



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

UNIVERSIDAD DE VALENCIA

-

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA

DE VALENCIA

MÁSTER EN INGENIERÍA AMBIENTAL

---



UNIVERSITAT  
DE VALÈNCIA

**DEGRADACIÓN DE LOS  
RESIDUOS DE PLAGUICIDAS  
PRESENTES EN LOS  
INFLUENTES DE LAS  
DEPURADORAS A TRAVÉS DE  
LOS DISTINTOS  
TRATAMIENTOS DE LAS  
ESTACIONES DEPURADORAS  
DE AGUAS RESIDUALES  
(EDAR)**

**REALIZADO POR:**

Yolanda Soriano Juan

**DIRECTORA:**

Yolanda Picó García

**TUTOR:**

Miguel Martí Monerris

**Curso: 2019-2020**

**Fecha: Julio de 2020**

# 1 ÍNDICE

2	ÍNDICE DE TABLAS.....	.....
3	INDICE DE ILUSTRACIONES .....	.....
4	ABREVIATURAS .....	.....
5	RESUMEN .....	1
6	SUMMARY .....	2
7	INTRODUCCIÓN .....	3
7.1	Un recurso básico. El agua .....	3
7.2	Problemática .....	4
7.3	Concepto de pesticida .....	7
7.3.1	Clasificación de pesticida.....	7
7.3.2	Contaminación en agua.....	10
7.4	Legislación .....	11
7.5	Procesos de tratamiento de aguas convencionales.....	13
7.5.1	Según el medio de eliminación de los contaminantes .....	13
7.5.2	Según la fase de depuración .....	15
7.6	Tecnologías de tratamiento de aguas residuales enfocadas a la eliminación de pesticidas .....	21
7.6.1	Reactores biológicos de membrana (MBR) .....	21
7.6.2	Tecnología de fotobiorreactores de membrana .....	23
7.6.3	Lagunas de alta carga (HRAP) .....	24
7.6.4	Reactores biológicos secuenciales (SBR) .....	25
7.6.5	Humedales artificiales (CW) .....	25
7.6.6	Sistema Bacteriológico Secuencial (SBS) .....	27
7.6.7	Procesos de oxidación avanzada (APOs).....	27
8	OBJETIVOS .....	34
9	MATERIALES Y MÉTODOS .....	35
9.1	Literatura sobre pesticidas.....	35
9.2	Selección de pesticidas.....	36
10	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	41
10.1	Selección de pesticida.....	41
10.2	Tratamientos para la eliminación de Triazinas (Atrazina, Simazina, Terbutilazina y Terbutrina).....	45
10.3	Tratamiento para la eliminación de Piretroides sintéticos (Permetrina y Cipermetrina).....	50
10.4	Tratamiento para la eliminación de Organofosforados (Diazinon, Clorpirifos, Malation y Dimetoato) .....	51
10.5	Tratamientos para la eliminación Cloroacetamida (Alacloro).....	56

10.6	Tratamientos para la eliminación de Neonicotinoides (Tiacloprid, Imidacloprid y Acetamiprid) .....	57
10.7	Tratamientos para la eliminación de N, N-dialquilamida (DEET) .....	59
10.8	Tratamiento para la eliminación del Imadazol (Imazalil) .....	60
10.9	Tratamiento para la eliminación de ureas (Isoproturon y Diuron).....	61
10.10	Tratamientos para la eliminación de herbicidas clorofenoxi (2,4D y Mecoprop) .....	63
10.11	Tratamientos para la eliminación de pesticidas con grupo químico conazol (Tebuconazol y Propiconazol).....	65
11	COMPARACIÓN EN FUNCIÓN DE LOS COSTES DE LOS DIFERENTES TRATAMIENTOS EN EDARs PARA LA ELIMINACIÓN DE PESTICIDAS .....	66
12	LIMITACIONES .....	69
13	CONCLUSIONES .....	70
14	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	71

## 2 ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Lista de comprobación de los ítems para incluir en la publicación de una revisión sistemática que incorpora un metaanálisis en red .....	37
Tabla 2. Propiedades físico-químicas de los pesticidas seleccionados clasificados en función de su grupo químico .....	41
Tabla 3. Eficiencias de eliminación para los pesticidas Atrazina, Simazina, Terbutilazina y Terbutrina en función de los diferentes tratamientos aplicados, tanto métodos convencionales como tratamientos alternativos avanzados. <sup>1,2</sup> corresponden a las concentraciones mínimas y máximas respectivamente, *valores de concentración de las aguas residuales después del tratamiento secundario. Plta pil.: planta piloto. Trat.: tratamiento.....	45
Tabla 4. Eficiencias de eliminación para los pesticidas Permetrina y la Cipermetrina en función de los diferentes tratamientos aplicados, tanto métodos convencionales como tratamientos alternativos. TRH: tiempo de retención hidráulico. Trat.: tratamiento. ....	50
Tabla 5. Eficiencias de eliminación para los pesticidas Diazinon, Clorpirifos, Malation y Dimetoato en función de los diferentes tratamientos aplicados, tanto métodos convencionales como tratamientos alternativos. <sup>1,2</sup> corresponden a las concentraciones mínimas y máximas respectivamente, *valores de concentración de las aguas residuales después del tratamiento secundario. Plta pil.: planta piloto. Trat.: tratamiento. ....	52
Tabla 6. Eficiencias de eliminación para el pesticida Alacloro en función de los diferentes tratamientos aplicados, tanto métodos convencionales como tratamientos avanzados. <sup>1,2</sup> corresponden a las concentraciones mínimas y máximas respectivamente, *valores de concentración de las aguas residuales después del tratamiento secundario. Plta pil.: planta piloto. Trat.: tratamiento .....	56
Tabla 7. Eficiencias de eliminación para los pesticidas Tiacloprid, Imidacloprid y Acetamiprid en función de los diferentes tratamientos aplicados, tanto métodos convencionales como tratamientos alternativos. Plta pil.: planta piloto. Trat.: tratamiento .....	57
Tabla 8. Eficiencias de eliminación para el pesticida DEET en función de los diferentes tratamientos aplicados, tanto métodos convencionales como tratamientos avanzados. *valores de concentración de las aguas residuales después del tratamiento secundario. Pretrat.: Pretratamiento. Trat.: tratamiento.....	59

Tabla 9. Eficiencias de eliminación para el pesticida Imazalil en función de los diferentes tratamientos aplicados, tanto métodos convencionales como tratamientos alternativos. *valores de concentración de las aguas residuales después del tratamiento secundario, Trat.: tratamiento .....	60
Tabla 10. Eficiencias de eliminación para los pesticidas Isoproturon y Diuron en función de los diferentes tratamientos aplicados, tanto métodos convencionales como tratamientos alternativos. <sup>1,2</sup> corresponden a las concentraciones mínimas y máximas respectivamente, *valores de concentración de las aguas residuales después del tratamiento secundario. Plta pil.: planta piloto .....	61
Tabla 11. Eficiencias de eliminación para los pesticidas 2, 4D y el Mecoprop en función de los diferentes tratamientos aplicados, tanto métodos convencionales como tratamientos alternativos. *valores de concentración de las aguas residuales después del tratamiento secundario. Plta pil.: planta piloto. Trat.: tratamiento .....	63
Tabla 12. Eficiencias de eliminación para los pesticidas Tebuconazol y el Propiconazol en función de los diferentes tratamientos aplicados, tanto métodos convencionales como tratamientos alternativos. Plta pil.: planta piloto .....	65
Tabla 13. Comparación de la efectividad de eliminación de pesticidas en los diferentes tratamientos de las EDARs.....	68

### 3 INDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1.Esquema básico de una EDAR.....	15
Ilustración 2.Esquema de fangos activados.....	17
Ilustración 3.Diagrama de flujo de la información a través de las diferentes fases se una revisión sistemática.....	40

## 4 ABREVIATURAS

EDARs: estaciones de depuración de aguas residuales

OMS: organización mundial de la salud

FAO: organización para la agricultura y la alimentación de las Naciones Unidas

COP: contaminantes orgánicos persistentes

DBO: demanda bioquímica de oxígeno

DQO: demanda química de oxígeno

SST: sólidos suspendidos totales

DMA: directiva marco del agua

UE: Unión Europea

EQS: estándares de calidad ambiental

UV: ultravioleta

PAC: carbón activado en polvo

GAC: carbón activado granular

MF: microfiltración

NF: nanofiltración

RO: ósmosis inversa

SF: filtración de arena

ASP: proceso convencional de fangos activados

SRT: tiempo de retención de sólidos

HRT: tiempo de retención hidráulica

BRT: tiempo de retención de biomasa

SBR: reactores biológicos secuenciales

N<sub>T</sub>: nitrógeno total

AOP: procesos de oxidación avanzada

PS: persulfato

PMS: peroximonosulfato de potasio

AOP: procesos de oxidación avanzad

SBS: sistema bacteriológico secuencial

SFCW: humedad artificial de flujo superficial

CW: humedad artificial

FSS: flujo subsuperficial

FS: flujo superficial

SBR: reactores biológicos secuenciales

HRAP: lagunas de alta carga

MBR: reactores biológicos de membrana

## 5 RESUMEN

Los pesticidas se encuentran con frecuencia en las aguas residuales incluso tras ser tratadas en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs). La literatura científica establece que los tratamientos convencionales aplicados en las EDAR son poco efectivos en la eliminación de la mayoría de pesticidas presentes en las aguas ya que no fueron diseñados para ello. Existe una falta de información sobre los sistemas que son eficientes en la eliminación de pesticidas del agua. Esta revisión sistemática de los estudios existente pretende arrojar luz sobre los sistemas más efectivos para eliminación de diferentes pesticidas para establecer cuáles son los tratamientos más efectivos para la eliminación de dichos contaminantes emergentes. Los pesticidas incluidos en este estudio fueron seleccionados considerando su toxicidad y persistencia y han sido señalados por algunas agencias gubernamentales como los más utilizados.

Los estudios ponen de manifiesto que una eliminación eficaz de pesticidas requiere la incorporación de un tratamiento avanzado a las EDARs convencionales.

Se ha utilizado dos bases de datos: Scopus y Web of Science. Las palabras claves fueron “*pesticide*”, “*wastewater treatment plants*” y “*removal efficiency*” apareciendo 349 y 46 artículos científicos de la base de datos Web of Science, y Scopus respectivamente, en la que se hizo una revisión de títulos y resumen de cada uno de ellos.

Se excluyeron, por tanto, aquellos que no cumplían los criterios de estudio después de revisar los títulos y los resúmenes de cada uno de ellos, reduciendo el número a 65 artículos, los cuales se examinaron más a fondo mediante una evaluación del texto completo del artículo.

Los estudios ponen de manifiesto que una eliminación eficaz de pesticidas requiere la incorporación de un tratamiento avanzado a las EDARs convencionales.

Los tratamientos biológicos no muestran un rendimiento de eliminación elevado, aunque puede mejorarse ajustando condiciones redox, TRH, entre otras.

Los procesos de oxidación avanzada proporcionan eficacias elevadas, pero se ha de hacer especial hincapié en el coste asociado y los subproductos que éstos tratamientos pueden originar.

## 6 SUMMARY

Pesticides are frequently found in wastewater even after being treated at wastewater treatment plants (WWTPs). The scientific literature states that the conventional treatments applied in WWTPs are not effective eliminating most of the pesticides present in the waters since they were not designed for it. There is a lack of information on efficient systems for the removal of pesticides from water. This systematic review of existing studies aims to shed light on the most effective systems for the elimination of different pesticides to establish which treatments are the most effective at eliminating these emerging pollutants. The pesticides included in this study were chosen by considering their toxicity and persistence and have been identified by some government agencies as being the most frequently used.

The two databases used were: Scopus and Web of Science. The key words were "pesticide", "wastewater treatment plants" and "removal efficiency" with 349 and 46 scientific articles appearing in the Web of Science, and Scopus databases respectively, in which the titles and abstracts of each of them were reviewed. So, after reviewing each one of the titles and abstracts, those which did not meet the criteria for the study were excluded, reducing the number to 65 articles, which were further examined through an evaluation of the articles' full text.

Studies show that effective pesticide removal requires the incorporation of advanced treatment into conventional WWTPs.

Biological treatments do not show high removal efficiency, although this can be improved by adjusting redox conditions, TRH, among others.

Advanced oxidation processes provide high efficiencies, but particular emphasis must be placed on the associated cost and by-products that these treatments can bring.

## 7 INTRODUCCIÓN

### 7.1 Un recurso básico. El agua

Antiguamente el acceso al agua era un problema que solamente afectaba a determinadas zonas geográficas de gran escasez, es decir, a focos puntuales debido al reparto natural del recurso, por lo que no se consideraba como un problema de escala global.

Actualmente, el consumo mundial de agua crece continuamente debido, entre otras causas, al aumento demográfico y la rápida industrialización, por lo que el problema de su escasez es muy importante [1].

La necesidad de aumentar la provisión de agua no solamente está relacionada con la cantidad de agua disponible, sino también con la degradación de la calidad de la misma. El agua es un recurso vital para el ser humano, no solamente para su consumo, sino para todo tipo de procesos industriales y producción de bienes. La actividad antropogénica altera su estado natural y la contamina, de manera que genera graves daños ambientales en mares y ríos e imposibilita su uso para diferentes actividades como puede ser la agricultura. Por lo tanto, es vital un buen tratamiento del agua para su reutilización y devolución al medio ambiente.

Las aguas residuales urbanas, industriales, agrícolas y ganaderas, son las principales fuentes de contaminación de los ambientes acuáticos. La persistencia de los contaminantes depende de sus características químicas y de los tratamientos [2].

Los contaminantes no son destruidos por completo en las EDARs convencionales. Los estudios realizados en EDARs convencionales tanto municipales como industriales que tienen tratamientos secundarios, e incluso terciarios describen eficiencias pobres en la eliminación de pesticidas [3].

Además, la degradación metabólica y ambiental de dichos compuestos puede conducir a la formación de una gran variedad de metabolitos y productos de degradación, aumentando, por tanto, la complejidad del agua a tratar.

## 7.2 Problemática

La disponibilidad del agua presenta una limitación en cantidad y calidad con una distribución espacio-temporal que hace necesaria su regulación y gestión, por lo que se trata de un recurso necesario que debemos preservar.

La reutilización de los efluentes de las EDARs es una de las estrategias más empleadas en varios países para resolver el problema de la escasez de agua. El vertido de aguas residuales no tratadas directamente a los cauces supondría un riesgo ecológico debido a la alta carga de contaminación que alteraría el equilibrio de los ecosistemas, poniendo en peligro la flora y la fauna de nuestros ríos y mares. Sin embargo, los efluentes tratados pueden ser reciclados en diferentes usos, ya sea agrícola, industrial, recreativo o municipal [4]–[6].

Hoy en día se acepta la definición de contaminante emergente como aquel material, elemento, compuesto, o especie química e incluso fenómeno físico desconocido o no reconocido, cuya presencia en el medio ambiente, en alimentos, en cualquier producto natural o artificial, o en cualquier ser vivo, no es necesariamente nueva, pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de los mismos.

Una de las principales vías de entrada de éstos contaminantes emergentes en el ciclo del agua es a través de las EDARs. Muchos de estos compuestos no van a ser eliminados completamente en los procesos convencionales de depuración debido a sus características químicas, por lo que éstos compuestos pueden encontrarse o bien en el efluente o bien en los biosólidos generados en el proceso de depuración.

Como consecuencia este tipo de aguas contienen contaminantes y residuos. Este estudio abordará únicamente los pesticidas como contaminante emergente.

Los pesticidas son una familia de compuestos químicos que pertenecen al grupo de contaminantes emergentes, junto con fármacos, productos de higiene personal, hormonas esteroides, entre otros, ya que no existen límites para la presencia de muchos de ellos en aguas superficiales. Debido a los extensos tratamientos de los cultivos, la contaminación de las aguas superficiales por pesticidas es importante. Esta contaminación principalmente se genera de las escorrentías, así como de los flujos de retorno de la agricultura de regadío. La escorrentía arrastra los pesticidas y finalmente los deposita en lagos, ríos, humedales, aguas costeras y aguas subterráneas.

Los pesticidas polares y altamente solubles se han detectado con frecuencia principalmente en las aguas residuales a concentraciones de ng/l. Sin embargo, gran parte de esta escorrentía incontrolada termina también en las EDARs [2], [4], [7].

Los pesticidas se utilizan principalmente para proteger las plantas contra organismos dañinos y plagas. Sin embargo, debido a su amplia utilidad y la toxicidad de los mismos, se consideran como un peligro a largo plazo para diferentes compartimentos ambientales, especialmente para el agua, considerado como un recurso natural y vital, ya que es un elemento esencial para el desarrollo de la vida. Las prácticas agrícolas son consideradas como principal fuente de contaminación del agua por pesticidas [8] pero en los últimos años, han despertado un interés creciente otras fuentes puntuales como los efluentes de las EDARs, o de la industria agroalimentaria [3].

La industria agroalimentaria basa la mayoría de sus etapas en el agua. Las industrias de procesado o envasado de alimentos consumen grandes volúmenes de agua durante varias etapas de sus procesos de producción (lavado del producto, el lavado después de pelar, la posible reducción de tamaño, la limpieza del alimento mediante el escaldado, etc...) estando estos procesos entre los mayores productores de agua residual, que a menudo contienen grandes cantidades de pesticidas. En las plantas de envasado de frutas, por ejemplo, en los tratamientos post-cosecha, los fungicidas se aplican en soluciones particularmente densas para el control de infestaciones de fruta con hongos durante el almacenamiento. En las industrias de elaboración de alimentos, las frutas y los vegetales se someten a pasos de lavado antes de su procesamiento, liberando residuos de pesticidas en el agua de lavado. En ambos casos, estas prácticas dan lugar a la producción de altos volúmenes de aguas residuales contaminadas por pesticidas que en muchos casos no se gestionan adecuadamente.

La ausencia de sistemas de tratamiento in situ, éstas industrias agroalimentarias descargan sus aguas residuales en las EDARs municipales, que tienen capacidad de eliminación limitada [9].

En aguas residuales urbanas, los pesticidas proceden principalmente de actividades ligadas al control de plagas en los parques y zonas verdes, del tratamiento de las malas hierbas existentes en las carreteras, jardines, parques y áreas de arbolado urbanas, además de las campañas de desinsectación, desratización, etc.

En áreas donde la actividad agrícola es elevada pueden detectarse estos compuestos por escorrentías o malas prácticas agrícolas.

Además, el carácter estacional es importante, ya que muchos de éstos compuestos son utilizados en épocas del año concretas para el tratamiento de determinados cultivos.

Hoy en día la mayoría de los contaminantes emergentes se detectan en algunos ecosistemas acuáticos en cantidades muy pequeñas, a escala de  $\mu\text{g/l}$  o  $\text{ng/l}$ .

Como se ha mencionado anteriormente, uno de los orígenes más importante de estos contaminantes recae en los efluentes de las EDARs, pudiendo sufrir transformaciones, que originan productos de degradación o subproductos más peligrosos y persistentes que los compuestos originales, que pueden incluso producir efectos sinérgicos si los compuestos comparten los mecanismos de actuación.

Estos productos de degradación/eliminación son de difícil identificación analítica.

Estudios anteriores han demostrado la persistencia de los pesticidas en las aguas residuales tratadas después de los tratamientos convencionales secundarios o terciarios, [4], [10], [11], destacando por tanto la necesidad de desarrollar sistemas de tratamiento más eficientes.

Por lo tanto, en las aguas residuales urbanas se están endureciendo las normativas. Cada vez son más estrictas para poder lograr un reciclado cada vez mayor del agua utilizada, que es uno de los objetivos para mejorar el acceso al agua de calidad en el futuro.

## 7.3 Concepto de pesticida

### 7.3.1 Clasificación de pesticida

Los pesticidas son compuestos orgánicos de carácter antropogénico y según la OMS y la FAO se define como cualquier sustancia o mezcla de ellas utilizada para prevenir o controlar cualquier especie de planta o animal indeseable, incluyendo las sustancias destinadas a utilizarse como reguladores de crecimiento como defoliantes o desecantes, durante la producción, almacenamiento, transporte, comercialización o procesamiento [12]. Los pesticidas representan un elevado peligro para la salud de las personas, la flora y fauna, y el medio ambiente.

Los pesticidas se pueden clasificar atendiendo a diferentes criterios:

- Según su acción específica sobre la plaga o enfermedad de dichos fitosanitarios se clasifican en: Insecticidas: Insectos. Nematicidas: nematodos. Bactericidas: bacterias. Fungicidas: hongos. Acaricidas: ácaros o arañas. Helicidas: caracoles y babosas. Herbicidas: malas hierbas. Algicida: algas. Avicida: elimina o repele aves. Larvicida: larvas. Ovicidas: huevos. Pediculicida: piojos. Piscicida: peces. Pridicida: depredadores. Rodenticida: roedores. Silvícida: árboles y matorral. Feromonas: atrae insectos o vertebrados. Quimioesterilizantes: esteriliza insectos o vertebrados. Repelente: repele insectos, ácaros o vertebrados, entre otros.
- Según su grupo químico: Desde el punto de vista de su estructura química, existe una gran variedad de pesticidas. Atendiendo a OMS, la clasificación es la siguiente:
  - Organoclorados: son compuestos orgánicos que disponen de 5 o más átomos de cloro en su molécula, poseen estructura cíclica, son liposolubles, se acumulan en el organismo y en la cadena alimentaria y son persistentes en el ambiente. Principalmente son insecticidas utilizados para el control de una amplia gama de insectos. [13].  
Un número importante de pesticidas organoclorados pertenecen al grupo de COP, los cuales han sido y son un motivo de preocupación importante debido a su existencia a elevadas concentraciones, incluso en ecosistemas remotos a pesar de las prohibiciones de su producción y uso.

Son compuestos con una toxicidad de amplio espectro y persistentes, por lo que se acumulan en la cadena alimentaria, implicando altos riesgos tanto para el ecosistema como para la salud humana.

La inquietud medioambiental provocada por el uso generalizado de sustancias tóxicas, como los pesticidas organoclorados, ha incrementado las restricciones en su producción y uso, primero en los países desarrollados, y más recientemente, también en los países en vías de desarrollo. Así, los pesticidas organoclorados están controlados y gobernados por numerosas regulaciones internacionales entre las que destaca el Convenio de Estocolmo sobre COP. Alguno de ellos serían los siguientes: lindano, metoxicloro, clordano...

