramadol2	280.40	58.000	6.35	70.000	14.000	47.000	15.000
Tramadol1	264.00	246.10	6.00	15.000	8.000	15.000	3.000
Tramadol2	264.00	58.000	6.00	15.000	8.000	7.000	3.000
Trazodona1	372.40	176.00	6.75	73.000	12.000	35.000	10.000
Trazodona2	372.40	148.10	6.75	73.000	12.000	48.000	8.000
Triamtereno1	254.60	238.10	6.10	29.000	12.000	39.000	12.000
Triamtereno2	254.60	168.10	6.10	29.000	12.000	47.000	10.000
Trigonelina1	138.20	78.200	1.15	45.000	8.000	33.000	12.000
Trigonelina2	138.20	92.200	1.15	45.000	10.000	47.000	11.000
Valsartán1	436.00	207.00	8.30	100.00	7.000	37.000	11.000
Valsartán2	436.00	291.20	8.30	100.00	7.000	23.000	6.000
Venlafaxina1	278.40	58.100	6.85	50.000	5.000	45.000	2.000
Venlafaxina2	278.40	260.40	6.85	50.000	5.000	15.000	2.000
Verapamilo1	455.50	303.30	6.20	52.000	10.000	36.000	8.000
Verapamilo2	455.50	260.00	6.20	52.000	12.000	41.000	14.000
Amoxicilina1	366.10	114.00	4.40	70.000	12.000	30.000	19.000
Amoxicilina2	366.10	349.10	4.40	70.000	6.000	18.000	11.000
Azitromicina1	749.50	591.40	6.90	50.000	12.000	40.000	13.000
Azitromicina2	749.50	83.100	6.90	50.000	11.000	110.00	20.000
Cefalexina1	348.00	158.10	5.65	60.000	12.000	13.000	8.000
Cefalexina2	348.00	106.10	5.65	60.000	12.000	51.000	14.000
Cefotaxima1	456.10	324.10	5.75	40.000	5.000	15.000	3.000
Cefotaxima2	456.10	396.10	5.75	40.000	5.000	10.000	2.000

Clortetraciclina1	479.20	444.00	6.50	100.00	9.000	31.000	10.000
Clortetraciclina2	479.20	462.00	6.50	100.00	9.000	24.000	11.000
Ciprofloxacina1	332.30	231.20	5.90	50.000	5.000	48.000	2.000
Ciprofloxacina2	332.20	314.30	5.90	50.000	5.000	25.000	2.000
Claritromicina1	748.40	158.40	7.90	45.000	5.000	35.000	2.000
Claritromicina2	748.40	590.40	7.90	45.000	5.000	26.000	2.000
Clindamicina1	425.20	126.10	7.00	80.000	11.000	35.000	7.000
Clindamicina2	425.20	377.10	7.00	80.000	12.000	28.000	9.000
Danofloxacino1	358.20	340.20	6.00	100.00	8.000	31.000	12.000
Danofloxacino2	358.20	314.30	6.00	100.00	8.000	26.000	11.000
Difloxacina1	400.30	299.00	6.15	70.000	8.000	42.000	17.000
Difloxacina2	400.30	356.00	6.15	70.000	8.000	30.000	20.000
Doxiciclina1	445.30	428.20	7.00	90.000	10.000	28.000	9.000
Doxiciclina2	445.30	410.20	7.00	90.000	10.000	34.000	10.000
Enrofloxacina1	360.30	316.20	6.00	80.000	10.000	27.000	12.000
Enrofloxacina2	360.30	245.20	6.00	80.000	10.000	37.000	10.000
Eritromicina1	734.60	158.30	7.60	58.000	5.000	40.000	2.000
Eritromicina2	734.60	576.50	7.60	58.000	5.000	28.000	2.000
Flumequina1	262.30	244.08	7.70	50.000	5.000	21.000	14.000
Flumequina2	262.30	202.30	7.70	50.000	5.000	41.000	12.000
Josamicina1	828.60	174.20	7.80	54.000	12.000	46.000	13.000
Josamicina2	828.60	229.10	7.80	54.000	11.000	43.000	11.000
Levofloxacino1	362.10	318.20	5.80	80.000	8.000	26.000	15.000
Levofloxacino2	362.10	261.20	5.80	80.000	8.000	40.000	10.000
Lincomicina1	407.10	126.30	5.00	50.000	5.000	45.000	2.000
Lincomicina2	407.10	359.30	5.00	50.000	5.000	23.000	2.000
Metronidazol1	172.10	128.10	4.35	35.000	5.000	20.000	2.000
Metronidazol2	172.10	82.100	4.35	35.000	5.000	30.000	2.000
Ácido nalidíxico1	233.20	187.00	7.70	45.000	10.000	35.000	12.000
Ácido nalidíxico2	233.20	104.00	7.70	45.000	10.000	55.000	11.000
Norfloxacina1	320.00	302.20	5.85	220.00	12.000	33.000	17.000