- Organofosforados: son ésteres del ácido fosfórico. Son liposolubles y poco volátiles. La mayoría son insecticidas. Los más conocidos son: clorpirifos, diazinon, malation...
- Carbamatos: son compuestos derivados del ácido carbámico. La mayoría son insecticidas. Entre los más destacados encontramos: carbofurano, metomilo, pirimicarb, carbaril...
- Piretrinas: son insecticidas de origen vegetal. Se han sintetizado productos similares a ellas llamadas piretroides. Los piretroides, además de su uso generalizado con fines agrícolas, desempeñan un papel importante en la protección de la salud pública para el control de plagas en interiores y exteriores, el control directo en la pulverización en las alcantarillas, especialmente en estaciones cálidas, para el cuidado personal como champús para el control de piojos, gestión del césped en parques y área recreativas, en el control de la vegetación industrial, entre otros [3].

Los piretroides son muy estables a la luz y a la temperatura, [14] no muy solubles en agua, y tienen una alta tendencia a acumularse en el agua organismos a través de la cadena alimenticia [13] [14].

El efecto en el sistemas nervioso, inmunológico, cardiovascular, genético y reproductivo masculino ha sido resaltado en un estudio recientemente publicado [15]. Algunos de ellos son: cipermetrina, deltametrina, permetrina, fenproatrina...

- **Clorofenoxiácidos:** los herbicidas derivados del ácido fenoxiacético son comercializados como sales, ésteres y aminas, como por ejemplo 2,4-D y mecoprop.
- **Organomercuriales:** son compuestos alquilmercúricos (metil y etil mercúricos), compuestos metoxietil y etoxietilmercúricos y compuestos arilmercúricos (acetato de fenilmercurio).
- **Tiocarbamatos:** los tiocarbamatos y ditiocarbamatos son derivados de los ácidos tiocarbámico y ditiocarbámico, respectivamente. Entre ellos se encuentra: molinato, mancozeb, trialato...
- **Triazinas:** son herbicidas que contienen el núcleo triazina. Se utilizan para controlar malas hierbas anuales, salvo alguna excepción. Son principalmente absorbidas por la raíz, aunque las muy solubles en agua pueden entrar por las hojas. Entre ellos encontramos: atracina, simazina, cianacina, terbutrina, terbutilazina...
- **Neonicotinoides:** son pesticidas que actúan en el sistema nervioso central de los insectos y, con menor toxicidad, en vertebrados. Entre ellos encontramos el tiacloprid, acetamiprid, imidacloprid...
- **Ureas sustituidas:** son herbicidas que tienen como base de su molécula a la urea en la cual se sustituyen los hidrógenos de los grupos amino. Los más conocidos son el diurón, linurón e isoproturon.
- **Amidas sustituidas:** son herbicidas y también son denominadas anilidas. Uno de los más conocidos es el alacloro.
- **Triazoles (Conazoles):** son compuestos químicos isoméricos con la fórmula molecular  $C_2H_3N_3$ , con 5 miembros de anillo de dos átomos de carbono y tres átomos de nitrógeno. Los fungicidas triazoles de protección de plantas incluyen propiconazol y tebuconazole.
- **Imidazol:** es un intermediario de la biosíntesis de la histidina que se forma desde el imidazol glicerol fosfato con la pérdida de agua. Entre estos pesticidas encontramos el procloraz, imazalil...
- **N, N-dialquilamida:** el DEET (N, N-dietil-meta-toluamida) sería un ejemplo, con una amida sustituida como grupo químico funcional.

### 7.3.2 Contaminación en agua

En estas últimas décadas los vertidos industriales y mineros, las aguas residuales urbanas y la escorrentía superficial que proviene de determinadas zonas agrícolas han contaminado los ríos. La escorrentía superficial de las zonas agrícolas se consideraba la principal fuente de contaminación por pesticidas. Sin embargo, las aguas residuales han demostrado ser también un foco de esta contaminación [3].

La aparición de pesticidas en las EDARs urbanas se debe principalmente a usos no agrícolas como: tratamiento del césped en los campos de golf, instalaciones educativas, parques y cementerios; control de la vegetación en las instalaciones industriales, servicios eléctricos, carreteras, ferrocarriles, tubería; salud pública (para eliminar las plagas de los mosquitos), cultivos no agrícolas (silvicultura comercial y la horticultura y los viveros de plantas), entre otras actividades.

Los pesticidas utilizados en el sector agrario pueden acabar en las aguas principalmente a través de dos vías: por pérdidas difusas desde los suelos agrícolas o por vertidos en carreteras o granjas y su posterior lavado hasta el alcantarillado. En áreas urbanas, llegan a las aguas superficiales a través de los efluentes de las EDARs, o de alcantarillados en redes separativas con las aguas de lluvia.

Además, también se puede dar el caso de que algunas granjas estén conectadas a los alcantarillados urbanos y, por tanto, pueda llegar a las EDARs.

Los pesticidas también pueden generar productos de degradación, la mayoría de ellos más polares, que pueden resultar más tóxicos incluso que los productos de partida.

Los estudios han demostrado que los productos de degradación de pesticidas a menudo se detectan en masas de agua en concentraciones más altas en comparación con los compuestos precursores [17].

## 7.4 Legislación

La mayor parte de los contaminantes emergentes, entre ellos los pesticidas, no están regulados en las aguas superficiales ni en los efluentes de las depuradoras a nivel europeo o estatal, solamente algunos compuestos están incluidos en la lista de sustancias prioritarias y otros son candidatos a ser incluidos en esta lista en un futuro próximo.

Lo realmente preocupante es que las EDARs con métodos convencionales no consiguen eliminar este tipo de compuestos, ya que éstas plantas han sido diseñadas para que el efluente cumpla con una serie de requisitos en parámetros como DBO, DQO, SST, nutrientes y ciertos tipos de contaminantes, especialmente los que se especifican en las normas oficiales.

La calidad del agua es una de las cuestiones prioritarias del programa de política ambiental debido a la creciente demanda de agua segura y limpia.

Se han ido publicado algunas directrices europeas desde el año 2000, cuando la Directiva 2000/60/CE se puso en marcha para establecer un marco de acción comunitaria en el ámbito de la política de aguas [18].

La DMA representó una enorme mejora en la política de protección del agua, con el fin de lograr un buen estado ecológico y químico de las aguas superficiales.

Uno de los principales objetivos ambientales de la DMA es asegurar el logro y mantenimiento del "buen estado" de todas las aguas comunitarias incluyendo las aguas superficiales y subterráneas interiores, las aguas de transición y las aguas costeras para el año 2015.

La DMA de la UE exige a la Comisión de la UE que identifique las sustancias/grupos de sustancias prioritarias con un riesgo significativo para el medio ambiente acuático o a través de él, y que establezca las normas de calidad, definidas como "la concentración de un contaminante o grupo de contaminantes en particular en agua, sedimento o biota que no debe ser excedida para proteger la salud humana y el medio ambiente".

Las EQS establecen un valor medio anual (AA-EQS) y una concentración máxima permitida (MAC-EQS) teniendo en cuenta los datos de toxicidad de los compuestos.

La Directiva 2009/128/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de octubre de 2009, por la que se establece el marco de la actuación comunitaria para conseguir un uso sostenible de los pesticidas, requiere que todos los Estados Miembros asuman medidas para disminuir el riesgo de pesticidas en la salud humana y en el medio ambiente [19].

Entre las sustancias incluidas en esta directiva se encuentran pesticidas como el alacloro, atrazina, clorpirifos y clorpirifos methyl, clorfenvinfos, diuron, endosulfan, isoproturon, simazina, trifluralin, dicofol, quinoxifen, aclonifen, bifenox, cipermetrin, diclorvos y terbutrina.

La Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de agosto de 2013, por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, promueve el desarrollo de tecnologías innovadoras para el tratamiento de aguas residuales [20].

El desarrollo de la DMA 2000/60/CE ha creado listas de sustancias prioritarias y otros contaminantes cuya concentración máxima o la media anual en aguas superficiales y biota no debe sobrepasar las normas de calidad ambiental (Directivas 2008/105/CE y 2013/39/UE). El objetivo es estudiar los contaminantes emergentes que actualmente no están incluidos en los programas de seguimiento sistemático en la UE, pero que pueden suponer un importante riesgo, por lo que deben recabarse datos de sus posibles efectos toxicológicos y ecotoxicológicos, y de sus niveles en el medio acuático para la identificación y selección de nuevas sustancias prioritarias [21].

En marzo de 2015 la Unión Europea publicó la primera Lista de Vigilancia (1<sup>er</sup> WL) de contaminantes emergentes que mostró la necesidad de una vigilancia en toda la Unión, en el que los compuestos incluidos en la lista deberían ser monitoreados en toda Europa para recopilar información sobre su ocurrencia. La Decisión de ejecución (UE) 2015/495 de la Comisión, que es actualizada cada 2 años, establece la primera lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento en la UE.

La lista incluye, entre otras, ocho pesticidas: cinco neonicotinoideos (acetamiprid, clotianidina, imidacloprid, tiacloprid y tiametoxam), y el metiocarb, la oxadiazona y el tri-alato. Durante 2017, la Comisión analizó los datos del primer año de vigilancia de las sustancias en el 1<sup>er</sup> WL y en 2018 en virtud de la Decisión 2018/840/UE, publicó una segunda Lista de Vigilancia (2<sup>o</sup> WL) de sustancias para la vigilancia en toda la Unión en el ámbito del agua que derogó la 1<sup>a</sup> WL. En esta lista, las sustancias identificadas como potencialmente relevante en el informe, pero no incluidas en el 1<sup>er</sup> WL debido a las limitaciones existentes en la información disponible en ese momento (por ejemplo, sobre métodos analíticos), se incluyeron. Se añadió un pesticida, la metaflumizona, y otros dos (oxadiazon y tri-alato) fueron retirados debido a la disponibilidad de suficiente cantidad de datos de vigilancia. Incluye un máximo de 10 sustancias orgánicas dentro del campo de la política de aguas [22].

El criterio principal para la inclusión de sustancias candidatas en la lista de vigilancia inicial es que se sospeche que la sustancia represente un riesgo significativo para el medio ambiente acuático o a través de él, lo que significa hay pruebas fiables del peligro y la posible exposición a organismos acuáticos y mamíferos.

Pero no existe suficiente información para evaluar la exposición de la sustancia en toda la UE, es decir, los datos de vigilancia son insuficientes, existen datos de insuficiente calidad y no hay suficientes datos de exposición modelizados para decidir si dar prioridad o no a la sustancia. Según la Decisión de la UE, las sustancias de la Lista de Vigilancia están destinadas a la vigilancia sólo en el agua dulce. No obstante, las EDARs, esenciales para contener la contaminación antropogénica, se encuentran entre las fuentes puntuales de contaminación más importantes. Por lo tanto, desentrañar el destino de los contaminantes emergentes y mejorar su eliminación al pasar por las EDARs es crucial, terminando en una mejora sustancial de la calidad del agua [22].

En lo que respecta a la presencia de pesticidas en el agua, el máximo de concentraciones admisibles en el agua potable establecidas por Directiva 98/83/CE son de 0,1 mg/l para los pesticidas individuales, y 0,5 mg/l para el total de pesticidas.

## 7.5 Procesos de tratamiento de aguas convencionales

El tratamiento de aguas residuales urbanas e industriales consiste en la aplicación de unos procesos básicos integrados por operaciones unitarias cuya secuencia y utilización vienen definidas por el grado de depuración a alcanzar, las características del agua a tratar y el coste de las instalaciones.

### 7.5.1 Según el medio de eliminación de los contaminantes

Los contaminantes del agua residual se pueden eliminar por medios físicos, químicos y biológicos.

- Procesos físicos: predominan los fenómenos físicos (aplicación de fuerzas gravitatorias, centrifugas, retención física...). Puede incluir:
  - Desbaste: enrejados gruesos o rejillas para proteger a los equipos de la planta, es decir, proteger bombas, válvulas, aireadores y enrejados finos (tamices) para eliminar sólidos de menor tamaño que llevan asociados contaminantes.

- Tanques de homogeneización que amortiguan las variaciones de calidad y de caudal de entrada a una EDAR. Mejora el tratamiento biológico, el rendimiento de la decantación secundaria y de la calidad del efluente, el proceso de filtración del efluente (menos superficie de filtración, ciclos de lavado uniformes...) y mejora los tratamientos químicos (mayor control en la adición de reactivos).
- Mezclado de una sustancia con otra, manteniendo la concentración y temperatura constante en el reactor (coagulación/floculación, homogeneización, reactor fangos activados...)
- Floculación, o formación de flóculos debido a la colisión y adherencia entre partículas coaguladas, con el fin de generar flóculos capaces de sedimentar.
- Sedimentación para eliminar materia suspendida por fuerzas gravitacionales, aprovechando su mayor densidad. Aplicaciones en EDAR: desarenador (eliminación de arenas y sólidos gruesos), decantación primaria (sólidos suspendidos antes del tratamiento biológico), decantador secundario (los sólidos biológicos producidos), y espesador de fangos.
- Filtración, que se trata de una separación de sustancias suspendidas del agua debido a su retención en un medio poroso. Aplicaciones en EDAR: aquellas que dispongan de desinfección por UV y alto contenido de sólidos suspendidos en el efluente.
- Flotación, que consiste en hacer flotar en el líquido partículas ligeras (fibras y grasas), y sólidos suspendidos (espesado de fangos).
- Aireación para promover una elevada superficie de contacto agua-aire, introduciendo burbujas de aire en el agua o lanzando el agua en forma de gotas al aire.
- Procesos de membrana con el objetivo de eliminar macromoléculas, iones y/o sólidos de pequeño tamaño.

- Procesos químicos: la eliminación de contaminantes es provocada por adición de productos químicos o por otras reacciones químicas. Pueden incluir:
  - Coagulación para desestabilizar las fuerzas repulsivas mediante una sustancia llamada coagulante ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ...). El objetivo es desestabilizar partículas coloidales para facilitar un aumento del tamaño de partículas en la floculación.
  - Precipitación por adición de alguno de los iones que lo componen.
  - Adsorción para eliminar compuestos de un fluido reteniéndolos en una fase sólida (fenómeno superficial). Existe adsorción de tipo eléctrico (interacción electrostática), de tipo fuerzas de Van der Waals o adsorción química (quimisorción).
  - Oxidación para transformar químicamente sustancias tóxicas en otras no tóxicas mediante reacciones redox.
  - Intercambio iónico para eliminar iones disueltos en el agua intercambiándolos con iones de una fase sólida (resinas).
  - Desinfección mediante agentes químicos oxidantes como cloro y ozono, o mediante agentes físicos como la radiación ultravioleta.
- Procesos biológicos: se consigue la eliminación de contaminantes por una actividad biológica. Puede incluir: fangos activos, lagunaje, biodiscos...

### 7.5.2 Según la fase de depuración

En las EDARs podemos encontrar distintos tipos de tratamiento o distintas fases. En primer lugar, se distinguen dos líneas diferentes de tratamiento: la línea de agua y la línea de fangos. En la línea de agua existen las fases de pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento secundario y tratamiento terciario, detalladas a continuación. La calidad del agua se ve modificada mediante la utilización de medios físicos, químicos y biológicos. En la siguiente imagen se muestra el esquema básico de una EDAR.

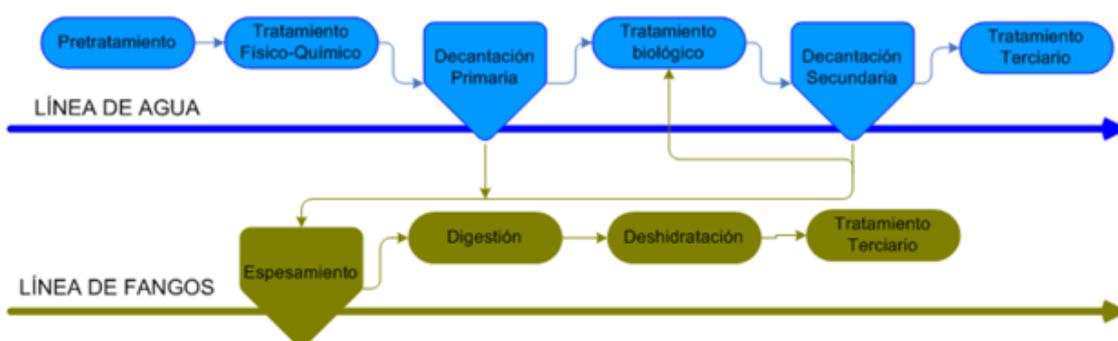


Ilustración 1. Esquema básico de una EDAR

### 7.5.2.1 Pretratamiento

Se tratan de procesos físicos y consiste en la eliminación de objetos de mayor tamaño, arenas y grasas que pueden obstruir las bombas y canalizaciones, o bien interferir en el desarrollo de los procesos posteriores. Dentro del pre-tratamiento en una EDAR nos encontramos con:

- Desbaste: mediante rejas formadas por barras verticales o inclinadas, que interceptan el flujo de la corriente de agua residual en un canal de entrada a la estación depuradora. Retiene y separa los sólidos más voluminosos, a fin de evitar las obstrucciones en los equipos mecánicos de la planta y facilitar la eficacia de los tratamientos posteriores.
- Desarenado: retiene las arenas.
- Desengrasado: retiene aceites y grasas

### 7.5.2.2 Tratamiento primario

Se trata de procesos físicos y químicos. Consiste en la eliminación de los contaminantes o sólidos que se asienten o floten mediante procesos físicos y/o químicos.

Las operaciones básicas serían la decantación primaria en un tanque de sedimentación, donde se eliminan los sólidos orgánicos suspendidos por gravedad y tratamientos físico-químicos, es decir, en algunos casos es necesario utilizar coagulantes y/o floculantes para acelerar el proceso de sedimentación.

Los microcontaminantes se pueden eliminar en esta fase principalmente por medio de la sorción en el lodo primario, ya que la distribución de un compuesto en la capa orgánica (lipofílica) es una forma predominante de sorción si los coeficientes de partición entre la fase sólida y la líquida son altos [23] [24].

### 7.5.2.3 Tratamiento secundario

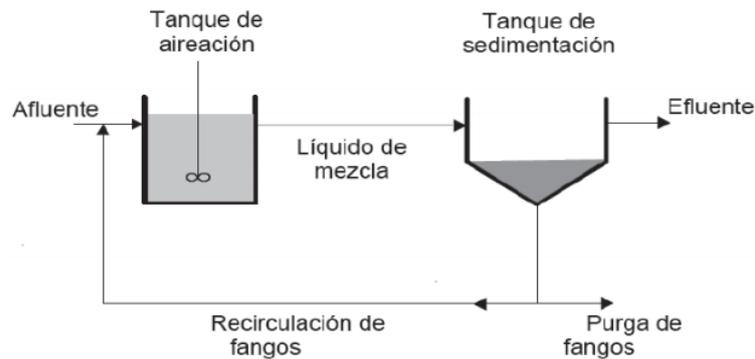
Se trata de procesos biológicos para eliminar la materia orgánica. Las operaciones básicas incluyen la degradación bacteriana, es decir, la disponibilidad de microorganismos, el contacto entre estos y el material orgánico, la disponibilidad del oxígeno y la conservación de otras condiciones como una temperatura y tiempo suficiente para que trabajen los microorganismos; y la decantación secundaria.

El proceso biológico más comúnmente utilizado y extendido es el de fangos activados, aunque existen otros muchos, como por ejemplo lechos bacterianos y biodiscos. Además, si los flujos de aguas residuales son pequeños se utilizan técnicas de lagunaje.

### 7.5.2.3.1 Fangos activos

Proceso en el que el agua procedente del decantador primario entra en un reactor que contiene el licor de mezcla (microorganismos + agua residual). Al ser un proceso aerobio, debe introducirse aire por medio de difusores o de aireadores mecánicos, que sirven tanto para airear como para homogeneizar el licor de mezcla.

Se trata de procesos en suspensión líquida provistos de un sistema de separación y recirculación de fangos. La biomasa producida en las aguas residuales por el crecimiento de microorganismos en los tanques de aireación tiene lugar en presencia de oxígeno disuelto [6].



*Ilustración 2. Esquema de fangos activos*

Las EDARs de lodo activado convencional son altamente eficientes en la purificación de aguas residuales influidas en términos de materia orgánica, sólidos en suspensión y/o nutrientes, pero no están diseñados específicamente para eliminar microcontaminantes.

Los principales fenómenos causantes de la eliminación de microcontaminantes en los tratamientos biológicos son la biodegradación, la absorción en los lodos, la separación por aire y la foto-transformación.

En el proceso de biodegradación convencional, los microorganismos usan compuestos orgánicos como sustratos primarios para su crecimiento celular e inducen enzimas para su asimilación [25]. Por tanto, la biodegradabilidad de un pesticida está influenciado por la complejidad del compuesto, estructura química y su grupo funcional. En general, las sustancias fácilmente degradables incluyen: compuestos lineales con cortas cadenas laterales, compuestos alifáticos insaturados, y compuestos que poseen grupos funcionales de donación de electrones. Por otro lado, los microcontaminantes persistentes son aquellos compuestos con largas cadenas laterales ramificadas, compuestos saturados o policíclicos, y compuestos que poseen sulfato, halógeno o grupos funcionales que captan electrones [26] [27].

Las propiedades importantes que deben considerarse son: coeficiente de reparto octanol-agua ( $K_{ow}$ ), solubilidad en agua,  $pK_a$  y constante de la Ley de Henry ( $H_c$ ). El conocimiento del reparto de los contaminantes entre la fase acuosa y los sólidos es necesaria para evaluar las vías de transporte [28]. Para muchos microcontaminantes orgánicos emergentes, la eliminación al aire depende de la constante de la ley de Henry. Una constante de Henry inferior a  $10^{-4}$  y una fracción  $H_c/H_{ow}$  inferior a  $10^{-9}$  indica bajo potencial de volatilización [29]. Para compuestos hidrófobos, el principal mecanismo de eliminación suele ser la sorción a sólidos, mientras que los compuestos hidrófilos son más propensos a la biodegradación [30].

Ambos están relacionados con el concepto de biodisponibilidad, es decir, la accesibilidad de los microcontaminantes a la población microbiana [31].

La sorción se mide por el coeficiente de distribución ( $K_d$ ), definido como la relación entre las concentraciones de una sustancia en el sólido y en la fase acuosa en equilibrio. Este incluye dos mecanismos: la absorción, que consiste en interacciones hidrofóbicas, cuya extensión se mide con  $K_{ow}$  y la adsorción, regulada por interacciones electrostáticas, caracterizadas por  $pK_a$ . Los compuestos con un  $\log K_{ow}$  inferior a 2,5 muestran un bajo potencial de absorción; entre 2,5 y 4,0 un potencial de absorción medio y superior a 4,0 un alto potencial de absorción [29]. En el caso de los pesticidas, la absorción de microcontaminantes se produce principalmente por las interacciones hidrofóbicas que se producen entre los grupos alifáticos y aromáticos de un compuesto y la membrana celular lipofílica de los microorganismos, así como las fracciones grasas de los lodos, por la adsorción, dadas las interacciones electrostáticas de los grupos con carga positiva con las superficies cargadas negativamente de los microorganismos y el lodo (por ejemplo, grupos de aminoácidos) [24]. En los lodos activados,  $K_d$  se define como la partición de un compuesto entre el lodo y la fase de agua. Los parámetros  $K_{ow}$ ,  $pK_a$ ,  $K_d$  se han propuesto como un indicador relativamente preciso del comportamiento de la sorción. Para los compuestos con valores de  $\log K_d < 2.48$ , la absorción en el lodo secundario puede considerarse insignificante [32] [24].

#### *7.5.2.4 Tratamiento terciario*

También conocido como tratamiento avanzado, y se trata de procesos físicos, químicos o biológicos necesarios para eliminar nutrientes que no se han conseguido eliminar con procesos convencionales. Se considera un tratamiento obligatorio cuando la ley exige eliminar algún componente específico del agua residual o para evitar problemas de eutrofización. Algunos de estos tratamientos son los siguientes:

#### 7.5.2.4.1 Adsorción

Propiedad de algunos materiales de fijar en su superficie moléculas orgánicas extraídas de la fase líquida en la que se encuentran. La adsorción con carbón activado se ha aplicado recientemente a escala completa para el tratamiento avanzado de las aguas residuales urbanas como alternativa a la ozonización, en particular en Suiza y Alemania, para la eliminación de los contaminantes emergentes antes de la descarga de efluentes en el medio ambiente [33].

El carbón activo granular (PAC) presenta tamaños menos de 100 micrómetros, siendo los más típicos entre 15 y 25 micrómetros. El carbón activo en polvo (GAC) presenta un tamaño medio de partícula entre 1 y 5 mm.

El PAC tiene una cinética de adsorción más rápida, trabaja a una velocidad superior a la del carbón activado granular, puesto que su superficie es más accesible.

#### 7.5.2.4.2 Intercambio iónico

Sustituir uno o varios iones presentes en el agua a tratar por otros que forman parte de una fase sólida finamente dividida sin alterar su estructura física. Suelen utilizarse resinas y se debe destacar que existen cambiadores de cationes y de aniones.

Dado su coste elevado, se utiliza solamente aquellos casos en los que la eliminación del contaminante venga impuesta por su toxicidad o que se recupere un producto de alto valor tales como eliminación de isótopos radiactivos, descontaminación de aguas con mercurio, eliminación de cromatos y cianuros, recuperación de oro, entre otros.

#### 7.5.2.4.3 Procesos de separación por membranas

Incluyen la microfiltración, la ultrafiltración, la nanofiltración y la ósmosis inversa, que pueden funcionar por separado o en combinación con otros procesos.

La nanofiltración típicamente elimina los contaminantes orgánicos con peso molecular de 300-1000, rechazando sales seleccionadas y la mayoría de los componentes orgánicos y microorganismos, que operan a mayores tasas de recuperación y menores presiones que los procesos de ósmosis inversa. En consecuencia, y cuando sea factible, se puede utilizar la nanofiltración en lugar de la ósmosis inversa para ahorrar energía, productos químicos y la eliminación de concentrados [34].

La nanofiltración puede rechazar los orgánicos con peso molecular por encima de 200 Da y es una aplicación potencial para la eliminación de pesticidas del agua.

Algunas ventajas como las altas tasas de flujo a través de la membrana, alto rechazo de sales y moléculas orgánicas, y bajos costes de capital, operación y mantenimiento hacen de la nanofiltración un método prometedor de tratamiento de las aguas residuales [35]. Las membranas se diferencian o se parecen en función del rango de corte de peso molecular, por la presión de funcionamiento, el tamaño de los poros o el material de la membrana.

#### 7.5.2.4.4 Ozonización

La capacidad de oxidación del proceso con ozono depende del fuerte potencial de oxidación del ozono molecular y de los radicales HO\*, con un valor de 2.07 V, frente a los 2,8 V del electrodo de hidrógeno estándar.

Después de la ozonización, se recomienda un tratamiento posterior biológico (filtro de arena o filtro de carbón activado biológico) para eliminar los posibles efectos ecotoxicológicos negativos o los subproductos generados durante la ozonización.

Las limitaciones que presenta es la formación de subproductos de la oxidación. Puede dar lugar a la formación de tóxicos mutagénicos, como la nitrosodimetilamina y el bromato, especialmente preocupantes para la salud humana. Es necesario medir la cantidad que se produce de estos dos compuestos para comprobar la viabilidad de la ozonización como opción para el tratamiento avanzado de las aguas residuales en un lugar específico [36]. Sólo si las concentraciones en los efluentes después del tratamiento están por debajo de las normas (potenciales) de agua potable (10 µg/L para el bromato, 10 ng/L para el nitrosodimetilamina) la ozonización se considera adecuada.

#### 7.5.2.4.5 Cloración

Desinfección para eliminar organismos patógenos, normalmente mediante la adición de cloro gas, en las grandes instalaciones, e hipoclorito, en las de menor tamaño. La cloración sólo se utiliza si hay peligro de infección. Cada vez más se está utilizando la desinfección con ozono que evita la formación de compuestos organoclorados que pueden ser cancerígenos.

La cloración es el método más común para desinfectar las aguas residuales, pero la preocupación por la salud humana y el medio ambiente se relaciona con la formación de subproductos tóxicos como los trihalometanos y los ácidos haloacéticos.

La desinfección de las aguas residuales con cloro se realiza típicamente con gas de cloro en las plantas de tratamiento de aguas residuales medianas y grandes, o hipoclorito de calcio o sodio en las pequeñas.

Hay estudios limitados centrados en la disminución de los contaminantes emergentes por cloro, siendo bastante pobre, en particular, si se compara con los procesos de oxidación/desinfección con mayor potencial de oxidación como el O<sub>3</sub> y otros procesos de oxidación avanzada [1], [37]. Además, en los efluentes con nitrificación incompleta, el cloro combinado con amoníaco forma cloraminas (compuestos orgánicos oxidantes y desinfectantes más débiles comparados con el cloro libre).

La cloración no es una opción para la reducción de los contaminantes emergentes y podría producir un efecto adverso en la composición orgánica de los efluentes cuando se utiliza para la desinfección.

#### 7.5.2.4.6 Radiación UV

La radiación UV (250-270 nm) es ampliamente utilizada para la desinfección de las aguas residuales urbanas, ya sea para la descarga de efluentes o la reutilización [25], [26]. La radiación UV puede dañar el ADN, inhibir la replicación celular y, en caso de dosis letales, la pérdida de la capacidad de reproducción. La eficacia de un sistema de desinfección por UV depende de las características de las aguas residuales, la fluencia UV (intensidad × tiempo de irradiación), el tipo de microorganismos y el reactor configuración. La turbidez y los sólidos en suspensión disminuyen drásticamente la eficiencia de la desinfección UV. La radiación UV no es en absoluto o es poco efectiva para disminuir la mayoría de los contaminantes emergentes del agua y las aguas residuales, pero puede reducir algunos antibióticos y otros contaminantes emergentes en dosis muy altas de UV [27], [28].

### 7.6 Tecnologías de tratamiento de aguas residuales enfocadas a la eliminación de pesticidas

#### 7.6.1 Reactores biológicos de membrana (MBR)

Es una tecnología para el tratamiento de agua residual que combina el tratamiento de lodos activados con membrana de microfiltración o ultrafiltración para la separación líquido-sólido evitando la necesidad de clarificadores secundarios, es decir, combinan en una misma fase los procesos biológicos y la tecnología de membranas, por lo tanto, es un tratamiento de depuración de fangos activos donde el decantador secundario es sustituido por un sistema de membranas.

Se ha destacado el potencial de los MBR para la eliminación de sustancias peligrosas de las aguas residuales puesto que este puede operar con concentración de biomasa mayor a las de los procesos convencionales de fangos activados.

De hecho, puesto que todas las bacterias son retenidas, los microorganismos se encuentran mejor adaptados a la oxidación de los micro-contaminantes. Incluso las sustancias hidrofóbicas que tienden a acumularse en el fango activo, de forma que no alcanzan el efluente [38].

Están constituidos por una unidad biológica que es la responsable de la degradación de los compuestos presentes en el agua residual, y por un módulo de la membrana encargado de llevar a cabo la separación física del agua con los contaminantes.

El tratamiento eficiente de los microcontaminantes es logrado con procesos integrados como MBR-nanofiltración (NF), MBR-ósmosis inversas (RO) [39], [40] MBR-PAC y MBR-GAC [41].

En cuanto a la ubicación de la membrana, en general se distinguen dos tipos principales de biorreactores de membrana en base a su configuración:

- Biorreactores con membrana integrada o sumergida: la unidad de membrana que realiza la separación física está inmersa en el tanque biológico [42], [43]. La fuerza impulsora a través de la membrana se alcanza presurizando el biorreactor o creando presión negativa en el lado del permeado de la membrana [44].
- Biorreactores con membranas externas o con recirculación al biorreactor: el licor de mezcla es recirculado desde el biorreactor hasta la unidad de membrana, la cual se encuentra situada fuera de la unidad biológica. La fuerza impulsora es la presión creada por la alta velocidad del flujo a través de la superficie de la membrana [45].

Las ventajas con respecto al proceso convencional de fangos activados (ASP) son las siguientes:

- Disminuye el volumen del reactor (en el caso de ASP se necesita una gran superficie para el clarificador secundario).
- Retención completa de los flóculos bacterianos con la membrana. La retención de biomasa se logra por medio de la membrana (la retención de biomasa se logra por la gravedad en el ASP).
- Opera con un tiempo de retención de sólidos elevado (SRT).
- Mayor eficiencia en la eliminación de microcontaminantes lentamente biodegradables [34], [35], [48], y efluente de mayor calidad.

Sin embargo, existen algunas limitaciones. El ensuciamiento es el mayor inconveniente de la MBR debido a la formación de una capa de lodo, coloides y soluto que se acumulan sobre la superficie de la membrana, impidiendo el comportamiento adecuado de ésta.

Sin embargo, el efluente del MBR puede ser usado como influente del NF/RO y por lo tanto se reduce la obstrucción de la membrana. Además, la membrana de ósmosis inversa en los biorreactores podría actuar como una alternativa de bajo ensuciamiento a los MBR. Además, los costes asociados a la instalación, sustitución de membranas y al proceso de tratamiento en sí, pueden resultar elevados. El bombeo a través de la membrana y la aireación son los costes operacionales más relevantes.

## 7.6.2 Tecnología de fotobiorreactores de membrana

### 7.6.2.1 MPBR

Se trata de un sistema biológico de tratamiento de aguas residuales con microalgas (en lugar de bacterias). Es una técnica con éxito para el tratamiento de aguas residuales [23] [24].

Las ventajas de este tratamiento son la producción de biomasa que se reintroduciría en el proceso anaerobio transformando esa materia orgánica en metano. Además, los organismos fotosintéticos tienen una alta velocidad de crecimiento (pueden llegar a duplicar su población entre 10 y 36 horas) y se desarrollan a partir de la luz solar y CO<sub>2</sub>.

El inconveniente que presenta este tratamiento es que las microalgas deben emplearse en grandes cantidades durante un largo intervalo. La limitación crítica importante del uso de microalgas a lo largo de los enfoques de tratamiento es recuperar y separar las microalgas de las corrientes de efluentes. La solución a este problema es inmovilizar las microalgas. Un nuevo diseño de fotobiorreactor con un módulo de membrana sumergida que actúa como separador sólido-líquido. El efecto de filtración del módulo de membrana permite el control independiente del tiempo de retención hidráulica y del tiempo de retención de biomasa del fotobiorreactor de membrana [51], [52].

Por lo tanto, se obtiene una alta tasa de eliminación de nutrientes y una alta productividad de biomasa de algas cuando el reactor es operado con una alta tasa de suministro de aguas residuales diluidas, como efluentes secundarios y aguas residuales de la acuicultura, por lo que el MPBR podría ser un método alternativo prometedor para una eficiente eliminación de nutrientes del efluente secundario en las plantas de tratamiento de aguas residuales.

#### 7.6.2.2 HMPBR

Fotobiorreactor de membrana híbrido. Inmovilización de microalgas en MPBR. El uso de medios apropiados para mantener las células activas durante el tratamiento en el MPBR de crecimiento adjunto tiene como ventaja aumentar el tiempo de retención celular en el fotobiorreactor.

Numerosas sustancias han sido probadas como portadoras de biofilm sólido en el HMPBR [53].

El cultivo y producción de biomasa en diferentes biopelículas de algas dependerá de los factores ambientales y de las cepas de algas, además de las características del material empleado como portadores de la biopelícula [54].

Las sustancias seleccionadas para unir las células de algas deben ser duraderas, rentables, disponibles y sin toxicidad a las algas.

Las fibras de kenaf como portadores de biopelículas son una tecnología segura recién inventada, con bajo costo y disponibilidad comercial mundial. Puede unir células de algas y formar una biopelícula dentro del sistemas. Cuando se cultiva biomasa de algas, se puede recolectar colectivamente con el kenaf a través del desguace y la mezcla (kenaf y alga como combinación de biomasa) y ser utilizado inmediatamente como alimento para la conversión de bioenergía [55], [56].

Las ventajas con respecto al MPBR son: mayor estabilidad del sistema durante el funcionamiento, mayor resistencia a los cambios en pH, y temperatura, mayor tasa de eliminación de sustrato, y capacidad para mantener biombras en concentraciones más altas en TRH más cortos, entre otros [57].

#### 7.6.3 Lagunas de alta carga (HRAP)

Es una tecnología de tratamiento de aguas residuales basadas en microalgas.

La función fundamental de la laguna de alta carga es el tratamiento secundario del agua residual, que consiste en convertir la materia orgánica disuelta en materia orgánica particulada, substituyendo a un reactor biológico.

Además, estudios previos han demostrado que tras la exposición de aguas residuales a tratamientos con algas se observa una rápida disminución de metales [58], de nitratos y fosfatos. Son lagunas de 300-600 cm de profundidad que trabajan en el rango de 4-10 días de TRH. Su poca profundidad favorece el crecimiento de las microalgas, debido a la posibilidad de penetración de la luz en todo el volumen.

Son reactores de conducto poco profundo en los que las microalgas y las bacterias crecen en simbiosis. En tales la materia orgánica es degradada por bacterias heterótrofas, que consumen el oxígeno proporcionado por la fotosíntesis microalgalina; por lo tanto, no es necesaria la aireación [59]. Las HRAP ofrecen una depuración igual de eficiente que tratamientos convencionales, con la ventaja de que el proceso de depuración se realiza de forma natural, con poca demanda energética y un coste de inversión bajo, utilizando para ello una superficie menor que la empleada en lagunas tradicionales, pues los tiempos de retención hidráulicos son menores. Además, la posibilidad de separación de la biomasa algal abre la puerta a un mundo de oportunidades con su aprovechamiento, con el potencial de conseguir una planta autosuficiente energéticamente y/o con recuperación de nutrientes como el nitrógeno o el fósforo.

#### 7.6.4 Reactores biológicos secuenciales (SBR)

Son una alternativa atractiva a los sistemas biológicos convencionales de tratamiento de aguas residuales, principalmente debido a su simplicidad y flexibilidad de funcionamiento y la rentabilidad de las instalaciones de tratamiento en pequeña escala. Los SBR han sido exitosamente utilizados para eliminar diversos compuestos orgánicos clorados de las aguas residuales [60].

Las ventajas de un reactor biológico secuencial sobre un proceso convencional son la amplia flexibilidad de funcionamiento para cauces de entrada variables y los menores costes de construcción y explotación.

Los principales inconvenientes son que requiere un mínimo de dos depósitos; existen desequilibrios de la carga hidráulica y carga contaminante entre ambos depósitos porque el tiempo de llenado depende del caudal de entrada; la operación es más complicada y puede ser diferente en cada reactor (requiere personal cualificado en la explotación) y la eliminación biológica de nutrientes requiere un aporte continuo de carga orgánica.

#### 7.6.5 Humedales artificiales (CW)

Es un sistema de ingeniería de tratamiento de aguas residuales de base biológica que está diseñado y construido para reproducir los procesos que ocurren en los humedales naturales dentro de un ambiente más controlado.

Los sistemas de humedales artificiales son sistemas de tratamiento de aguas residuales robustos, ecológicos y de bajo costo con gran potencial para eliminar diversos contaminantes, entre ellos pesticidas [61].

El tratamiento de las aguas residuales de los humedales artificiales se logra mediante una combinación integrada de interacciones biológicas (biodegradación), fisicoquímicas (sorción) y químicas (oxidación) entre las plantas, el sustrato y el suelo [62].

Es un sistema que ha sido diseñado para tomar ventaja de muchos procesos que ocurren en humedales de forma natural para tratar aguas residuales. Estos procesos naturales requieren de la interacción entre la vegetación, el suelo y la comunidad microbiana presente en los humedales. Un humedal artificial puede tratar de forma más eficiente el agua residual, al manejar de forma consistente la carga hidráulica [63].

Existen 2 humedales artificiales, sistemas de flujo superficial (FS), similares a los humedales naturales, con el flujo de agua residual a baja profundidad a través de las plantas acuáticas enraizadas sobre el suelo, y los sistemas de flujo subsuperficial (FSS) que utilizan grava como sustrato principal para el crecimiento de las plantas.

El agua fluye horizontal o verticalmente a través del sustrato y ahí mantiene contacto con microorganismos. Los microorganismos crecen tanto en las raíces de las plantas como en el sustrato, permitiendo la eliminación de contaminantes [64].

Además, en los sistemas de flujo subsuperficial se distinguen los de flujo vertical y los de flujo horizontal. Los primeros presentan un gradiente de oxígeno disuelto, dado que en la superficie y en la zona de raíces cuentan con condiciones aeróbicas y en la profundidad del medio, existen condiciones anaeróbicas.

El tratamiento de aguas residuales se realiza mediante procesos de filtración, adsorción por parte de las plantas y mecanismos de degradación aeróbica y anaeróbica por parte de microorganismos [65].

Las ventajas que presenta frente a los convencionales son: reducen con efectividad altas los niveles de DBO, DQO, SST, y  $N_T$ ; además de aguas con niveles significativos de metales, compuestos orgánicos y patógenos, eliminados a un bajo costo de inversión, operación, mantenimiento y un mínimo consumo energético [65].

Las limitaciones que presenta frente a los métodos convenientes son la baja velocidad de degradación de la materia orgánica, y la mayor superficie de terreno que necesita (EPA,1995). Además, en los suelos de humedales se llevan a cabo procesos anaerobios como la metanogénesis, liberando metano a la atmósfera.

Los humedales artificiales están considerados como las EDARs ecológicas, rentables y sostenibles que pueden ser una alternativa a los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales [66], [67].

### 7.6.6 Sistema Bacteriológico Secuencial (SBS)

Lecho de material inerte filtrante que se aísla del terreno mediante la correspondiente base impermeable. Se introduce H<sub>2</sub>O residual por medio de una red de difusores colocados encima del material inerte filtrante para provocar la percolación del agua residual a través del mismo. El agua residual regenerada, es decir, ya depurada al alcanzar la base impermeable, discurre entonces por gravedad hacia el punto de vertido, o bien es almacenada y después bombeada para reutilizarla en otras superficies.

El lecho se mantiene no saturado de agua y con aire en continua renovación para mantener unos niveles adecuados de oxígeno, posibilitando que las aguas residuales se depuren en condiciones aerobias.

### 7.6.7 Procesos de oxidación avanzada (APOs)

Las EDARs convencionales no eliminan completamente los contaminantes emergentes, dada su estabilidad química y baja biodegradabilidad [48].

Los AOPs fueron definidos por Glaze y Chapin en el año 1987 como procesos a temperatura y presión cercanas al ambiente que generan unos radicales altamente reactivos (especialmente radicales hidroxilos, HO\*) en cantidad suficiente para producir la purificación del agua. Para que los procesos de oxidación avanzada sean eficientes, se ha de producir altas concentraciones de HO\* en estado estacionario debido a la alta inestabilidad de este radical.

Debido a su alto potencial redox, los radicales hidroxilo se oxidan en un amplio espectro de contaminantes orgánicos, y en consecuencia, los AOP degradan con éxito varios microcontaminantes orgánicos [68], [69].

Los AOPs constituyen un conjunto de métodos bien conocidos para la eliminación de diversos contaminantes orgánicos y patógenos en las aguas residuales [70], [71].

Una posible clasificación de los AOP incluye dos grupos: los procesos homogéneos (por ejemplo, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y los heterogéneos (semiconductores sólidos + fuente de luz, por ejemplo, los procesos fotocatalíticos UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO).

Los procesos homogéneos han sido ampliamente investigados como tratamiento avanzado de efluentes de aguas residuales y cualquiera de ellos ya se aplican a gran escala (ozono) o se caracterizan por la aplicación de una perspectiva a corto/medio plazo (por ejemplo, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en contraposición a los procesos fotocatalíticos heterogéneos.

La principal razón por la que los procesos fotocatalíticos heterogéneos no están listos para su aplicación a gran escala como aguas residuales urbanas avanzadas tratamiento están relacionados con los costos de preparación de fotocatalisis, rendimiento cuántico (eficacia) y configuración del reactor. Los AOPs fotoconductores también pueden funcionar bajo la luz solar natural (solar/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o solar/Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ahorrando así costes energéticos y esto puede considerarse como una opción atractiva para las pequeñas EDARs en áreas con suficiente luz solar. Los AOP más comunes estudiados son UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/UV, Fenton (Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), foto-Fenton (UV/Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y heterogénea fotocatalisis (por ejemplo, UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO). Aunque UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, es más eficiente que la UV sola para disminuir los contaminantes orgánicos, aún se necesita más energía en comparación con la ozonización [33].