Norfloxacina2	320.00	233.10	5.85	220.00	12.000	33.000	5.000
Oxitetraciclina1	461.30	426.10	5.80	90.000	10.000	27.000	11.000
Oxitetraciclina2	461.30	443.10	5.80	90.000	10.000	19.000	11.000
Roxitromicina1	837.50	158.00	8.00	150.000	10.000	47.000	11.000
Roxitromicina2	837.50	679.40	8.00	150.000	10.000	47.000	11.000
Sulfadiazina1	251.20	92.100	4.90	40.000	5.000	35.000	2.000
Sulfadiazina2	251.20	108.10	4.90	40.000	5.000	30.000	2.000
Sulfametazina1	279.00	186.20	5.85	42.000	5.000	20.000	2.000
Sulfametazina2	279.00	156.10	5.85	42.000	5.000	26.000	2.000
Sulfametizol1	271.10	156.10	5.80	80.000	6.000	20.000	8.000
Sulfametizol2	271.10	92.000	5.80	80.000	6.000	37.000	10.000
Sulfametoxazol1	254.20	156.10	6.10	47.000	5.000	21.000	2.000
Sulfametoxazol2	254.20	108.10	6.10	47.000	5.000	30.000	2.000
Sulfapiridina1	250.10	156.10	5.20	47.000	5.000	21.000	2.000

Sulfapiridina2	250.10	108.30	5.20	47.000	5.000	34.000	2.000
Sulfatiazol1	256.20	156.00	5.15	45.000	5.000	18.000	2.000
Sulfatiazol2	256.20	92.200	5.15	45.000	5.000	34.000	2.000
Tetraciclina1	445.20	154.20	5.75	75.000	10.000	40.000	11.000
Tetraciclina2	445.20	410.20	5.75	75.000	10.000	27.000	9.000
Trimetopima1	291.30	230.20	5.45	45.000	5.000	28.000	2.000
Trimetopima2	291.30	123.20	5.45	45.000	5.000	30.000	2.000
Vancomicina1	725.30	100.30	4.65	150.00	10.000	47.000	11.000
Vancomicina2	725.30	144.30	4.65	150.00	10.000	47.000	11.000
Acetamiprid1	223.00	126.00	6.60	100.00	10.000	30.000	4.000
Acetamiprid2	225.30	128.00	6.60	50.000	13.000	25.000	7.000
Aclonifeno1	265.00	248.00	5.85	248.00	11.000	28.000	14.000
Aclonifeno2	265.00	182.00	8.85	182.00	8.000	38.000	9.000
Atrazina1	216.00	174.00	7.95	100.00	13.000	25.000	10.000
Atrazina2	218.00	176.00	7.95	40.000	8.000	25.000	10.000
Azoxistrobina1	404.10	372.20	8.20	100.00	10.000	20.000	10.000
Azoxistrobina2	404.10	329.00	8.20	56.000	10.000	42.000	6.000
Boscalida1	343.10	307.00	8.25	100.00	12.000	31.000	12.000
Boscalida2	343.10	140.00	8.25	100.00	11.000	30.000	10.000
Buprofezina1	306.00	201.00	9.00	20.000	11.000	17.000	5.000
Buprofezina2	306.00	116.00	9.00	20.000	13.000	22.000	6.000
Carbendazima1	192.30	160.10	5.40	100.00	10.000	27.000	4.000
Carbendazima2	192.30	132.20	5.40	100.00	10.000	41.000	4.000
Clorantraniliprol1	484.00	453.00	8.00	65.000	12.000	30.000	10.000
Clorantraniliprol2	484.00	286.00	8.00	65.000	12.000	30.000	11.000
Clorfenvinfos1	359.10	99.000	8.70	60.000	10.000	50.000	6.000
Clorfenvinfos2	359.00	155.00	8.70	100.00	8.000	18.000	10.000
Clorpirifos1	350.00	97.000	9.15	55.000	10.000	55.000	7.000
Clorpirifos2	350.00	197.90	9.15	96.000	10.000	26.000	6.000
Clotianidina1	250.10	169.20	6.30	75.000	11.000	17.000	9.000
Clotianidina2	250.10	132.00	6.30	75.000	8.000	23.000	7.000
Ciantraniliprol1	475.00	286.00	7.05	50.000	12.000	20.000	7.000
Ciantraniliprol2	475.00	444.00	7.06	50.000	12.000	25.000	12.000
Ciprodinil1	226.00	77.000	8.15	120.00	12.000	63.000	9.000
Ciprodinil2	226.00	93.000	8.15	120.00	12.000	80.000	9.000
Dimetoato1	230.00	199.10	6.50	100.00	10.000	13.000	4.000
Dimetoato2	230.00	125.10	6.50	100.00	10.000	28.000	4.000
Dimetomorfo1	388.00	301.00	8.30	100.00	10.000	30.000	8.000
Dimetomorfo2	388.00	165.00	8.30	100.00	10.000	45.000	8.000
Diurón1	233.00	72.000	8.00	60.000	7.000	50.000	12.000