#### 7.6.7.1 Sin aporte externo de energía

##### 7.6.7.1.1 Reactivo de Fenton (Fe<sup>+2</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

La reacción de Fenton se produce cuando se ponen en contacto peróxido de hidrógeno e iones Fe<sup>+2</sup> en solución acuosa a pH ácido. El ion ferroso inicia la reacción de descomposición del peróxido, que da como resultado la generación de radicales altamente reactivos HO\*, así como la generación de una cierta cantidad de calor, dado que la reacción global es exotérmica:



La participación del ion ferroso Fe<sup>+2</sup> en la reacción de Fenton debería ser de naturaleza catalítica ya que, teóricamente, la especie oxidada Fe<sup>+3</sup> reaccionaría nuevamente con el peróxido de hidrógeno, generando a su vez radicales hidroperoxilo (HO<sub>2</sub>\*), de menor poder oxidante (E<sub>o</sub> = 1,76 V). En el proceso regresaría a su forma reducida, para dar comienzo de nuevo a la reacción anterior:



La cinética de la primera reacción es mayor, por lo que los iones férricos se forman mucho más rápido que su consumo en la segunda reacción, por lo que pueden acumularse progresivamente en solución acuosa hasta alcanzar su producto de solubilidad, apareciendo precipitado de hidróxido férrico.

### 7.6.7.2 Con aporte externo de energía

Basados principalmente en la utilización de la radiación luminosa como fuente de energía. La fuente de fotones puede ser una la luz solar natural o una luz UV externa. La absorción de energía radiante, es decir, los fotones absorbidos por moléculas reactivas pueden traer tanto cambios fotofísicos como fotoquímicos [72].

#### 7.6.7.2.1 Combinación H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

Se trata de un proceso combinado que tiene la capacidad de acelerar la generación de radicales HO\* que son capaces de transformar diversos compuestos orgánicos tóxicos/recalcitrantes en productos más biodegradables y menos peligrosos [73]. El mecanismo ocurre por la acción de la radiación emitida por las lámparas UV (longitudes de onda menores de 400 nm) que son capaces de fotolizar las moléculas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sufre la fotólisis mediante fotones para generar dos HO\*:



Para la disociación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se utilizan lámparas UV con emisión máxima de 254 nm, debido a que la absorción del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alcanza su máximo a los 220 nm. Las diferentes condiciones del medio como: pH, dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, características del efluente, tiempo de exposición a la radiación UV, entre otras, pueden interferir durante la aplicación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV en el tratamiento de los efluentes [74].

Las ventajas de este tratamiento es que es un oxidante comercialmente muy accesible, es térmicamente estable y puede almacenarse en el lugar (con los recaudos necesarios). Como posee solubilidad infinita en agua, no existen problemas de transferencia de masa asociados a gases, como en el caso del ozono. La inversión de capital es mínima y la operación es simple. En contraposición, dada la baja sección eficaz de absorción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 254 nm, se necesitan altas concentraciones del oxidante. El método no es efectivo para degradar alcanos fluorados o clorados, que no son atacados por HO\*, y tiene baja eficiencia para tratar aguas de alta absorbancia a  $\lambda < 300$  nm.

#### 7.6.7.2.2 Fotocatálisis del peroximonosulfato de potasio (PMS/UV) y Fotocatálisis del persulfato (PS/UV)

A pesar de que en sí mismo el PMS no tiene un elevado poder desinfectante, cuando es catalizado, ya sea térmica o fotocatalíticamente, su activación se dispara [75] [76].

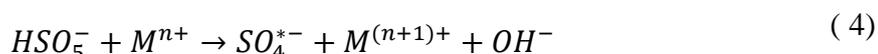
El PS se encuentra comercialmente como sal de sodio o potasio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), mientras que el PMS es estable únicamente en la forma de una sal triple (2KHSO<sub>5</sub>\*KHSO<sub>4</sub>\*K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). El PMS es una sal poco investigada químicamente.

Se conoce su potencial de oxidación (1,75 E°, V), el cual es superior a varios oxidantes inorgánicos como el Cl<sub>2</sub>, ClO<sup>-</sup>, HClO<sup>-</sup>, BrO<sup>-</sup>..., sin embargo, no se ha aprovechado ampliamente para la degradación de contaminantes en efluentes industriales, domésticos o municipales.

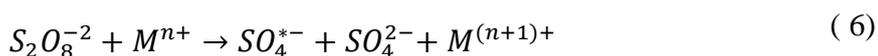
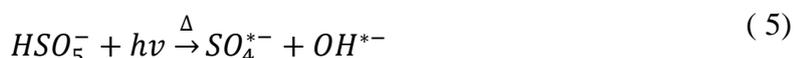
Se han descrito muchos métodos para su activación, tales como el aumento de la temperatura, la aplicación de luz UV y ultrasonido, entre otros [77]–[80].

Sin embargo, estos métodos requieren del uso de energía. La activación con metales de transición resulta un método prometedor [81] con un bajo costo energético.

Las reacciones de activación fotocatalítica y fotolítica del PMS son las siguientes:



Donde M representa Co<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup>...



El sistema con Fe<sup>+2</sup> presenta el inconveniente de la producción de residuos de hidróxido férrico, además la regeneración del Fe<sup>+2</sup> es muy lenta.

El sistema con Co<sup>+2</sup> evita estos problemas y permite aplicar el tratamiento sin ajuste de pH, pero presenta el inconveniente para su uso en desinfección de agua y es la toxicidad del Co<sup>+2</sup>.

#### 7.6.7.2.3 Ultravioleta de vacío (VUV/UV)

Se trata de un proceso fotoquímico en el que se aprovecha la irradiación a longitudes de onda por debajo de 190 nm, y usa habitualmente lámparas de Xe (λ = 172 nm).

La excitación electrónica en esta longitud de onda lleva, en la mayoría de los casos, a la ruptura homolítica de uniones químicas y puede producir la degradación de materia orgánica tanto en fase condensada como en gaseosa. El uso más importante de la radiación UV es la fotólisis del agua que produce radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno con rendimientos cuánticos que dependen de la longitud de onda de irradiación [82]–[84].

A continuación, se muestran las especies radicales que se generan por la homólisis y fotoionización de las moléculas de agua utilizando una lámpara UV que emite radiación a una longitud de onda de 185 nm.



El proceso VUV/UV se ha aplicado en la producción de agua ultrapura y para el tratamiento de compuestos difícilmente oxidables.

Tiene las ventajas de que no requiere la adición de productos químicos, es un sistema de reacción simple, y fácil operación y mantenimiento.

Las limitaciones que presenta son las siguientes: efectos de los componentes de la matriz. Los aniones inorgánicos y la materia orgánica son omnipresentes en las fuentes naturales de agua y puede impactar en el proceso VUV/UV en diferentes grados.

Algunos iones pueden absorber la radiación UV a longitudes de onda de 185nm, inhibiendo la homólisis y la fotoquímica de las moléculas y limitando la generación de radicales HO\*.

Además, los aniones  $Cl^-$  y el  $NO_3^-$  pueden inhibir la degradación de los pesticidas por VUV/UV, ya que compiten por el HO\* [85], [86], limitando la cantidad de radicales HO\* libres disponibles para la oxidación del pesticida.



El anión sulfato,  $SO_4^{2-}$ , reacciona lentamente con los HO\* y su competencia por el mismo era insignificante. Pero la formación de HO\* a través de la radiación del  $SO_4^{2-}$  puede promover la degradación de determinados pesticidas.

El bajo tiempo de retención, el bajo consumo de energía, la facilidad de operación y mantenimiento hacen que el VUV proceso rentable y eficiente.

La variación del pH tiene poco efecto en la degradación de los pesticidas [83], por lo que disminuye el coste del tratamiento.

#### 7.6.7.2.4 Fotocatálisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV)

Se trata de un proceso de oxidación química en el que un semiconductor de óxido metálico inmerso en agua e irradiada por luz ultravioleta cercana ( $\lambda < 385$  nm) genera una reacción en la interfase sólido/líquido o sólido/gas. En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de eliminación de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos.

Aunque existen varios semiconductores, el TiO<sub>2</sub> es el catalizador más utilizado debido a su elevada estabilidad química, lo que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, además de ser muy estable ante la fotocorrosión, ser inocuo y tener un bajo coste.

También presenta la ventaja de poder utilizar la radiación UV solar, debido a que la separación energética entre sus bandas de valencia y de conducción permite que los fotones de longitud de onda inferior a 387 nm tengan energía suficiente para producir la excitación fotónica del catalizador [40].

La actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> depende de la superficie y propiedades estructurales de los semiconductores como la composición de los cristales, superficie, la distribución del tamaño de las partículas, la porosidad, etc.

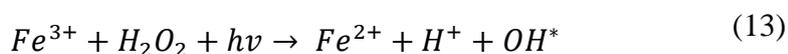
El tamaño de las partículas es de primordial importancia en catálisis heterogénea, porque está directamente relacionada con la eficiencia de un catalizador [87].

Consiste en utilizar un sólido semiconductor de banda ancha, en concreto, TiO<sub>2</sub>, en suspensión bajo irradiación (visible o UV) para generar una reacción en la interfase sólido/líquido o sólido/gas. En ésta región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de eliminación de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. Entre los diferentes semiconductores investigados como fotocatalizadores, el TiO<sub>2</sub> es el más conocido ya que presenta una estabilidad química elevada, por lo que permite trabajar en un amplio rango de pH, además de ser muy estable ante la fotocorrosión, ser inocuo, tener un bajo coste, disponibilidad comercial y naturaleza no tóxica. Hay que buscar el porcentaje óptimo de catalizador que genera la eficiencia máxima de degradación. Por debajo de ese valor, los sitios activos del fotocatalizador no fueron suficientes para producir suficientes radicales OH\* para la degradación de los contaminantes adsorbidos, y en contenidos de TiO<sub>2</sub> superiores al valor optimizado, la agregación de partículas lleva a una menor superficie y una mayor dispersión de las luces incidentes [88], [89]. Presenta el inconveniente de la separación del catalizador de la disolución, así como el ensuciamiento del mismo por materia orgánica, tanto absorbida como en suspensión.

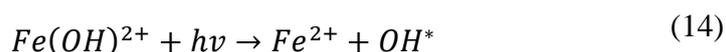
#### 7.6.7.2.5 Foto-Fenton ( $Fe^{+2}/H_2O_2/UV$ )

Se trata de una reacción de fotocatalisis homogénea definidas por la IUPAC como procesos en los que el fotocatalizador y las demás especies reactivas se encuentran en el mismo estado físico, por lo que para tratar aguas residuales el catalizador ha de estar disuelto. Se generan radicales hidroxilos  $HO^*$  debido a la reacción entre el hierro ferroso ( $Fe^{+2}$ ) o el hierro férrico ( $Fe^{+3}$ ) y el  $H_2O_2$ , que es un oxidante fuerte.

El radical libre oxidará y mineralizará contaminantes orgánicos en agua, dióxido de carbono y sales inorgánicas [90], [91]. Los radicales libres pueden ser obtenido de una reacción catalítica de sales de hierro con  $H_2O_2$  en ausencia o en presencia de luz UV.



Un factor importante a tener en cuenta en este tipo de reacciones químicas es el pH, que influye en la generación del radical hidroxilo y por tanto en la eficiencia de oxidación. Un pH mayor de 4 implica que la degradación disminuye drásticamente y puedan aparecer precipitados de hidróxido de hierro, disminuyendo por tanto la cantidad de  $Fe^{2+}$  disponible. Un pH entre 2-4 implica que éstos reactivos sean excelentes agentes oxidantes de compuestos orgánicos, y tienen una actividad catalítica máxima a pH 2,8-3 aproximadamente, donde se alcanza la mayor concentración de la principal especie fotoactiva  $Fe(OH)^{2+}$ , con alto coeficiente de absorción.



Varios factores influyen en la eliminación de pesticidas mediante este tratamiento. Éstos son el pH [92], dosis de  $Fe^{+2}$ , concentración inicial de  $H_2O_2$  y relación carga orgánica/ $H_2O_2$  [93].

Es un atractivo sistema oxidativo para tratamiento de aguas residuales debido al hecho de que el hierro es un elemento muy abundante y no tóxico y el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente seguro.

Este método es eficiente con la desventaja de que debe agregarse  $H_2O_2$  continuamente, ya que es el reactivo limitante, y de que se deben mantener condiciones ácidas. Además, otra limitación es que al final del tratamiento es preciso neutralizar el agua previamente a su descarga y por tanto se generan fangos conteniendo  $Fe^{+3}$ .

Aunque se comprobó que AOPs eran eficaces para mineralizar muchos compuestos orgánicos reduciendo el contenido de carbono total de los efluentes, en muchos casos, pueden causar la formación de subproductos nocivos en el efluente. Por lo tanto, la optimización de la eficiencia de estos procesos gana importancia no sólo desde el punto de vista económico, sino también para la eliminación segura de los efluentes tratados [28].

## 8 OBJETIVOS

La falta de agua no sólo se debe a una inadecuada distribución sino también a una mala utilización de los recursos hídricos. Controlar la contaminación del agua ha adquirido relevancia en la comunidad científica, especialmente y dada su escasez, con el objetivo de promover la reutilización de las aguas residuales. Esto hace necesario en muchos casos una mejora de las técnicas de depuración de la misma.

El objetivo general del presente trabajo es realizar una revisión bibliográfica exhaustiva de los diferentes tratamientos para la eliminación de pesticidas en las EDARs, considerando para ello parámetros de índole física, química y bioquímica

Este objetivo general se particulariza en los siguientes objetivos específicos:

- Estudio de la eficacia de eliminación de los pesticidas seleccionados mediante métodos convencionales en EDARs. El análisis comprenderá la evaluación de aquellos pesticidas con mayor frecuencia de detección en aguas residuales, y mayor concentración del mismo. Para ello se requiere un conocimiento exhaustivo de las características físicas y químicas de los pesticidas.
- Estudio y evaluación del rendimiento de eliminación de los pesticidas mediante tecnologías de tratamientos residuales avanzadas enfocadas a la eliminación de estos compuestos orgánicos.
- Discutir cual es el tratamiento óptimo para cada pesticida considerando no solamente la efectividad, sino, además, los costes asociados a la implementación del tratamiento.

## 9 MATERIALES Y MÉTODOS

Este trabajo de revisión de la literatura científica tiene como objetivo reunir la información existente sobre la eficacia de eliminación de pesticidas en las EDARs en función del tratamiento asociado a cada una de ellas.

Este estudio consta principalmente de dos partes. La primera de ellas es la selección de pesticidas y la segunda se trata de una revisión de la literatura científica de los métodos de tratamiento en las EDARs para la eliminación de los pesticidas seleccionados.

La búsqueda comprende publicaciones mundiales en inglés buscadas en las bases de datos: Scopus y Web of Science desde el año 2016 hasta el 2020, incluyendo además artículos anteriores de especial relevancia y relacionados con el objetivo del estudio, a los que hacen referencia dentro de los artículos seleccionados en ese intervalo de tiempo.

### 9.1 Literatura sobre pesticidas

Inicialmente se realizó una búsqueda general basada en los últimos 5 años con las palabras clave “*pesticide*” apareciendo 180.139 documentos en Web Of Science, y 31.185 en la base de datos Scopus. Para minimizar el número de artículos científicos en el estudio, se introdujo “*wastewater*” como segunda palabra clave en inglés. El número de artículos todavía seguía siendo elevado, con 3.596 para Web of Science, y 991 para Scopus, por lo que se acotó todavía más cambiando la palabra clave para la búsqueda bibliográfica “*Wastewater treatment plants*”, apareciendo 1750 artículos en Web of Science, y 283 en Scopus. Como el número de artículos seguía siendo elevado, se introdujeron 3 palabras clave para acotar el número de artículos de estudio.

Las palabras claves fueron “*pesticide*”, “*wastewater treatment plants*” y “*removal efficiency*” apareciendo 349 y 46 artículos científicos de la base de datos Web of Science, y Scopus respectivamente, en la que se hizo una revisión de títulos y resumen de cada uno de ellos.

Además, se consideró aquellos que incluían las eficacias de eliminación y mostraban valores de concentración en el influente o en el efluente de las EDARs, utilizando métodos convencionales o métodos alternativos de tratamiento de agua residual.

Se excluyeron, por tanto, aquellos que no cumplían los criterios de estudio después de revisar los títulos y los resúmenes de cada uno de ellos, reduciendo el número a 65 artículos, los cuales se examinaron más a fondo mediante una evaluación del texto completo del artículo, incluyendo por tantos métodos convencionales y métodos alternativos más eficientes para la eliminación de determinados pesticidas.

## 9.2 Selección de pesticidas

El objetivo de esta búsqueda era ver qué pesticidas eran los más frecuentes, y se encontraban en mayor concentración. Además de identificar los pesticidas más tóxicos, como otro de los objetivos específicos de este trabajo. Tras una búsqueda exhaustiva en la que se utilizaron como bases de datos gubernamentales Web of Science y Scopus, se seleccionaron 21 pesticidas que tenían una toxicidad potencialmente elevada en los ecosistemas acuáticos y los seres humanos, además de ser los más omnipresentes.

Inicialmente se hizo una revisión bibliográfica de los diferentes tipos de pesticidas en las EDARs, y en función de su frecuencia de aparición en los influentes y efluentes de las EDARs, así como su toxicidad, uso general del pesticida, solubilidad en agua, estudio y valoración sobre las diferentes propiedades físico-químicas de los diferentes compuestos orgánicos, entre otras, se consiguió considerar unos determinados pesticidas para nuestro estudio.

Para ello, se realizó una selección de estudios en el que se incluían documentos que seguían los siguientes criterios:

- Artículos académicos de revistas
- Documentos que incluyen informes sobre la eficacia de eliminación de los pesticidas seleccionados en EDARs convencionales [1], [3], [15], [94]–[105].
- Documentos que investigan y proponen tratamientos avanzados y que no son de uso general, es decir, métodos alternativos para la eliminación eficiente de pesticidas en EDARs y poder discutir su eficacia considerando tanto su efectividad como los costes asociados a la implementación de dicho tratamiento no convencional [28], [29], [66], [97]–[100], [104], [106]–[125].

En el diagrama de flujo mostrado en la figura 3 queda reflejado de una forma más detallada el cribado realizado hasta llegar a aquellos artículos que proporcionan más información acerca del estudio, en el que inicialmente se consideran todos los registros o citas identificados en las búsquedas realizadas en cada una de las diferentes bases de datos u otras fuentes utilizadas, pasando por el número total de registros o citas únicas una vez se han eliminado los duplicados, y finaliza con los estudios individuales incluidos en la síntesis cualitativa, que hace referencia a la revisión sistemática; y en la síntesis cuantitativa, que hace referencia al metaanálisis.

Tabla 1. Lista de comprobación de los ítems para incluir en la publicación de una revisión sistemática que incorpora un metaanálisis en red

Sección/tema	número	Ítem
<b>Título</b>	1	Degradación de pesticidas en EDARs en función de los diferentes tratamientos aplicados
<b>Resumen</b>	2	Identificar y analizar la literatura científica que mide la eficacia de eliminación de diferentes pesticidas en función de los diferentes tratamientos que se aplican en las EDARs, mediante métodos convencionales como aquellos que proponen tratamientos avanzados de depuración.
<b>Introducción</b>		
Justificación		Análisis del rendimiento de eliminación de diferentes pesticidas para establecer cuáles son los tratamientos más efectivos para la eliminación de éstos compuestos. Se ha llevado a cabo un metaanálisis para poder combinar resultados de estudios independientes y poder sintetizar resúmenes y conclusiones útiles para poder planificar nuevos estudios.
Objetivos		Selección un determinado número de pesticidas resaltando los criterios que se han seguido para seleccionarlos, como la frecuencia con la que aparecen en las aguas residuales, toxicidad de los mismos y sus usos potenciales. Relacionar el tipo de tratamiento que se realiza con el rendimiento obtenido, analizando de forma crítica si los tratamientos realizados en la EDAR de forma sistemática son efectivos. Analizar trabajos que proponen métodos avanzados que no sean de uso general o métodos alternativos y discutir su eficacia considerando 2 factores: efectividad y costes asociados a la implementación de dicho tratamiento.
<b>Método</b>		
Protocolo y registro	5	Scopus y ScienceDirect.
Criterios de elegibilidad	6	Se han tomado artículos científicos de 2 bases de datos comprendidos entre los años 2016-2020, que luego fueron exportados al gestor bibliográfico, Zotero. Además se han tomado artículos de años anteriores que han sido mencionados en los artículos seleccionados para el análisis de la literatura científica.
Fuentes de información	7	Las bases de datos utilizadas fueron Scopus y ScienceDirect. Además, se ha utilizado PubChem que es una base de datos de moléculas para obtener información sobre los pesticidas.
Búsqueda	8	La búsqueda de documentos fue en inglés. Se hizo por documentos, y las palabras clave fueron: “ <i>pesticide</i> ”, “ <i>wastewater treatment plants</i> ” y “ <i>removal efficiency</i> ”. Los años seleccionados fueron 2016,2017,2018,2019,2020 y el área temática era química, ingeniería química, Ciencias agrícolas y biológicas, entre otras.
Selección de los estudios	9	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Seleccionar aquellos artículos que dispongan información de los pesticidas seleccionados anteriormente.</li> <li>• Seleccionar artículos científicos que describan el rendimiento de eliminación de dichos compuestos mediante métodos convencionales en las EDARs.</li> <li>• Seleccionar artículos científicos que propongan métodos alternativos para eliminar con una eficiencia elevada los pesticidas seleccionados.</li> </ul>

Proceso de extracción de datos	10	En primer lugar, hacer un cribado introduciendo las palabras clave: “ <i>pesticide</i> ”, “ <i>wastewater treatment plants</i> ” y “ <i>removal efficiency</i> ” comprendidos entre 2016-2020. En segundo lugar, hacer un segundo cribado en el que por un lado aparezca la eficacia de eliminación de pesticidas en EDARs convencionales, y por otro lado los métodos avanzados para la eliminación de éstos contaminantes.
Lista de datos	11	Las palabras clave fueron “ <i>pesticide</i> ”, “ <i>wastewater treatment plants</i> ” y “ <i>removal efficiency</i> ”.
Riesgo de sesgo entre los estudios	12	El método utilizado fue evaluar en diferentes artículos los pesticidas que aparecen con más frecuencia, y tienen una mayor toxicidad, a nivel cualitativo de estudio. Después, se hizo un estudio cuantitativo de resultados, comparando los valores de las concentración existente en los influentes y efluentes, y poder comparar el rendimiento de eliminación de cada estudio.
Medidas de resumen	13	Aquellos artículos que incluyen concentraciones en el influente y efluentes de EDARs, o rendimientos de eliminación de pesticidas.
Síntesis de resultados	14	Los porcentajes de degradación de pesticidas en los diferentes tratamientos se calcularon a partir de la siguiente ecuación:  $\text{Eficacia de eliminación (\%)} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \quad (15)$ <p>Donde <math>C_0</math> es la concentración en el influente y <math>C_f</math> es la concentración en el efluente</p>
Riesgo de sesgo entre los estudios	15	Uno de los principales sesgos que afectan a este tipo de revisiones es el conocido como sesgo de publicación. Muchos trabajos científicos, en su mayoría con resultados “negativos”, es decir, aquellos que no hallan diferencias significativas o con resultados en contra de la hipótesis de estudio o de lo habitualmente establecido, nunca llegan a publicarse, tardan más en hacerlo o son menos citados en otras publicaciones. Todo ello condiciona los resultados de una búsqueda bibliográfica y puede dar lugar a resultados sesgados en un metaanálisis. Otros hechos que contribuyen a este tipo de sesgos es la publicación duplicada de estudios o el ignorar los trabajos publicados en un idioma distinto al inglés.
Análisis adicionales	16	-
<b>Resultados</b>		
Selección de estudios	17	Se han incluido: Artículos académicos de revistas, informes sobre el rendimiento de eliminación mediante EDARs convencionales y tratamientos alternativos avanzados, ya mencionados anteriormente.
Características de los estudios	18	Todos los estudios hacen referencia a un problema o pregunta de investigación. Generalmente se encuentran estructurado de la siguiente manera: Título: corto, conciso y claro. Se recomienda que sea escrito después de redactar el núcleo del paper (introducción, material-métodos, resultados y discusión). Los títulos pueden ser informativos o indicativos.
Riesgo de sesgos en los estudios	19	-

Resultados de los estudios individuales	20	349 Citas o registros identificados en la búsqueda de la base de datos Web Of Science, y 46 Citas o registros adicionales identificadas en Scopus. De las 395 artículos totales, 315 artículos excluidos por falta de información sobre eficiencias de eliminación en EDARs y 80 artículos analizados a texto completo para decidir su elegibilidad.
Síntesis de los resultados	21	De lo mencionado anteriormente, 65 estudios están incluidos en la síntesis cualitativa de la revisión sistemática y 55 estudios están incluidos en la síntesis cuantitativa de la revisión sistemática
Riesgo de sesgo entre los resultados	22	Sesgo en los instrumentos de medición y de análisis.
Análisis adicionales	23	-
<b>Discusión</b>		
Resumen de la evidencia	24	Los pesticidas estudiados se han clasificado en base al grupo químico que contienen: Triazinas: atrazina, simazina, terbutrina y terbutilazna. Piretroides sintéticos: permetrina, cipermetrina. Organofosforados: diazinon, clorpirifós, malation. Neonicotinoides: tiacloprid, imidacloprid, acetamiprid. Chloroacetamide: alacloro. N,N-dialkylamide: DEET. Imazazol: imazalil. Ureas: isoproturon, diuron. Herbicidas Clorofenoxi: mecoprop, 2,4-D. Conazoles: tebuconazole, propiconazol.
Limitaciones	25	La estrategia de búsqueda utilizada en este estudio se limitó a los documentos publicados en inglés en dos bases de datos diferentes en los últimos 5 años.
Conclusiones	26	Utilizar una tecnología u otra dependerá de la relación existente entre el coste asequible en relación con los objetivos de calidad del agua residual y el impacto ambiental de la tecnología aplicada.
Financiación	27	-

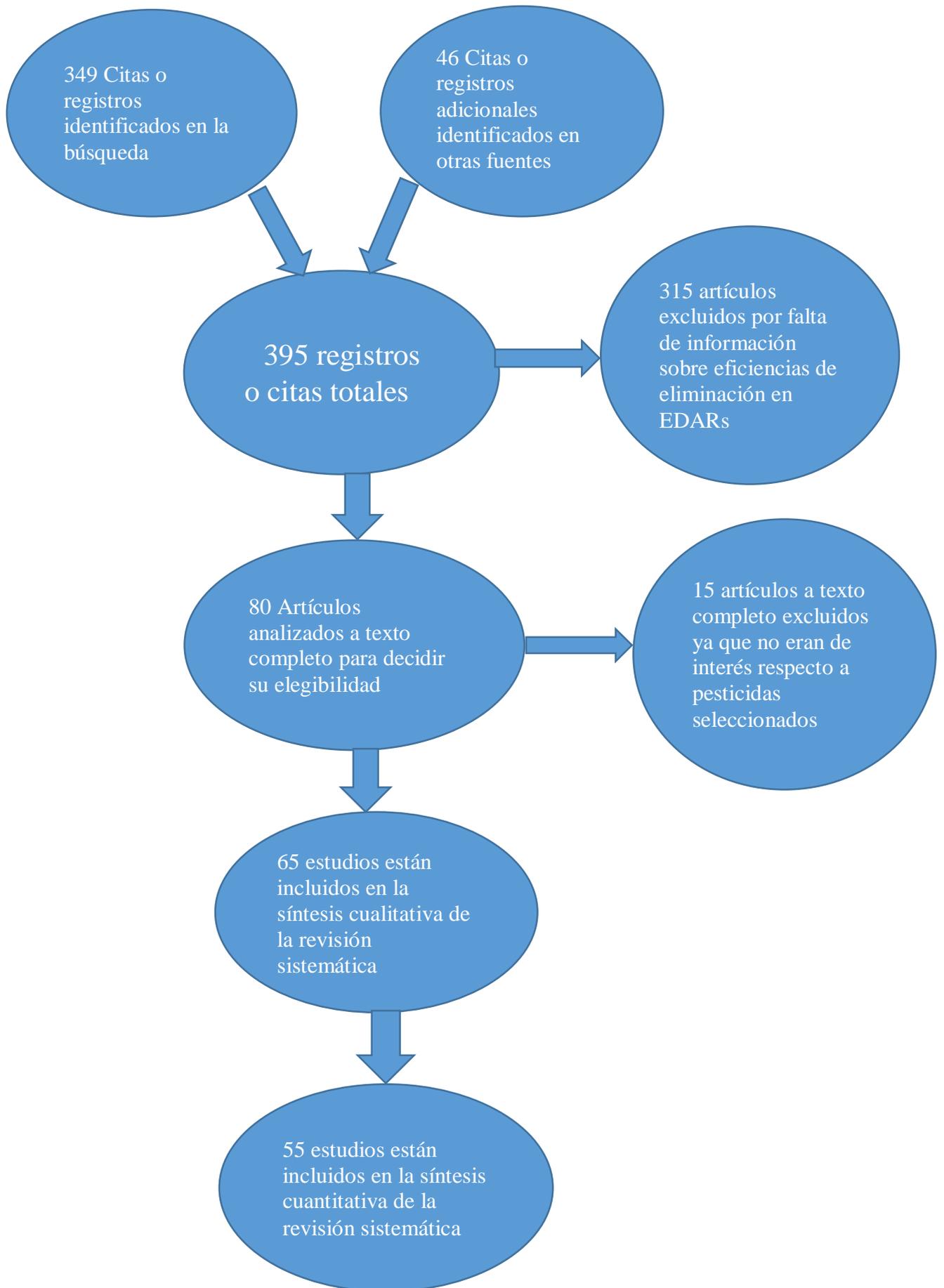


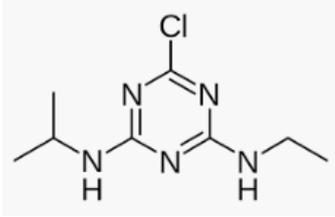
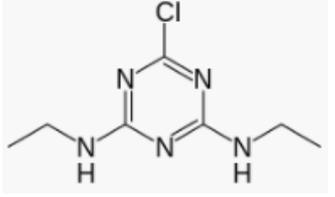
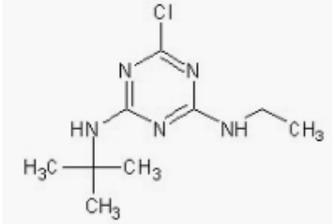
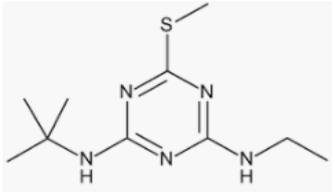
Ilustración 3. Diagrama de flujo de la información a través de las diferentes fases de una revisión sistemática.

## 10 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 10.1 Selección de pesticida

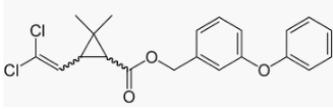
Como se ha mencionado anteriormente, la selección de pesticidas se realizó en base a la frecuencia de aparición de éstos, y la concentración máxima de los mismos, entre otras propiedades. La información sobre las propiedades físicoquímicas del pesticida se extrajo de PubChem, una base de datos de moléculas, es decir, un repositorio público de información sobre sustancias químicas y sus actividades biológicas. En la tabla 2, se detallan estas propiedades para los pesticidas clasificados en función del grupo químico.

Tabla 2. Propiedades físico-químicas de los pesticidas seleccionados clasificados en función de su grupo químico

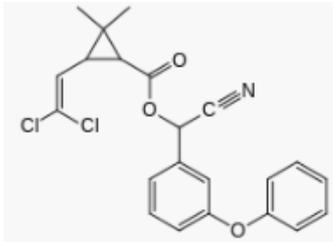
Pesticida	N°CAS	Fórmula	Solubilidad agua (mg/l)	P <sub>vapor</sub> (25°C) mmHg	Mr (g/mol)	Log Kow	Pka (25°C)
<b>Triazinas</b>							
Atrazina	1912-24-9	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>	33.0 (25°C)	2,9·10 <sup>-7</sup>	215.69	2,61	1,7
							
Simazina	122-34-9	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub>	6.2 (20°C)	2,2·10 <sup>-8</sup>	201.66	2,18	1,62
							
Terbutilazina	5915-41-3	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub>	9 (25°C)	6,75·10 <sup>-7</sup>	229,71	3,40	1,9
							
Terbutrina	886-50-0	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> S	25 (20°C)	1,69·10 <sup>-6</sup>	241.36	3,74	4,3
							

### Piretroides sintéticos

Permetrina 52645-53-1 C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,006 (20°C) 5,2 · 10<sup>-8</sup> 391,3 6,50

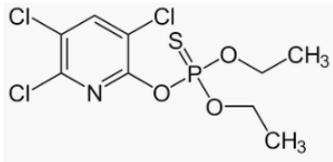


Cipermetrina 52315-07-8 C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> 0,004 (20°C) 1,7 · 10<sup>-9</sup> (20°C) 416,3 6,60

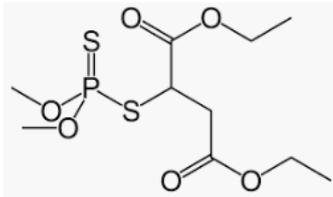


### Organofosforados

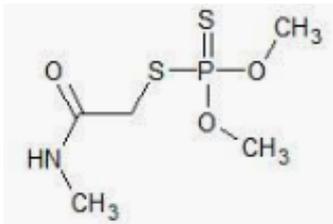
Clorpirifos 2921-88-2 C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>PS 1,4 (25°C) 2,0 · 10<sup>-5</sup> 350,6 4,96



Malation 121-75-5 C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>PS<sub>2</sub> 143 (20°C) 3,4 · 10<sup>-6</sup> 330,4 2,36

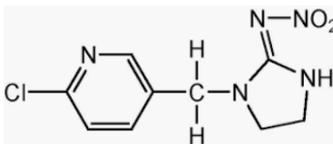


Dimetoato 60-51-5 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>3</sub>PS<sub>2</sub> 23800(20°C) 1,9 · 10<sup>-5</sup> 229,3 0,78

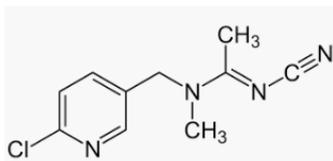


### Neonicotíoides

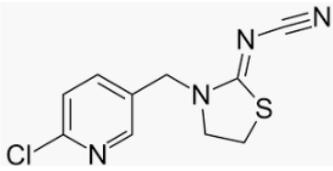
Imidacloprid 13826-41-3 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>2</sub> 610 (20°C) 7,0 · 10<sup>-12</sup> 255,56 0,57



Acetamiprid 135410-20-7 C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>4</sub> 4250 (25°C) 4,4 · 10<sup>-5</sup> 222,67 0,80 0,7

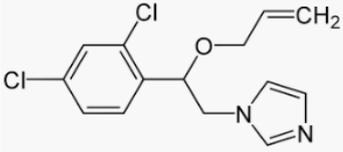


Tiacloprid	111988-49-9	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> S	185 (20°C)	6,0 · 1 <sup>-12</sup> (20°C)	252,72	1,26
------------	-------------	---	------------	----------------------------------	--------	------



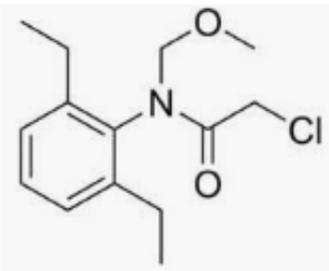
### Imazazol

Imazalil	35554-44-0	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	180 (20°C)	1,2 · 10 <sup>-6</sup> (20°)	3,82	297,20	6,49
----------	------------	--	------------	---------------------------------	------	--------	------



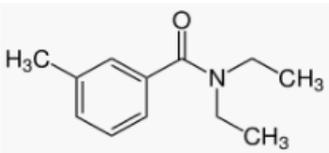
### Cloroacetamida

Alacloro	15972-60-8	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub>	240 (25°C)	2,2 · 10 <sup>-5</sup>	269,77	3,52	0,62
----------	------------	---	------------	------------------------	--------	------	------



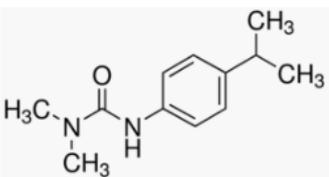
### N, N- dialquilamida

DEET	134-62-3	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO	912 (25°C)	0,002	191,27	2,02
------	----------	------------------------------------	------------	-------	--------	------

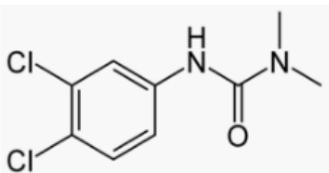


### Ureas

Isoproturon	34123-59-6	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	70 (20°C)	2,47 · 10 <sup>-8</sup>	206,28	2,87
-------------	------------	--	-----------	-------------------------	--------	------

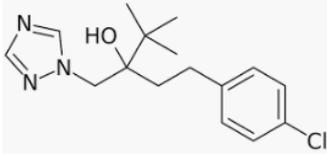


Diurón	330-54-1	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	37,4 (25°C)	8,3 · 10 <sup>-9</sup>	233,09	2,68
--------	----------	---	-------------	------------------------	--------	------

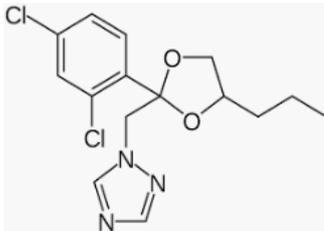


### Conazoles

Tebuconazole	107534-96-3	$C_{16}H_{22}ClN_3O$	36 (20°C)	$1,3 \cdot 10^{-8}$ (20°C)	307.82	3,7	2,3
--------------	-------------	----------------------	-----------	-------------------------------	--------	-----	-----

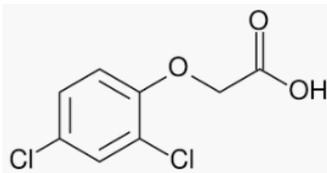


Propiconazol	60207-90-1	$C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$	100 (25°C)	$10 \cdot 10^{-6}$	342,2	3,72	1,09
--------------	------------	--------------------------	------------	--------------------	-------	------	------

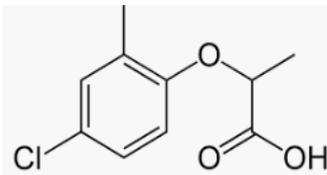


### Herbicidas clorofenoxi

2,4D	94-75-7	$C_8H_6Cl_2O_3$	677 (25°C)	$1,4 \cdot 10^{-7}$ (20°C)	221.03	2,71	2,73
------	---------	-----------------	------------	-------------------------------	--------	------	------



Mecoprop	93-65-2	$C_{10}H_{11}ClO_3$	880 (25°C)	$1,2 \cdot 10^{-5}$	214.64	3,13	3,1
----------	---------	---------------------	------------	---------------------	--------	------	-----



## 10.2 Tratamientos para la eliminación de Triazinas (Atrazina, Simazina, Terbutilazina y Terbutrina)

Según la IARC (International Agency for Research on Cancer ó Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer), la atrazina es potencialmente cancerígeno en humanos (Grupo 2B), es decir, es un agente mutagénico y teratogénico que puede afectar el funcionamiento endocrino [106].

Debido a su aplicación masiva y a la alta movilidad, la atrazina se ha detectado a menudo en las aguas residuales urbanas debido a la escorrentía [126]. Es necesario mejorar la eficiencia de la biodegradación en las EDARs para la eliminación de éste pesticida por debajo del límite, tal y como lo establece la EPA.

La simazina es una sustancia tóxica muy para los organismos acuáticos.

La terbutilazina se trata de un pesticida con alta toxicidad en peces, y la Terbutrina, según la EPA, es un posible carcinógeno humano, además presenta una toxicidad elevada en organismos acuáticos.

Tabla 3. Eficiencias de eliminación para los pesticidas Atrazina, Simazina, Terbutilazina y Terbutrina en función de los diferentes tratamientos aplicados, tanto métodos convencionales como tratamientos alternativos avanzados. <sup>1,2</sup> corresponden a las concentraciones mínimas y máximas respectivamente, \*valores de concentración de las aguas residuales después del tratamiento secundario. Plta pil.: planta piloto. Trat.: tratamiento.

Características de la EDAR		Tratamiento	Datos de interés	Eficiencia EDAR		Ref.Nº
Hab.eq	Capacidad (m <sup>3</sup> /d)			Cc afluente	%R	
<b>Atrazina</b>						
		EDAR convencional: lodo activado+	$t_{contacto}$ : 10min	9* ng/l	100	[107]
		Trat.terciario: UV-254nm	pH ~neutro			
		EDAR convencional: lodo activado+	5 mg/lmFe <sup>+2</sup> , 50 mg/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9* ng/l	0	
		Trat.terciario: Reactivo Fenton ( Fe <sup>+2,+3</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	$t_{contacto}$ : 30min, pH~neutro			
		EDAR convencional: lodo activado+	5 mg/l Fe <sup>+2</sup> , 25 mg/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9* ng/l	100	
		Trat.terciario: Foto-Fenton (Fe <sup>+2,+3</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV)	$t_{contacto}$ : 30min,pH~neutro			
150.000		EDAR convencional: lodo activado	SRT: 18 d	0,02 µg/l	2	[97]
180.000		EDAR convencional: lodo activado		0,052 µg/l	0	[94]
62.300	12.500	EDAR convencional: lodo activado+	20mg/l TiO <sub>2</sub>	35 <sup>1</sup> -843 <sup>2</sup>	98	[108]
		Trat.terciario: Fotocatálisis solar heterogénea con TiO <sub>2</sub>	$t_{trat}$ : 475 min, pH: 6	ng/l		
62.300	12.500	EDAR convencional: lodo activado+	5mg/l Fe <sup>+2</sup> y 54 mg/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	35 <sup>1</sup> -843 <sup>2</sup>	98	
		Trat terciario: Foto-Fenton solar	$t_{trat}$ : 20 min, pH: 2,8	ng/l		
62.300	12.500	EDAR convencional: lodo activado+	9,5mg/l O <sub>3</sub>	35 <sup>1</sup> -843 <sup>2</sup>	98	
		Trat. terciario: ozonización	$t_{trat}$ : 60 min, pH: 8	ng/l		
Plta piloto		HRAP (sistema de lagunaje de alta carga)	HRT: 4-8d		53	[115]

Plta piloto		EDAR convencional: lodo activado+	1g/l TiO <sub>2</sub>	25 mg/l	99	[28]
Plta piloto		Trat.terciario: Fotocatálisis heterogénea TiO <sub>2</sub>	$t_{reacción}$ : 60 min, pH: 6,94			
Plta piloto		Sistema de oxidación biológica	pH: 6,5-7,5	5.330 <sup>1</sup> -	<30	[116]
			0,5-2mg O <sub>2</sub> /l	13.960 <sup>2</sup> μg/l		
Plta piloto		Sistema de oxidación biológica+	140mg/l Fe <sup>+2</sup> y 18mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10.100*	99,9	
		Foto-Fenton solar	pH: 2,6-2,9	μg/l		
220.000	95.000	EDAR convencional: lodo activado		21 ng/l	20	[98]
220.000	95.000	EDAR convencional: lodo activado+	0,6 gO <sub>3</sub> /gDOC	21 ng/l	34	
		Trat.terciario: O <sub>3</sub> -SF (filtración arena)				
220.000	95.000	EDAR convencional: lodo activado+	12 mgPAC/l	21 ng/l	74	
		Trat.terciario: PAC-UF				
Plta piloto		EDAR convencional: lodo activado +	30 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	43 ng/l	88	[100]
		Trat.terciario: UV-254/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				
Plta piloto		EDAR convencional: lodo activado +	20 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	43 ng/l	90	
		Trat.terciario: Foto-Fenton (UV-254/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+3</sup> )	2 mg/Fe <sup>+3</sup>			
Plta piloto		Fotobiorreactor de membrana (MPBR)	TRH: 12h	0,05 mg/l	77,2	[106]
Plta piloto		Fotobiorreactor de membrana con portadores	TRH: 12h,	0,05 mg/l	89,6	
		biofilm sólido (HMPBR)	Fibras de Kenaf			
Plta piloto	28,8	VUV7UV con H <sub>2</sub> O filtrada con arena,	Q: 1,2m <sup>3</sup> /h	10 μg/l	44,2	[117]
Plta piloto	28,8	UV7UV con H <sub>2</sub> O desionizada	Q: 1,2m <sup>3</sup> /h	10 μg/l	74	
Plta piloto		Biorreactor de lecho móvil (MBBR)	TRH: 15	5,5 mg/l	26,9	[118]
Plta piloto		Biorreactor de lecho móvil (MBBR)	TRH: 24	10 mg/l	83,6	
Plta piloto		UF-MBR con nanoparticulas, óxido férrico	( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,996 mg/l	98,9	[119]
<b>Simazina</b>						
62.300	12.500	EDAR convencional: lodo activado+	20mg/l TiO <sub>2</sub>	3 <sup>1</sup> -704 <sup>2</sup> ng/l	98	[108]
		Trat. terciario: fotocatalisis solar heterogénea con	$t_{trat}$ : 475 min			
		TiO <sub>2</sub>	pH: 6			
62.300	12.500	EDAR convencional: loco activado+	5mg/l Fe <sup>+2</sup> , 54mg/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3 <sup>1</sup> -704 <sup>2</sup> ng/l	98	
		Trat terciario: Foto-Fenton solar	$t_{trat}$ : 20 min, pH: 2,8			
62.300	12.500	EDAR convencional: loco activado+	9,5mg/l O <sub>3</sub>	3 <sup>1</sup> -704 <sup>2</sup> ng/l	98	
		Trat. terciario: ozonización	$t_{trat}$ : 60 min, pH: 8			
Plta piloto		Sistema de oxidación biológica	0,5-2mg O <sub>2</sub> /l,	245 <sup>1</sup> -	47,6	[116]
			pH: 6,5-7,5	684 <sup>2</sup> μg/l		
Plta piloto		Sistema de oxidación biológica+ Foto-Fenton	140 mg/l Fe <sup>+2</sup> , 18 mM	387* μg/l	96,4	
		solar	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH: 2,6-2,9			
200.000		EDAR convencional: lodo activado+	TRH: 30h	7,27 ng/l	<0	[3]
		Trat.terciario: coagulación/floculación, cloración,				
		microfiltración				
<b>Terbutilazina</b>						
200.000		EDAR convencional: lodo activado+	TRH: 30h	20,6 ng/l	2,9	[3]
		Trat.terciario : coagulación/floculación,				
		cloración,microfiltración				