Diurón2	235.00	72.000	8.00	110.00	6.000	36.000	10.000
Fenhexamida1	302.00	97.000	8.40	80.000	14.000	30.000	12.000
Fenhexamida2	302.00	55.000	8.40	80.000	8.000	60.000	7.000
Imazalil1	297.00	159.00	7.50	80.000	12.000	31.000	8.000
Imazalil2	297.00	255.00	7.50	80.000	12.000	25.000	7.000

Imidacloprid1	256.10	175.10	6.25	100.00	10.000	27.000	4.000
Imidacloprid2	256.10	209.20	6.25	100.00	10.000	25.000	4.000
Iprodiona1	330.40	245.00	8.50	70.000	7.000	18.000	13.000
Iprodiona2	330.40	165.00	8.50	70.000	7.000	35.000	8.000
Isoproturón1	207.00	72.000	8.00	60.000	8.000	25.000	12.000
Isoproturón2	207.00	165.00	8.00	60.000	8.000	20.000	10.000
Metalaxil1	280.00	220.00	8.05	85.000	12.000	20.000	12.000
Metalaxil2	280.10	220.00	8.05	100.00	12.000	19.000	9.000
Metiocarbo1	226.00	121.00	8.20	85.000	12.000	26.000	6.000
Metiocarbo2	226.00	169.00	8.20	44.000	14.000	13.000	9.000
Miclobutanilo1	289.20	70.200	8.35	100.00	10.000	36.000	4.000
Miclobutanilo2	289.20	125.10	8.35	100.00	10.000	44.000	4.000
Oxadiazon1	345.00	303.00	9.05	150.00	9.000	20.000	8.000
Oxadiazon2	345.00	220.00	9.05	150.00	9.000	29.000	12.000
Pirimicarb1	239.00	72.100	6.70	100.00	10.000	38.000	4.000
Pirimicarb2	239.00	182.10	6.70	100.00	10.000	23.000	4.000
Procloraz1	376.10	308.00	8.70	80.000	10.000	18.000	4.000
Procloraz2	376.10	266.00	8.70	80.000	10.000	23.000	4.000
Procimidona1	284.00	256.00	8.45	150.00	6.000	25.000	12.000
Procimidona2	284.00	67.000	8.45	150.00	6.000	42.000	10.000
Propamocarb1	189.10	101.90	4.50	29.000	10.000	25.000	4.000
Propamocarb2	189.10	144.10	4.50	29.000	10.000	16.000	4.000
Propiconazol1	342.10	159.00	8.75	100.00	10.000	45.000	12.000
Propiconazol2	342.10	69.000	8.75	100.00	13.000	25.000	10.000
Pirimetanil1	200.10	107.00	8.00	246.00	12.000	33.000	6.000
Pirimetanil2	200.10	82.100	8.00	246.00	8.000	35.000	7.000
Quinmerac1	222.00	204.00	6.80	47.000	10.000	25.000	12.000
Quinmerac2	222.00	141.00	6.80	47.000	13.000	45.000	10.000
Quinoxifeno1	308.00	197.00	9.25	300.00	12.000	49.000	5.000
Quinoxifeno2	308.00	162.00	9.25	300.00	12.000	61.000	8.000
Simazina1	202.10	132.00	7.60	45.000	5.000	26.000	2.000
Simazina2	202.10	124.20	7.60	45.000	5.000	23.000	2.000
Spirotetramat1	374.20	216.10	8.50	85.000	12.000	48.000	11.000
Spirotetramat2	374.20	302.20	8.50	85.000	10.000	25.000	7.000
Tebuconazol1	308.00	70.000	8.65	80.000	7.000	50.000	11.000
Tebuconazol2	310.00	70.000	8.65	80.000	10.000	63.000	10.000
Terbutrina1	242.00	186.00	8.10	100.00	13.000	27.000	10.000
Terbutrina2	242.00	68.000	8.10	100.00	12.000	60.000	4.000
Tiabendazol1	202.00	131.10	6.00	150.00	10.000	47.000	11.000
Tiabendazol2	202.00	175.10	6.00	150.00	10.000	47.000	11.000
Tiacloprid1	253.00	126.00	6.95	80.000	11.000	28.000	7.000
Tiacloprid2	253.00	89.900	6.95	80.000	5.000	53.000	10.000
Tiametoxam1	292.10	211.00	5.70	80.000	12.000	16.000	11.000
Tiametoxam2	292.10	181.10	5.70	80.000	12.000	32.000	10.000
Tiametoxam3	292.10	132.00	5.70	80.000	12.000	35.000	7.000

IS_Ofloxacina_d3	365.00	261.00	5.90	80.000	8.000	25.000	15.000
IS_Sulfametoxazol_d4	258.00	160.00	6.10	47.000	5.000	21.000	2.000
IS_Tiabendazol_d6	208.00	180.00	6.00	150.00	10.000	47.000	11.000
IS_Ibuprofeno_d3	208.00	161.00	1.00	60.000	8.000	35.000	2.000
IS_Ciprofloxacina_d8_2	340.00	296.00	5.90	50.000	5.000	25.000	2.000