154.000	23.700	EDAR convencional: lodo activado+ SFCW (condiciones aerobias)	TRH: 720h (lodo activado), TRH: 1 mes (humedal)	2,3* $\mu\text{g/l}$	50	[66]
Plta piloto		Sistema de oxidación biológica	0,5-2mg $\text{O}_2/\text{l}$ , pH: 6,5-7,5	10218 <sup>1</sup> $\mu\text{g/l}$	20,8	[116]
Plta piloto		Sistema de oxidación biológica+ Foto-Fenton solar	140 mg/l $\text{Fe}^{+2}$ , 18 mM $\text{H}_2\text{O}_2$ pH: 2,6-2,9	10218 <sup>1</sup> $\mu\text{g/l}$	99,6	
<b>Terbutrina</b>						
270.000	36.000	EDAR convencional: lodo activado+ Trat. terciario: coagulación/floculación/ decantación; filtración + UV-254 nm	1,1 kg/m <sup>3</sup> polielectrolito $t_{\text{contacto}}$ : 18s	0,1 <sup>1</sup> $\mu\text{g/l}$	<40	[99]
270.000	36.000	EDAR convencional: lodo activado+ Trat. terciario: coagulación/floculación/ decantación; filtración + $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV	1,1 kg/m <sup>3</sup> polielectrolito 0,5 mM $\text{H}_2\text{O}_2$ $t_{\text{contacto}}$ : 18s	0,1 <sup>1</sup> $\mu\text{g/l}$	<60	
270.000	36.000	EDAR convencional: lodo activado+ Trat. terciario:coagulación/floculación/ decantación; filtración + PMS/UV	1,1 kg/m <sup>3</sup> polielectrolito 0,5 mM PMS $t_{\text{contacto}}$ : 18s	0,1 <sup>1</sup> $\mu\text{g/l}$	70	
180.000		EDAR convencional: lodo activado		0,011 $\mu\text{g/l}$	47	[94]
220.000	95.000	EDAR convencional: lodo activado		38 ng/l	49	[98]
220.000	95.000	EDAR convencional: lodo activado+ Trat. terciario: $\text{O}_3$ -SF (filtración arena)	0,6 g $\text{O}_3/\text{gDOC}$	38 ng/l	85	
220.000	95.000	EDAR convencional: lodo activado+ Trat. terciario: PAC-UF	12 mgPAC/l	38 ng/l	80	
900.000	240.000	EDAR convencional: lodo activado+ Trat. terciario: $\mu\text{GAC}$	10 g $\mu\text{GAC}/\text{m}^3$	33 ng/l	80	[120]
Plta piloto		EDAR convencional: lodo activado+ Trat. terciario: UV-254/ $\text{H}_2\text{O}_2$	20 mg $\text{H}_2\text{O}_2$	17 ng/l	82	[100]
Plta piloto		EDAR convencional: lodo activado+ Trat. terciario: Foto-Fenton (UV-254/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}$ )	20 mg $\text{H}_2\text{O}_2$ 2 mg/ $\text{Fe}^{+3}$	17 ng/l	83	
Plta piloto		EDAR convencional: lodo activado+ Trat. terciario: UV-254nm	$t_{\text{contacto}}$ : 10min pH ~neutro	19* ng/l	74	[107]
Plta piloto		EDAR convencional: lodo activado+ Trat. terciario: UV-254nm/ $\text{H}_2\text{O}_2$	50 mg/l $\text{H}_2\text{O}_2$ $t_{\text{contacto}}$ :30min, pH ~neutro	19* ng/l	100	
Plta piloto		EDAR convencional: lodo activado+ Trat. terciario:Reactivo Fenton ( $\text{Fe}^{+2,+3}/ \text{H}_2\text{O}_2$ )	5 mg/l $\text{mFe}^{+2}$ , 50 mg/l $\text{H}_2\text{O}_2$ $t_{\text{contacto}}$ :30min, pH ~neutro	19* ng/l	59	
Plta piloto		EDAR convencional: lodo activado+ Trat. terciario: Foto-Fenton ( $\text{Fe}^{+2,+3}/ \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )	5 mg/l $\text{Fe}^{+2}$ y 10 mg/l $\text{H}_2\text{O}_2$ $t_{\text{contacto}}$ :10min pH ~neutro	19* ng/l	100	

Evaluando los datos obtenidos de la revisión bibliográfica se puede observar que la atrazina no se elimina bien mediante métodos convencionales (eficacias <20%) [94], [97], [98]. Los procesos biológicos alternativos que se proponen para conseguir mejores rendimientos de eliminación de este pesticida son: el MBR integrado en la membrana de ultrafiltración (UF) con eficacia de eliminación de 98,9% [119] y el fotobiorreactor de membrana con portadores de biofilm sólido (HMPBR) que elimina el 89,6% de la atrazina [106], ya que después de la adición de portadores, las algas adheridas al portador forman biopelículas y la capacidad de desintoxicación supera a la de las algas suspendidas que pueden aumentar la densidad celular en el sistema [127].

Algunos estudios sobre las interacciones entre los pesticidas y la biopelícula simbiótica de microalgas y bacterias muestran que no sólo la biopelícula simbiótica era capaz de biodegradar pesticidas, sino que también era capaz de biotransformar algunos de estos contaminantes ambientales [127].

La descomposición biológica de la atrazina es un proceso complejo, pero debido a su sistema enzimático los microorganismos pueden descomponerse y utilizar la atrazina como fuente de carbono y nitrógeno. El principal mecanismo de descomposición biológica de este pesticida en los fotobiorreactores comprende la hidrólisis y la ruptura del anillo de benceno de la atrazina.

En el bioreactor de lecho móvil, al aumentar el TRH y la concentración de atrazina, se alcanza un rendimiento de eliminación del 83,6% [118]. Al aumentar la concentración de atrazina en el MBBR, el nivel de respuesta aumenta también, probablemente debido a la aclimatación microbiana del sistema a la sustancia tóxica.

Los AOPs para este pesticida también son de especial interés. Entre ellos se encuentran: radiación UV, fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$ , Foto-Fenton y radiación ultravioleta de vacío. Todos ellos presentan elevados rendimientos de eliminación. Existe una baja eliminación de atrazina por el tratamiento de ozonización. Demuestran que la atrazina tiene una baja reactividad con el ozono y los radicales hidróxido [128]. Se observó una eficiencia de eliminación del 66% de atrazina con una dosis de ozono de 2,6g de  $\text{O}_3/\text{gDOC}$ . Con dosis más altas (9,5 mg  $\text{O}_3/\text{l}$ ) se obtiene una eficacia del 98%. Sin embargo, las dosis más altas llevan a mayores costos y un mayor riesgo de que se forme bromato, un subproducto tóxico.

La radiación ultravioleta de vacío del agua filtrada con arena muestra eficacias del 44,2%, y para estudios con agua desionizada del 74% [117]. Esto refleja la importancia de los componentes de la matriz del agua, como los aniones inorgánicos, que menos el anión sulfato, inhiben la degradación de los pesticidas. Por tanto, para la eliminación de la atrazina y la simazina, las eficacias de eliminación más elevadas se consiguen mediante el tratamiento Foto-Fenton y la fotólisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$ .

Para la eliminación de la terbutilazina, la combinación entre el sistema de oxidación biológica y el foto-Fenton es el tratamiento que mayor eficacia de eliminación proporciona (99,6%) [116].

Otra solución es la utilización de tratamientos terciarios de bajo coste como los basados en la utilización de humedales artificiales en flujo superficial. El rendimiento de estos sistemas en el caso de la terbutilazina es solo del 50 % [66].

Comparado con la oxidación avanzada, presenta como ventajas: los bajos costos operativos y de mantenimiento. sin necesidad de energía externa e integración del paisaje. Sin embargo, desafortunadamente, los SFCW requieren una gran superficie. Un TRH elevado promueve reacciones de biodegradación y fotodegradación involucradas en la eliminación de contaminantes emergentes.

El tratamiento mediante EDAR convencional para la eliminación de terbutrina presenta un rendimiento de eliminación inferior al 50% [94], [98]. Los tratamientos de oxidación avanzada son bastante eficaces para degradar el pesticida como el sistema combinado  $\text{O}_3$ -SF con un 85% [98] de eficiencia de eliminación, y la combinación de UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  con una degradación completa [107].

Por lo tanto, las triazinas son poco eliminados en sistemas biológicos debido a su baja hidrofobicidad y su limitada biodegradabilidad.

Los tratamientos terciarios potenciales con fotocatalisis solar con  $\text{TiO}_2$ , foto-Fenton solar y ozonización presentan elevadas eficiencias de eliminación.

La fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  es muy ineficiente en términos de tiempo de tratamiento y energía acumulada en comparación con la energía solar foto-Fenton y la ozonización.

Foto-Fenton es económicamente competitivo con la ozonización, cuyo coste de inversión (campo solar CPC) se compensa con el costo de operación de la ozonización.

En este sentido, es importante destacar el efecto de la tasa de flujo del diseño de tratamiento en los costes de inversión.

Si se consideran tasas de flujo de diseño más altas, los costos de inversión por m<sup>3</sup> de agua a tratar en foto solar-Fenton disminuiría (los costes de campo de los CPC son más bajos ya que son más altos los valores de la superficie requerida), pero los costes de ozonización (altamente afectados por los costos de operación como el consumo de electricidad) no cambiaría significativamente. El foto-Fenton solar es un tratamiento terciario potencial en EDARs con costes de tratamiento en el rango de <0.4 euros/m<sup>3</sup>. El Foto-Fenton, empleando UV-245 nm, es altamente eficiente a un pH natural. Esto aumenta la posibilidad de aplicaciones reales a gran escala. Además, en algunos estudios se ha comprobado que las aguas residuales ya contienen cantidades de hierro suficientes para que actúe como catalizador, no siendo necesario añadir más para el proceso de Foto-Fenton [107].

### 10.3 Tratamiento para la eliminación de Piretroides sintéticos (Permetrina y Cipermetrina)

Según la EPA “United States Environmental Protection Agency”, la permetrina es probable que sea cancerígeno para los humanos y la cipermetrina está clasificada como un pesticida que se encuentra dentro del grupo C como posible carcinógeno humano. Además, es muy tóxica para los organismos acuáticos.

*Tabla 4. Eficiencias de eliminación para los pesticidas Permetrina y la Cipermetrina en función de los diferentes tratamientos aplicados, tanto métodos convencionales como tratamientos alternativos. TRH: tiempo de retención hidráulico. Trat.: tratamiento.*

Características de la EDAR		Tratamiento	Datos de interés	Eficiencia EDAR		Ref.Nº
Hab.eq	Capacidad (m <sup>3</sup> /d)			Cc afluyente	%R	
Permetrina		EDAR convencional (tanque aireación)+ Trat.terciario: desinfección (cloración)	TRH: 4-8 h	330,0 ng/l	100	[15]
	129.600					
Cipermetrina		EDAR convencional (tanque aireación)+ Trat.terciario: desinfección (cloración)	TRH: 4-8 h	190,6 ng/l	87,1	[15]
	129.600					

En los datos mostrados en la tabla 4 se puede observar que la permetrina se elimina totalmente en el proceso de lodo activado convencional [15].

En un estudio similar, en una planta de lodos activados en España, se verifica el elevado rendimiento de eliminación de pesticidas en las EDARs convencionales, que comprende una sedimentación primaria y sistema convencional de lodo activado, con una eliminación total del 88% [129]. La adaptación y aclimatación que mejoran la eficacia en la eliminación podrían ser alcanzadas por la exposición continua de la biomasa al contaminante.

Por lo tanto, la mayor eficiencia de eliminación de permetrina en los lodos activados podría atribuirse a la exposición continua de la biomasa a este pesticida.

Sin embargo, el coeficiente de partición octanol-agua ( $K_{ow}$ ) de éste pesticida es relativamente alto, con un valor de  $\log K_{ow} = 6.5$ , por lo que tiene una alta lipofilia ( $\log K_{ow} > 6$ ) [130].

Por lo tanto, la concentración de permetrina en el lodo se espera que sea alta. La permetrina podría acumularse en los lodos de las EDARs [129]. En general, los tratamientos biológicos en el caso de la permetrina son capaces de lograr porcentajes de eliminación que van del 60% al 99% en el proceso de lodo activado convencional [131].

#### 10.4 Tratamiento para la eliminación de Organofosforados (Diazinon, Clorpirifos, Malation y Dimetoato)

El diazinon es una sustancia muy tóxica para los organismos acuáticos, aunque no se ha demostrado que resulte carcinogénico para los humanos.

El clorpirifos se clasifica según la IARC en el grupo E que incluye compuestos con evidencias de no carcinogenicidad en humanos, aunque se trata de una sustancia muy tóxica para los organismos acuáticos. Esta sustancia puede ser peligrosa para el medio ambiente. Se debe prestar especial atención a las aves y las abejas. La bioacumulación de este producto químico puede ocurrir a lo largo de la cadena alimentaria, por ejemplo, en peces y algas. La larga vida media en el suelo (de 65 a 365 días) y una gran solubilidad en agua (80,9 mg/l) de éstos pesticidas facilitan la acumulación y la difusión en el medio ambiente, lo que da lugar a una contaminación generalizada en el agua y el suelo [132], [133]. Existe una evidencia limitada en humanos de la carcinogenicidad del malation. Se han observado asociaciones positivas de este pesticida con el linfoma no Hodgkin y el cáncer de próstata. Existe suficiente evidencia en animales experimentales para la carcinogenicidad del malation, por lo que probablemente es cancerígeno para los humanos (Grupo 2A). Se trata de una sustancia muy tóxica para los organismos acuáticos. La sustancia puede causar efectos a largo plazo en el medio ambiente acuático y puede ser peligrosa para el medio ambiente. Se debe prestar especial atención a las abejas.

Según la EPA el dimetoato está clasificado en el grupo C como posible carcinógeno humano. La sustancia es tóxica para los organismos acuáticos. Esta sustancia puede ser peligrosa para el medio ambiente. Se debe prestar especial atención a las abejas y las aves.

Tabla 5. Eficiencias de eliminación para los pesticidas Diazinon, Clorpirifos, Malation y Dimetoato en función de los diferentes tratamientos aplicados, tanto métodos convencionales como tratamientos alternativos. <sup>1,2</sup> corresponden a las concentraciones mínimas y máximas respectivamente, \*valores de concentración de las aguas residuales después del tratamiento secundario. Plta pil.: planta piloto. Trat.: tratamiento.

Características de la EDAR			Datos de interés	Eficiencia EDAR		Ref.Nº
Hab.eq	Capacidad (m <sup>3</sup> /d)	Tratamiento		Cc afluente	%R	
<b>Diazinon</b>						
Plta piloto		EDAR convencional: lodo activado+ Trat.terciario: Fotocatálisis heterogénea TiO <sub>2</sub>	1g/l TiO <sub>2</sub> <i>t<sub>reacción</sub></i> :220min, pH: 7	10 mg/l	99	[28]
Plta piloto		HRAP (sistema de lagunaje de alta carga)	TRH: 4-8d		62	[115]
180.000		EDAR convencional: lodo activado		0,032 µg/l	13	[94]
156.000	24.300	EDAR convencional: lodo activado		268 ng/l	3,4	[96]
200.000		EDAR convencional: lodo activado+ Trat.terciario:coagulación/floculación, cloración, microfiltración	TR:30 h	133 ng/l	<0	[3]
Plta piloto		Radiación UV-254nm	pH:5, <i>t<sub>reacción</sub></i> :30min pH:9, <i>t<sub>reacción</sub></i> :30min	10 mg/l	57,8 44,8	[121]
Plta piloto		Radación UV-254nm/ZnO	pH:7,5, <i>t<sub>reacción</sub></i> :30min pH: 9, <i>t<sub>reacción</sub></i> :30min	10 mg/l	93,3 83,7	
Plta piloto		VUV	H <sub>2</sub> O desionizada H <sub>2</sub> O natural TRH:200s, pH:7,5	10 mg/l	97,7 87,9	
200.000		EDAR convencional: lodo activado+ Trat.terciario: coagulación/floculación, cloración, microfiltración	TRH: 30h	133 ng/l	<0	
<b>Clorpirifos</b>						
46.700	13.500	EDAR convencional: lodo activado + Trat.terciario: PhtBio: fotobiotratamiento- microalgas		101,3* ng/l	100	[122]
46.700	13.500	EDAR convencional: lodo activado+ Trat.terciario MBT: tratamiento multibarrera		101,3* ng/l	100	
77.000		EDAR convencional: lodo activado	SRT: 21 d	0,08 µg/l	50	[97]
24.000		Tratamiento secundario avanzado (MBR)	SRT: 17d	80 µg/l	<70	
<b>Malation</b>						
Plta piloto		EDAR convencional: lodo activado+ Trat.terciario: Fotocatálisis heterogénea TiO <sub>2</sub>	1g/l TiO <sub>2</sub> , pH: 7 <i>t<sub>reacción</sub></i> : 250 min,	10 mg/l	94	[28]
Plta piloto	3.783	Foto-Fenton (Fe <sup>+2</sup> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =1:40 y Malation: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 1:100)	<i>t<sub>reacción</sub></i> : 75 min, pH: 3	10 mg/l	99,2	[123]
Plta piloto	3.783	EDAR convencional: lodo activado+ trat.terciario: NF + Foto-Fenton (Fe <sup>+2</sup> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :1:40 y Malation: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1:100)	<i>t<sub>reacción</sub></i> : 75 min pH: 3	10 mg/l	99	

200.000		EDAR convencional: lodo activado+ Trat.terciario: coagulación/floculación, cloración, microfiltración	TR:30 h	<0	[3]
Plta piloto		Catálisis heterogénea TiO <sub>2</sub> P25 con Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (aceptor electrones) e irradiación natural	200 mg/l TiO <sub>2</sub> 250 mg Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <i>t<sub>reacción</sub></i> : 75 min	0,3 mg/l 100	[124]
Plta piloto		Foto-Fenton	pH: 2,8 20 mg/l Fe <sup>+2</sup>	1065 µg/l 83,3	[125]
Plta piloto		Foto-Fenton/ Reactor de biomasa inmovilizada (IBR) aerobio	pH: 2,8 20 mg/l Fe <sup>+2</sup>	1065 µg/l 100	
<b>Dimetoato</b>					
525.000	84.600	EDAR convencional: lodo activado		621 ng/l	16,3 [96]
Plta piloto		Catálisis heterogénea TiO <sub>2</sub> P25 con Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (aceptor electrones) e irradiación natural	200 mg/l TiO <sub>2</sub> 250 mg Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <i>t<sub>reacción</sub></i> : 250 min	0,3 mg/l 100	[124]
Plta piloto		Sistema de oxidación biológica	pH: 6,5-7,5 0,5-2mg O <sub>2</sub> /l	1200 <sup>1</sup> - 1980 <sup>2</sup> µg/l	<30 [116]
Plta piloto		Sistema de oxidación biológica+ Foto-Fenton solar	140mg/l Fe <sup>+2</sup> y 18mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <i>pH</i> : 2,6-2,9	1459* µg/l	95,6
Plta piloto		Foto-Fenton	pH: 2,8 20 mg/l Fe <sup>+2</sup>	695 µg/l 89,2	[125]
Plta piloto		Foto-Fenton/ Reactor de biomasa inmovilizada (IBR) aerobio	pH: 2,8 20 mg/l Fe <sup>+2</sup>	695 µg/l 96,4	

Observando los resultados vemos que la eliminación del diazinon en EDARs convencionales es nula [3], [94], [96]. Mediante un tratamiento biológico alternativo de sistema de lagunaje de alta carga no elimina de forma efectiva el diazinon [115].

Con métodos de oxidación avanzada se observan eficacias elevadas. En el caso de la radiación UV observamos como la tasa de degradación del diazinon disminuye con el aumento del pH de la disolución, indicando pues, que la degradación de éste disminuyó a medida que el pH aumenta en este proceso. Se sabe que el radical HO\* no se genera en el proceso de radiación UV [83].



El valor de pKa del diazinón es 2,4 lo que significa que la forma aniónica carboxílica era la forma predominante en el agua. Cuanto más se acercaba el pH de la solución a pKa, mayor es la fracción molecular de diazinón no disociado en la muestra de agua.

La forma ácida del diazinón era más reactiva y su potencial de degradación era mayor; así, la degradación del diazinón aumentó a medida que el pH disminuyó [134], [135] debido a un aumento en el rendimiento cuántico [134]. La irradiación del pesticida con el catalizador ZnO con UV resultó en la generación de HO<sup>-</sup> como la principal oxidación agente como:



Las moléculas de diazinón se degradan principalmente por oxidación con HO<sup>-</sup>, aunque algo de diazinón podría haber sido degradado por la oxidación directa con fotones UV.



En el proceso de radiación UV, el diazinón absorbe los fotones y la energía liberada e impulsa el proceso de degradación inducido por la luz. Este pesticida absorbe la luz a la longitud de onda mayor de 290 nm mientras que la lámpara de radiación utilizada en dicho estudio emitió UV a la longitud de onda máxima de 254 nm, por debajo de la longitud de onda de máxima absorción del diazinón. Por lo tanto, la fotólisis directa que utiliza la radiación UV no es un proceso eficiente para la oxidación del diazinón.

En comparación, el proceso UV-254 nm/ZnO genera HO\* que atacan de forma no selectiva a las moléculas del diazinón dando lugar a mayores porcentajes de degradación del diazinón en el proceso UV/ZnO que en el proceso UV. El rendimiento de eliminación del tratamiento con UV-254nm/ZnO fué del 93,3% [121]. Las moléculas de diazinón están cargadas negativamente a un pH > 2.6 y la superficie del ZnO está cargada positivamente a un pH < 9, por lo que una mayor cantidad de diazinón fue adsorbida en el ZnO cuando el pH de la disolución aumentó de 5 a 7,5 (por debajo de pH 9, a la que la carga en la superficie del ZnO es cero), mejorando la eficacia fotocatalítica. El Zn(OH)<sub>2</sub> puede formarse en la superficie del fotocatalizador a un pH alcalino, lo que lo hace no reactivo e inhibe la formación de los radicales OH\* [136].

Además, la energía del fotón del VUV (6,71 eV) es mayor que la del UV (4,89 eV) [137], [138], y dio lugar a una mayor degradación del diazinón con valores del 90% aproximadamente mediante la fotólisis directa en el proceso de VUV. Los aniones, dependiendo de su tipo, pueden interferir en el proceso VUV. Algunos de ellos absorbieron la radiación UV a longitudes de onda de 185 nm, inhibiendo la homólisis y el proceso fotoquímico de las moléculas de agua, limitando la generación de HO\*.

La disminución significativa en la tasa de degradación del diazinón se debe a la presencia de  $PO_4^{-3}$  y  $CO_3^{-2}$ . Aunque los radicales aniónicos se forman por la reacción de estos aniones con  $HO^\cdot$ , tienen menor potencial de oxidación que el  $HO^\cdot$  y por lo tanto su reacción con las moléculas de diazinón es menos eficiente. El  $NO_3^-$  absorbe la radiación VUV y por lo tanto inhibe la homólisis y la ionización fotoquímica de las moléculas de agua, limitando la generación de  $HO^\cdot$ . Por lo tanto, la reducción de la degradación del diazinón en presencia de  $NO_3^-$  reconfirma fuertemente la generación de  $HO^\cdot$  como la principal especie oxidante de trabajo. Aunque los componentes del agua potable disminuyeron la degradación del diazinón en menos de un 10%, el VUV todavía alcanzó un alto grado de degradación en el agua potable en una reacción muy corta tiempo [121], lo que sugiere que el proceso VUV es un sistema eficiente para oxidación y eliminación de los pesticidas organofosforados en una verdadera fuente de agua contaminada. Los tiempos de retención cortos, el pequeño tamaño, el bajo consumo de energía, y un mínimo de operación y mantenimiento hacen que el VUV sea un proceso rentable y eficiente. La degradación del proceso de los VUV no se vio considerablemente afectada por diferentes valores de pH de (5, 7,5 y 9), lo que indica que no era necesario modificar el pH del agua tratada, por lo que disminuye el coste del tratamiento. Como conclusión, el proceso VUV es muy eficiente, es un proceso viable para la completa mineralización de los pesticidas organofosforados y es una tecnología apropiada para aplicaciones a escala real.

El clorpirifos se degrada aproximadamente un 50% en EDARs convencionales [97].

Los tratamientos biológicos para la eliminación de residuos de clorpirifos en aguas residuales muestran eficacias elevadas, por lo que son tratamientos adecuados sin necesidad de aplicar tratamientos avanzados de oxidación [122].

El malatión y el dimetoato se consideran pesticidas de baja eliminación en EDARs convencionales [1], [96], y además fue detectado solamente en las muestras de efluentes ya que las concentraciones en el efluente son superiores al influente. Las posibles explicaciones para estas tasas de eliminación pobres o negativas pueden darse debido a problemas relacionados con el muestreo, conservación de la muestra, sesgos del método, deposición atmosférica, eventos de lluvia... Además, puede existir la desconjugación de metabolitos y productos de transformación de los pesticidas, hidrólisis y desorción de partículas durante el tratamiento de las aguas residuales. Los tratamientos de oxidación avanzada muestran eficacias de eliminación muy elevadas para la degradación casi completa de residuos de éstos pesticidas en aguas residuales.

Las pérdidas de pesticidas durante el muestreo (y almacenamiento) integrado del agua puede producirse principalmente como resultado de procesos de hidrólisis, biodegradación, fotólisis y evaporación. Para evitar o minimizar estas pérdidas se proponen diversas medidas como adición química de cloroformo, HgCl<sub>2</sub>, refrigeración, y acidificación, así como el almacenamiento de las muestras después de la extracción en fase sólida (SPE) en el cartucho o disco o en el extracto orgánico resultante [140].

### 10.5 Tratamientos para la eliminación Cloroacetamida (Alacloro)

Es un pesticida tóxico para los organismos acuáticos, así como disruptor endocrino. Pesticida detectado con frecuencia en agua no tratada, potable, tratadas y de lluvia en concentraciones que oscilan entre 1 a 270 µg/l [96].

*Tabla 6. Eficiencias de eliminación para el pesticida Alacloro en función de los diferentes tratamientos aplicados, tanto métodos convencionales como tratamientos avanzados. <sup>1,2</sup> corresponden a las concentraciones mínimas y máximas respectivamente, \*valores de concentración de las aguas residuales después del tratamiento secundario. Plta pil.: planta piloto. Trat.: tratamiento*

Características de la EDAR			Datos de interés	Eficiencia EDAR		Ref.Nº
Hab.eq	Capacidad (m <sup>3</sup> /d)	Tratamiento		Cc afluyente	%R	
Plta piloto	28,8	VUV7UV	H <sub>2</sub> O filtrada con arena Q: 1,2m <sup>3</sup> /h	10 µg/l	79,1	[117]
Plta piloto	28,8	VUV7UV	H <sub>2</sub> O desionizada Q: 1,2m <sup>3</sup> /h	10 µg/l	96,6	
Plta piloto		Sistema de oxidación biológica	pH: 6,5-7,5 0,5-2mg O <sub>2</sub> /l	8.741 <sup>1</sup> - 12.328 <sup>2</sup> µg/l	41,5	[116]
Plta piloto		Sistema de oxidación biológica+ Foto-Fenton solar	140 mg/l Fe <sup>+2</sup> 18 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pH: 2,6-2,9	7.209* µg/l	99,6	
200.000		EDAR convencional: lodo activado+ Trat.terciario:coagulación/floculación, cloración, microfiltración	TRH: 30h	2,59 ng/l	100	[3]

El alacloro se elimina eficientemente de la fase acuosa con una elevada eficiencia mediante tratamiento biológico y un tratamiento terciario clásico formado por los elementos: sistema de coagulación-floculación, una microfiltración y una desinfección mediante cloración [3].

El IBR como tratamiento biológico alternativo causó una reducción del 41,5 % de su concentración inicial, posiblemente asociado con la adsorción en la biopelícula [116].

La radiación ultravioleta a vacío tiene una elevada eficacia de eliminación (96,6%) [117] cuando el agua está desionizada. El tratamiento de Foto-Fenton solar dió un rendimiento de eliminación del 99,6% [116].

## 10.6 Tratamientos para la eliminación de Neonicotinoides (Tiacloprid, Imidacloprid y Acetamiprid)

El tiacloprid es un pesticida que tiene una toxicidad en peces. El imidacloprid está clasificado dentro del grupo E, con evidencia de no carcinogenicidad en humanos. A nivel medio ambiental, esta sustancia puede ser peligrosa para el medio ambiente. Además, debe prestar especial atención a las aves, crustáceos, peces y abejas.

El pesticida acetamiprid se trata de una sustancia nociva para los organismos acuáticos, puede provocar a largo plazo efectos negativos en el ambiente acuático. Su metabolito es medianamente tóxico para peces, dáfidos y lombrices de tierra.

Tabla 7. Eficiencias de eliminación para los pesticidas Tiacloprid, Imidacloprid y Acetamiprid en función de los diferentes tratamientos aplicados, tanto métodos convencionales como tratamientos alternativos. Plta pil.: planta piloto. Trat.: tratamiento

Características de la EDAR		Tratamiento	Datos de interés	Eficiencia EDAR		Ref.Nº
Hab.eq	Capacidad (m <sup>3</sup> /d)			Cc	%R	
<b>Tiacloprid</b>						
Plta piloto		Foto-Fenton	20 mg/l Fe <sup>+2</sup> , pH: 2,8	563 µg/l	69,8	[125]
Plta piloto		Foto-Fenton/ Reactor de biomasa inmovilizada (IBR) aerobio	pH: 2,8 20 mg/l Fe <sup>+2</sup>	563 µg/l	84,2	
18.900		EDAR convencional: lodos activados. Condiciones aerobias: >2,5 mg O <sub>2</sub> /l	Baja T, pH:7,5 TRH: 48h, SRT:20-22d	2 µg/l	<40	[101]
Plta piloto		Fotólisis persulfato de sodio (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) Condiciones naturales luz solar	300mg Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 5000 KJ/m <sup>2</sup>	0,785 mg/l	100	[109]
Plta piloto		Humedal construido con flujo vertical de aguas residuales	Qh: 0,01m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /d	500 µg/l	96	[110]
<b>Imidacloprid</b>						
Plta piloto		Foto-fenton	20 mg/l Fe <sup>+2</sup> , pH: 2,8	695 µg/l	89,2	[125]
Plta piloto		Foto-Fenton/ Reactor de biomasa inmovilizada (IBR) aerobio	20 mg/l Fe <sup>+2</sup> , pH: 2,8	695 µg/l	96,4	
		EDAR convencional: lodos activados +Trat.terciario: desinfección (cloración)	2,5 mg/L Cl <sub>2</sub> TRC: 21d	54,7 ng/l	11,2	[102]
<b>Acetamiprid</b>						
Plta piloto		Reactor fotoquímico SBS TiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	300 mg/l TiO <sub>2</sub> 300 mg Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 7000 KJ/m <sup>2</sup>		~ 60	[111]
Plta piloto		Fotólisis con persulfato (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) Condiciones naturales luz solar	300mg/ lNa <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 5000 KJ/m <sup>2</sup>	1,056 mg/l	99,1	[109]
		EDAR convencional: lodos activados +Trat.terciario: desinfección (cloración)	2,5 mg/L Cl <sub>2</sub> TRC: 21d	3,7 ng/l	54,1	[102]

Los valores del efluente mediante el tratamiento de EDAR convencional indican que no hay eliminación perceptible mediante procesos que incluyen la degradación microbiana, hidrólisis y oxidación en la cuenca de aireación [101], [102].

Los resultados obtenidos para la degradación del tiacloprid mediante fotólisis con persulfato de sodio confirman que es un método efectivo y de bajo costo, con una degradación completa del tiacloprid [109]. La tecnología de los humedales artificiales también es un método altamente efectivo para eliminar pesticidas, con un 96% de eliminación [110].

Para cumplir con los criterios de eliminación de microbios, la instalación de aguas residuales para la eliminación del imidacloprid examinada utiliza la cloración con una dosis de cloro de 2,5 mg/L. Aunque el cloro tiene el potencial de oxidar los compuestos orgánicos, no hay cambios en las concentraciones de neonicotinoides durante este proceso de tratamiento de desinfección. El sistema combinado Foto-Fenton seguido de un reactor de biomasa inmovilizada (IBR) aerobio muestra un rendimiento de eliminación elevado (96,4%) [125].

El acetamiprid mostró una menor persistencia en la tasa de degradación en procesos de fotólisis y fotocatalisis ( $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) [111] que otros insecticidas neonicotinoides como el imidacloprid debido a la presencia de un grupo funcional de nitroguanidina, mientras que el acetamiprid, que contiene un grupo cianoimina, fue más estable a la degradación.

## 10.7 Tratamientos para la eliminación de N, N-dialquilamida (DEET)

Este pesticida no parece que se acumule en la cadena trófica, pero causa cierto grado de toxicidad en peces de agua dulce como la trucha arcoíris y la tilapia. De hecho, se puede acumular en los cursos de agua de forma significativa.

Tabla 8. Eficiencias de eliminación para el pesticida DEET en función de los diferentes tratamientos aplicados, tanto métodos convencionales como tratamientos avanzados. \*valores de concentración de las aguas residuales después del tratamiento secundario. Pretrat.: Pretratamiento. Trat.: tratamiento.

Características de la EDAR			Datos de interés	Eficiencia EDAR		Ref.Nº
Hab.eq	Capacidad (m <sup>3</sup> /d)	Tratamiento		Cc afluente µg/l	%R	
270.000	36.000	EDAR convencional: lodos activados(aerobio) + Trat.terciario:coagulación/floculación/decantación; filtración + UV-254 nm	1,1 kg/m <sup>3</sup> polielectrolito <i>t<sub>contacto</sub></i> : 18s	0,15* µg/l	<5	[99]
270.000	36.000	EDAR convencional: lodos activados(aerobio)+ Trat.terciario:coagulación/floculación/decantación; filtración + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	1,1 kg/m <sup>3</sup> polielectrolito 0,5 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <i>t<sub>contacto</sub></i> : 18s	0,15* µg/l	<60	
270.000	36.000	EDAR convencional: lodos activados(aerobio) + Trat.terciario:coagulación/floculación/decantación; filtración + PMS/UV  Pretrat.+Clarificador primario+ trat.biológico+ clarificador secundario+ torre de nitrificación mejorada+ terciario(filtro de disco)  Pretrat+EBPR (compartimento anaerobio) + Trat.biológico+clarificador secundario+torre de nitrificación mejorada+terciario(filtro de disco)	1,1 kg/m <sup>3</sup> polielectrolito 0,5 mM PMS <i>t<sub>contacto</sub></i> : 18s	0,15* µg/l  3,2 µg/l	30  87,5	[103]
1.500.000	550.000	Tratamiento primario (enrejados)+Trat.biológico secundario (A <sup>2</sup> /O)	TRH: 12 h SRT>10 d	900 ng/l	69	[95]
814.000	400.000	Tratamiento primario (enrejados)+Trat.biológico secundario anaeróbico/anóxico/óxico (A <sup>2</sup> /O) + UF/O <sub>3</sub>	HRT: 11h SRT: 12-15d	900 ng/l	50-80	
2.400.000	1.0000.0000	Tratamiento primario (enrejados)+Trat.biológico secundario (A/O) + SF	HRT: 11h SRT: 20d	900 ng/l	0-50	
2.415.000	600.000	Tratamiento primario (enrejados)+Trat.biológico secundario (A <sup>2</sup> /O) + (MF/RO)	TRH: 10,67h SRT: 15d	900 ng/l	>90	

Las eficiencias de eliminación en EDARs convencionales de éste pesticida dan valores elevados [95], [103]. Las eficiencias de eliminación de DEET mediante O<sub>3</sub> no alcanzaba eficacias elevadas. El grupo amida, que no es reactivo con el O<sub>3</sub>, podría ser la razón de la modesta eliminación de DEET [141]. El tratamiento UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es más eficiente que PMS/UV, comparando la relación coste: eficiencia (€ / m<sup>3</sup>). Incluso los tratamientos con UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> son más eficientes que los UV solos. Por lo tanto, la adición de 0.5 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> compensa el aumento del tiempo de contacto UV y, por lo tanto, el aumento del consumo eléctrico, que debería ser necesario aumentar la eliminación de los pesticidas solo con tratamientos con UV-C.

### 10.8 Tratamiento para la eliminación del Imadazol (Imazalil)

Pesticida cancerígeno para los humanos y muy tóxico para los organismos acuáticos.

*Tabla 9. Eficiencias de eliminación para el pesticida Imazalil en función de los diferentes tratamientos aplicados, tanto métodos convencionales como tratamientos alternativos. \*valores de concentración de las aguas residuales después del tratamiento secundario, Trat.: tratamiento*

Características de la EDAR			Datos de interés	Eficiencia EDAR		Ref.Nº
Hab.eq	Capacidad (m <sup>3</sup> /d)	Tratamiento		Cc afluente	%R	
45.400 Plta	80.300	EDAR convencional: lodo activado Foto--Fenton solar (16 CPC) a pH:3 +	0,15mM Fe <sup>+3</sup> , 27 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2121 ng/l 500 mg/l	46,2 100	[96] [112]
piloto		Trat. biológico (pH:7)	4 h (verano)			
Plta piloto		Ferrato (VI) (Fe(VI) FeO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ) activado con ácido	Fe(VI): 10mg/l, pH: 8,3-8,6 [HCl]/[Fe(VI)]: 1,5mol/mol	0,37* ng/l	88,2	[142]

Los procesos convencionales de lodo activado degradan menos de la mitad de los residuos de imazalil presentes en las aguas residuales [96]. Los resultados muestran la aplicabilidad del Fe activado por ácido (VI) en aguas residuales reales para mejorar la oxidación del pesticida a pH ambientalmente alcalino suave (~ 8.0), con un rendimiento de eliminación de 88,2% [142]. La toxicidad del agua disminuyó notablemente utilizando Foto-Fenton, [112] y aún más después del proceso acoplado Foto-Fenton junto con el biotratamiento, en el que los microorganismos utilizan los productos finales de oxidación del tratamiento como fuente de energía y de carbono. En experimentos donde se degradó el imizalil, el pH disminuyó a un rango de 2,2-2,4. Esta disminución puede estar asociada con la producción de ácidos orgánicos (ácidos carboxílicos, incluidos los ácidos fórmico, acético y oxálico) como subproductos [112], [143].

## 10.9 Tratamiento para la eliminación de ureas (Isoproturon y Diuron)

El isoproturon es altamente tóxico para moluscos y otros organismos acuáticos, ligeramente tóxico para aves y no es tóxico para abejas y el diuron muy tóxico para organismos acuáticos.

Tabla 10. Eficiencias de eliminación para los pesticidas Isoproturon y Diuron en función de los diferentes tratamientos aplicados, tanto métodos convencionales como tratamientos alternativos. <sup>1,2</sup> corresponden a las concentraciones mínimas y máximas respectivamente, \*valores de concentración de las aguas residuales después del tratamiento secundario. Plta pil.: planta piloto

Características de la EDAR			Datos de interés	Eficiencia EDAR		Ref.Nº
Hab.eq	Capacidad (m <sup>3</sup> /d)	Tratamiento		Cc	%R afluente	
<b>Isoproturon</b>						
77.000	-----	EDAR convencional: lodos activados	SRT: 21 d	0,02 µg/l	0	[97]
62.300	12.500	EDAR convencional: lodos activados+ Trat. terciario: fotocatalisis solar heterogénea con TiO <sub>2</sub>	20mg/l TiO <sub>2</sub> <i>t<sub>trat</sub></i> : 475 min, pH: 6	37 <sup>1</sup> - 172 <sup>2</sup> ng/l	98	[108]
62.300	12.500	EDAR convencional: lodos activados+ Trat terciario: foto-Fenton solar	5mg/l Fe <sup>+2</sup> , 54 mg/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <i>t<sub>trat</sub></i> : 20 min, pH: 2,8	37 <sup>1</sup> - 172 <sup>2</sup> ng/l	98	
62.300	12.500	EDAR convencional: lodos activados+ Trat. terciario: ozonización	9,5mg/l O <sub>3</sub> <i>t<sub>trat</sub></i> : 60 min, pH: 8	37 <sup>1</sup> - 172 <sup>2</sup> ng/l	98	
220.000	95.000	EDAR convencional: lodos activados		62 ng/l	27	[98]
220.000	95.000	EDAR convencional: lodos activados+ Trat.terciario: O <sub>3</sub> -SF (filtración arena)	0,6 gO <sub>3</sub> /gDOC	62 ng/l	68	
220.000	95.000	EDAR convencional: lodos activados+ Trat.terciario PAC-UF	12 mgPAC/l	62 ng/l	75	
Plta piloto		Sistema de oxidación biológica	0,5-2mg O <sub>2</sub> /l pH:6,5-7,5	15577 <sup>1</sup> µg/l	23,8	[116]
Plta piloto		Sistema de oxidación biológica+ Foto-Fenton solar	140 mg/l Fe <sup>+2</sup> , 18 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <i>pH</i> :2,6-2,9	15577 <sup>1</sup> µg/l	99,9	
Plta piloto		EDAR convencional: lodo activado + UV-254/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3 ng/l	32	[100]
Plta piloto		EDAR convencional: lodo activado + UV-254/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+3</sup>	30 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2 mg/Fe <sup>+3</sup>	3 ng/l	32	
<b>Diuron</b>						
		EDAR convencional: lodos activados+ Trat.terciario: UV-254nm	<i>t<sub>contacto</sub></i> :10min pH ~neutro	57* ng/l	100	[107]
		EDAR convencional: lodos activados+ Trat.terciario: Fe <sup>+2,+3</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5 mg/lmFe <sup>+2</sup> ,50 mg/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <i>t<sub>contacto</sub></i> : 30min,pH~neutro	57* ng/l	53	
		EDAR convencional: lodos activados+ Trat.terciario: Foto-Fenton: Fe <sup>+2,+3</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	5 mg/l Fe <sup>+2</sup> , 10 mg/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <i>t<sub>contacto</sub></i> :10min pH~neutro	57* ng/l	100	

200.000		EDAR convencional: lodos activados+ trat.terciario: coagulación/floculación, Cl <sub>2</sub> , microfiltración	TRH: 30h	93 ng/l	<0	[3]
77.000		EDAR convencional: lodos activados	SRT: 21 d	3 µg/l	18	[97]
525.000	84.6000	EDAR convenciona:lodo activado		2526 ng/l	5,3	[96]
62.300	12.500	EDAR convencional: lodos activados+ Trat. terciario:fotólisis solar heterogénea	20mg/l TiO <sub>2</sub> <i>t<sub>trat</sub></i> : 475 min, pH: 6	35 <sup>1</sup> - 843 <sup>2</sup> ng/l	98	[108]
62.300	12.500	EDAR convencional: lodos activados+ Trat terciario: foto-Fenton solar	5mg/l Fe <sup>2+</sup> , 54 mg/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <i>t<sub>trat</sub></i> : 20 min, pH: 2,8	35 <sup>1</sup> - 843 <sup>2</sup> ng/l	98	
62.300	12.500	EDAR convencional: lodos activados+ Trat. terciario: ozonización	9,5mg/l O <sub>3</sub> <i>t<sub>trat</sub></i> : 60 min, pH: 8	35 <sup>1</sup> - 843 <sup>2</sup> ng/l	98	
900.000	240.000	EDAR convencional: lodos activados+ Trat.terciario: µGAC	10 g µGAC/m <sup>3</sup> carbón activado microgranulado		100	[120]
	330.000	EDAR convencional: lodos activados		140 ng/l	6	[104]
	330.000	EDAR convencional: lodos activados+ Trat.terciario: coagulación/floculación+ filtración (MF)+UV		140 ng/l	9	
	330.000	EDAR convencional: lodos activados+ Trat.terciario: MBR+UF sin PAC		140 ng/l	13	
	330.000	EDAR convencional: lodos activados+ Trat.terciario: MBR con PAC	25 mg/l PAC	140 ng/l	93	
	330.000	EDAR convencional: lodos activados+ Trat.terciario: coagulación/floculación+ filtración (NF)+O <sub>3</sub> -UV	9 mg O <sub>3</sub> /l 400 J/m <sup>2</sup>	140 ng/l	89	
220.000	95.000	EDAR convencional: lodos activados		69 ng/l	10	[98]
220.000	95.000	EDAR convencional: lodos activados+ Trat.terciario: O <sub>3</sub> -SF (filtración arena)	0,6 gO <sub>3</sub> /gDOC	69 ng/l	73	
220.000	95.000	EDAR convencional: lodos activados+ Trat.terciario: PAC-UF	12 mgPAC/l	69 ng/l	>82	

El rendimiento de eliminación para el isotroturon y diuron en EDARs convencionales presentan valores por debajo del 30% [1], [97], [98], [104], [96]. El diuron, por ejemplo, presenta tasas de eliminación muy bajas en EDAR convencional. Esto puede estar relacionado con su lipofilia relativamente baja (log Kow 2.7).

Un estudio indica que el isotroturon se degrada completamente mediante la combinación de un sistema de oxidación biológica y Foto-Fenton solar (99,9% de eficacia) [116].

La eficacia de eliminación en el tratamiento de fotólisis directa mediante radiación UV para la eliminación del pesticida diuron indica una alta degradabilidad de los pesticidas mediante ésta técnica [107].

La adición de PAC en el sistema MBR mejoró significativamente la eliminación del diuron. Esto puede explicarse a través de los valores de  $\log D = 2.7$ , que definen su adsorción potencial en la superficie activa ( $\log D > 1$ ). El uso de PAC en sistemas biológicos conduce a una biodegradación más eficiente debido a la retención de compuestos solubles en la capa activada [144], [145].

### 10.10 Tratamientos para la eliminación de herbicidas clorofenoxi (2,4D y Mecoprop)

El 2,4-D está incluido en la lista del Fondo Mundial para la Naturaleza (WWF) de pesticidas reportados como disruptores endocrinos y/o con efectos reproductivos. Su metabolito 2,4-diclorofenol es muy tóxico para mamíferos, altamente tóxico para lombrices de tierra, medianamente tóxico para la trucha arco iris y los dáfnidos.

Hay evidencia limitada de la carcinogenicidad de los herbicidas clorofenoxi, incluyendo mecoprop, que se encuentra incluido en el grupo 2 B, ya que el agente es posiblemente cancerígeno para los humanos. No existen datos para evaluar la carcinogenicidad de los herbicidas clorofenoxi en animales. Además, es nociva para los organismos acuáticos.

Tabla 11. Eficiencias de eliminación para los pesticidas 2, 4D y el Mecoprop en función de los diferentes tratamientos aplicados, tanto métodos convencionales como tratamientos alternativos. \*valores de concentración de las aguas residuales después del tratamiento secundario. Plta pil.: planta piloto. Trat.: tratamiento

Características de la EDAR		Tratamiento	Datos de interés	Eficiencia EDAR		Ref.Nº
Hab.eq	Capacidad (m <sup>3</sup> /d)			Cc	%R	
<b>Mecoprop</b>						
Plta piloto		EDAR convencional: lodos activados+	$t_{contacto}$ : 10min	34* ng/l	82	[107]
		Trat.terciario: UV-254nm	pH ~neutro			
Plta piloto		EDAR convencional: lodos activados+	50 mg/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34* ng/l	100	
		Trat.terciario: UV-254nm + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$t_{contacto}$ : 10min,			
			pH~neutro			
Plta piloto		EDAR convencional: lodos activados+	5 mg/lmFe <sup>+2</sup> , 50 mg/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34* ng/l	34	
		Trat.terciario: Fe <sup>+2,+3</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$t_{contacto}$ : 30min			
			pH ~neutro			
Plta piloto		EDAR convencional: lodos activados+	5 mg/l Fe <sup>+2</sup> , 25 mg/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34* ng/l	100	
		Trat.terciario: Foto-Fenton (Fe <sup>+2,+3</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV)	$t_{contacto}$ : 10min			
			pH ~neutro			
200.000		EDAR convencional: lodos activados+	TRH: 30h	106 ng/l	83,7	[3]
		Trat.terciario: coagulación/floculación,				
		cloración, microfiltración				
154.000	23.700	EDAR convencional: lodos activados+ humedal	TRH: 720h	7,8* µg/l	85	[114]
		construido de flujo superficial (SFCW) en	(lodo activado)			
		condiciones aerobias	TRH: 1 mes (humedal)			

900.000	240.000	EDAR convencional: lodos activados+ trat.terciario: $\mu$ GAC, carbón activado microgranulado	10 g $\mu$ GAC/m <sup>3</sup>	37 ng/l	55	[120]
220.000	95.000	EDAR convencional: lodos activados		386 ng/l	29	[98]
220.000	95.000	EDAR convencional: lodos activados+ trat.terciario: O <sub>3</sub> -SF (filtración arena)	0,6 gO <sub>3</sub> /gDOC	386 ng/l	60	
220.000	95.000	EDAR convencional: lodos activados+ trat.terciario: PAC-UF	12 mgPAC/l	386 ng/l	48	
180.000		EDAR convencional: lodos activados		0,17 $\mu$ g/l	0	[94]
Plta piloto		EDAR convencional: lodos activados		102 ng/l	0	[100]
Plta piloto		EDAR convencional: lodos activados+ trat.terciario: UV-254/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	102 ng/l	99	
Plta piloto		EDAR convencional: lodos activados+ trat.terciario: UV-254/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+3</sup>	20 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2 mg/Fe <sup>+3</sup>	102 ng/l	93	
<b>2,4 D</b>						
200.000		EDAR convencional: lodos activados+ trat.terciario: coagulación/floculación, cloración, microfiltración	TRH: 30h		51,5	[3]
Plta piloto		HRAP (sistema de lagunaje de alta carga)	TRH: 4-8d		32	[115]

Como conclusión, podemos observar como los herbicidas clorofeoxi no son degradados mediante métodos convencionales en EDAR [1], [94], [98], [100]. El humedal artificial de flujo superficial presenta una eficacia de eliminación del mecoprop del 85%, [114], por lo que este tratamiento biológico avanzado es bueno para degradar casi totalmente este pesticida. El tratamiento terciario basado en coagulación/floculación, cloración y microfiltración presenta buen rendimiento de eliminación, con un valor de 83,7% [3].

Los métodos de oxidación avanzada proporcionan mejores rendimientos de eliminación [100], [107]. El mecoprop tienen una baja reactividad con el ozono mostró un promedio moderado de eliminación alrededor del 60%, [98] principalmente debido a la reacción con el fuerte y no selectivo oxidante radical hidroxilo OH<sup>-</sup> originado por la reacción del ozono con la matriz de aguas residuales orgánicas [148], [149].

El tratamiento UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presenta una degradación completa del mecoprop [100], [107]. Además, una eficiencia de eliminación con una dosis más alta de PAC (60 mg/l) fue probado durante una campaña, lo que llevó a más del 90% la eliminación de sustancias con baja afinidad a la PAC [146]. Para el tratamiento 2, 4D, el tratamiento terciario basado en coagulación/floculación, cloración y microfiltración presenta un rendimiento de eliminación del 51,5 % [3].

## 10.11 Tratamientos para la eliminación de pesticidas con grupo químico conazol (Tebuconazol y Propiconazol)

Según la EPA, el tebuconazole se trata de un pesticida que es posible carcinógeno humano (EPA). El propiconazol es un pesticida incluido dentro del grupo C como posible carcinógeno humano.

Tabla 12. Eficiencias de eliminación para los pesticidas Tebuconazol y el Propiconazol en función de los diferentes tratamientos aplicados, tanto métodos convencionales como tratamientos alternativos. Plta pil.: planta piloto

Características de la EDAR		Tratamiento	Datos de interés	Eficiencia EDAR		Ref.Nº
Hab.eq	Capacidad (m <sup>3</sup> /d)			Cc afluyente (ng/l)	%R	
<b>Tebuconazol</b>						
		EDAR convencional: lodos activados+ filtración arena (floculación)	TRH: 4-24h	2,7 ng/l	33,3	[151]
Plta piloto		Fotólisis persulfato (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	300mg Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,505 mg/l	100	[109]
		Condiciones naturales luz solar	5000 KJ/m <sup>2</sup>			
<b>Propiconzol</b>						
180.000	207.000	EDAR convencional: lodos activados		31,1 ng/l	10,2	[105]
		EDAR convencional: lodos activados+ filtración arena (floculación)	TRH: 4-24h	11,7 ng/l	0	[151]
180.000		EDAR convencional: lodos activados		0,086 µg/l	0	[94]
8.200	14.400	EDAR convencional: lodos activados		32,1 ng/l	0	[105]
220.000	95.000	EDAR convencional: lodos activados		59 ng/l	28	[98]
220.000	95.000	EDAR convencional: lodos activados+ trat.terciario: O <sub>3</sub> -SF (filtración arena)	0,6 gO <sub>3</sub> /gDOC	59 ng/l	32	
220.000	95.000	EDAR convencional: lodos activados+ trat.terciario PAC-UF	12 mgPAC/l	59 ng/l	66	

Estos residuos de pesticidas no se eliminan bien en EDAR convencionales. El propiconazol no fue completamente eliminado en las aguas residuales públicas mediante plantas de tratamiento de aguas residuales y podría cuantificarse en los efluentes [94], [98], [105], [151].

La fotólisis con persulfato (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) degrada completamente el tebuconazole [111], y para el propiconazol se obtiene una mayor eficacia con la combinación de carbón activado en polvo y ultrafiltración, aunque no es del todo eficaz [98].

## 11 COMPARACIÓN EN FUNCIÓN DE LOS COSTES DE LOS DIFERENTES TRATAMIENTOS EN EDARs PARA LA ELIMINACIÓN DE PESTICIDAS

Los AOPs son tratamientos eficaces para mineralizar compuestos orgánicos reduciendo el carbono orgánico total de los efluentes, pudiendo causar la formación de subproductos nocivos en el efluente [152]. Por lo tanto, la optimización de la eficiencia de estos procesos gana importancia no sólo desde el punto de vista económico, sino también para la eliminación segura de los efluentes tratados.

El otro punto a tener en cuenta es que, el efluente producido por el proceso de varios AOPs aunque no es tóxico, podría, después de la desinfección final, transformarse en uno tóxico. Este es un tema importante ya que las interferencias de muchos contaminantes emergentes en las aguas residuales (es decir, la formación de disruptores endocrinos durante la desinfección) no se han descrito bien todavía debido a la compleja composición de la mezcla de las aguas residuales.

Los tres tratamientos terciarios con mayor influencia son: fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$ , Foto-Fenton solar, y ozonización. Estos son comparados por medio de los principales parámetros de funcionamiento que deben ser evaluados cuando se amplíe la tecnología a aplicaciones reales: el tiempo de tratamiento y la energía solar acumulada (relacionada con el tamaño de la planta, y, por lo tanto, los costes de inversión), la mano de obra, el consumo de reactivos (relacionado con los costes de operación) y el porcentaje de degradación del contaminante. La fotocátalisis heterogénea con el  $\text{TiO}_2$  es mucho menos eficiente que el Foto-Fenton solar en términos de energía acumulada y tiempo de iluminación requerido para eliminar los pesticidas.

Considerando que la mayoría de los costes de inversión en un tratamiento con energía solar es el campo CPC, que está directamente relacionado con la energía acumulada necesario para el tratamiento.

La economía de estos tratamientos terciarios, en términos de consumo de electricidad (y la inherente ventaja de utilizar la energía solar), la explotación y la inversión (donde el campo solar CPC se vuelve más importante), también deben ser comparados. La evaluación económica es una parte fundamental para evaluar la viabilidad de los tratamientos estudiados. Para llevar a cabo un estudio económico preliminar, se han considerado: los precios de los reactivos oxidantes:  $\text{H}_2\text{O}_2$ , PMS... [153] y costes de electricidad.

Para calcular el consumo de electricidad, el mercado promedio del precio de la energía eléctrica en España a octubre de 2017 es de 0,06496 € /kWh según la Red Eléctrica de España, 2017. Los costes de mantenimiento no se consideraron porque la EDAR tiene un personal permanente durante 24 h/d día a cargo de todas las instalaciones y este tratamiento no requiere ningún mantenimiento especial.

El tratamiento con radiación UV tiene el costo operativo más bajo, ya que no es necesario agregar ningún tipo de reactivo. En términos absolutos, el uso de radiación UV presenta valores bajos de €/m<sup>3</sup>, del orden de 0,120 € / m<sup>3</sup>. El tiempo de contacto en la radiación UV es mayor si se quiere aumentar la eliminación de pesticidas, aumentando por tanto la inversión como el coste operativo. Sin embargo, la adición de reactivos oxidantes para combinar con la radiación UV compensa el requisito de aumentar el tiempo de contacto en la radiación UV. Aunque la adición de reactivos aumenta los costes operativos (coste de reactivos y consumo eléctrico de bombas dosificadoras), también aumenta la eliminación de pesticidas.

Teniendo en cuenta estos tratamientos fotolíticos, la combinación de los sistemas PMS/UV y PS/UV presentan los costes operativos más altos, debido al mayor coste de PMS y PS en comparación con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

La adición de peróxido de hidrógeno aumenta el coste del tratamiento, pero también aumenta la eliminación de pesticidas, por lo que compensa con la necesidad de aumentar el tiempo de contacto en la radiación UV cuando solamente se utiliza la radiación UV, compensando así el aumento del consumo eléctrico. El tratamiento UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es más eficiente que PMS/UV, comparando la relación costo: eficiencia (€/m<sup>3</sup>). Incluso los tratamientos con UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> son más eficientes que la radiación UV solo.

Por lo tanto, la adición de de una pequeña cantidad (en mM) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> compensa el aumento del tiempo de contacto de la radiación UV y, por lo tanto, el aumento del consumo eléctrico, que debería ser necesario para aumentar la eliminación de microcontaminantes solo con tratamientos con radiación UV. Aunque una de las ventajas más importantes de los tratamientos con PMS es que son independientes del pH, seguramente existen algunas diferencias importantes en la tasa de generación de radicales libres. Se ha estudiado la tasa de generación de especies radicales (sulfato e hidroxilo) con respecto al pH de la matriz. Por lo tanto, en tratamientos PMS/UV, en el rango de pH entre 3 y 7, la tasa de degradación permanece casi constante [154].

Pero a partir del pH 7, aumenta con el pH. Entonces, la generación de especies radicales (sulfato e hidroxilo) en la reacción PMS/UV tiene tres partes diferentes: a) la fotólisis de PMS; b) la decadencia de radicales peroxomonosulfato  $SO_5^-$ ; y c) la conversión de radicales sulfato en radicales hidroxilo [154], [155] observando como los radicales sulfato podrían convertirse en radicales hidroxilo en condiciones alcalinas, acelerando la descomposición del PMS.

En el caso del sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el aumento de pH por encima de 7 redujo la eficiencia en la generación de radicales hidroxilo, porque en condiciones alcalinas, las especies generadas predominantemente son los aniones hidroperóxido, que podría actuar como eliminador de radicales hidroxilo [155].

En el presente estudio hemos visto como los procesos de tratamiento convencionales tienen una eliminación inadecuada de muchos pesticidas. Como se ha mencionado anteriormente, la eliminación de los pesticidas persistentes/no biodegradables/polares es comúnmente baja e independiente de los parámetros de funcionamiento durante el tratamiento biológico, y, por lo tanto, superan la capacidad de los procesos de tratamiento actuales.

En la tabla 13 se comparan las eficiencias de eliminación de los pesticidas estudiados en función de su grupo químico en diferentes tipos de plantas de tratamiento de aguas residuales, las de bajo costo, las convencionales y las avanzadas.

*Tabla 13. Comparación de la efectividad de eliminación de pesticidas en los diferentes tratamientos de las EDARs.*

Compuestos	Eliminación (%) de pesticidas en diferentes tipos de tratamientos en EDARs		
	Convencional	Bajo coste	Avanzado
Triazinas	0-20	~50	90-100
Piretroides	85-100		
Organofosforados	<50	100	85-100
Cloroacetamida	100		>95
Neonicotinoides	<40	100	90
NN-dialquilamida	~70	70-97	
Imadazol	46		88-100
Ureas	<30		70-100
Clorofenoxi	<30	~85	90-100
Conazol	<28	~35	~70

Los procesos de tratamiento de bajo coste como son los humedales artificiales, se utilizan normalmente para tratamiento descentralizado de aguas residuales de pequeñas comunidades y en pocos casos se aplican en plantas de tratamiento de aguas residuales centralizadas para grandes comunidades.

Las plantas de tratamiento de aguas residuales con procesos de tratamiento de bajo costo exhiben eficiencias de eliminación parecidas a los procesos de tratamiento convencionales. Esto podría atribuirse a la mayor cantidad de biosólidos y una mejor condición de aireación (que conduce a una degradación aeróbica más eficaz) en los procesos de tratamiento convencionales.

No obstante, las diferencias entre la eficiencia media de eliminación en las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales y de bajo costo no son significativas.

Las plantas de tratamiento de aguas residuales con tratamientos avanzados, en general, muestran más eficiencia y la eliminación consistente de los compuestos.

La información proporcionada se basa en la literatura reciente y puede ser útil para seleccionar las técnicas adecuadas para el tratamiento de los pesticidas en EDARs.

## 12 LIMITACIONES

Existen factores que podrían estar afectando a la exactitud de los resultados. Los valores de eficacia de eliminación pueden verse influenciados por: la recogida de muestras (tipo de muestreo), conservación de las muestras, eventos de lluvia, sesgos del método asociado al efecto matriz que pueden dar resultados inexactos, diferencias en los métodos de análisis utilizados, etc.

La estrategia de búsqueda utilizada en este estudio se limitó a los documentos publicados en inglés en dos bases de datos diferentes en los últimos 5 años. Para asegurar el rango de fechas de las búsquedas de las publicaciones se limitó a los artículos o revisiones publicados entre 2016 y 2020. Sin embargo, hubo antes estudios muy relevantes sobre estas sustancias químicas que no se identificaron en la búsqueda inicial, pero se encontraron en las búsquedas de las referencias de los documentos seleccionados. La mayoría de estos documentos se incluyeron en el presente estudio.

Los resultados de las investigaciones ambientales varían según las metodologías utilizadas, las condiciones de la variabilidad estacional, las características de las especies analizadas y otros factores bióticos y abióticos contribuyentes.

El alcance de nuestra revisión de la literatura era evaluar los tratamientos convencionales para la eliminación de los pesticidas en EDARs frente a los métodos avanzados. Además, la crítica que compara el rendimiento de eliminación de pesticidas y los costes asociados a la implantación de los diferentes tratamientos también ha sido otro alcance de este estudio.

## 13 CONCLUSIONES

La eliminación de pesticidas en las EDARs con tratamientos convencionales es comúnmente incompleta y variable, que va desde la no eliminación a porcentajes del 90% para algunos pesticidas.

El tratamiento biológico es comúnmente poco efectivo para eliminar pesticidas. Sin embargo, su eficacia puede mejorarse con condiciones favorables como, por ejemplo, SRT y HRT elevadas, temperatura cálida, y ajustando las condiciones redox.

Aunque las tecnologías de tratamiento avanzadas, como los procesos de adsorción, los AOPs y los procesos de membrana que se han demostrado que son alternativas prometedoras, hay tres problemas relacionadas con las aplicaciones de las tecnologías avanzadas en dichos tratamientos: los altos costes de operación, la formación de subproductos y la concentración de residuos en la membrana.

Utilizar una tecnología u otra dependerá de la relación existente entre el coste asequible en relación con los objetivos de calidad del agua y el impacto ambiental de la tecnología aplicada.

- Un postratamiento biológico para eliminar los subproductos de oxidación puede ser necesario cuando se utiliza la ozonización o los AOPs como tratamientos avanzados.
- La ozonización y los procesos de oxidación avanzada requieren monitoreo de toxicidad debido a la posible formación de productos de reacción de oxidación problemáticos
- Si se usa PAC, un proceso de filtración o membrana posterior debe ser aplicado para eliminar las partículas adsorbentes
- Los procesos de adsorción deben ser seguidos por un proceso de desinfección efectivo (es decir, desinfección UV) para cumplir con los estrictos límites de reutilización de aguas residuales;
- La desinfección química no es efectiva en la eliminación de pesticidas, por lo tanto, debe combinarse con otros tratamientos avanzados.
- La tecnología de membrana NF o RO requeriría un pretratamiento (es decir, filtración de arena) para evitar la obstrucción y una solución sostenible para el manejo del concentrado de membrana.

## 14 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. Anumol, A. Vijayanandan, M. Park, L. Philip, y S. A. Snyder, «Occurrence and fate of emerging trace organic chemicals in wastewater plants in Chennai, India», *Environ. Int.*, vol. 92-93, pp. 33-42, jul. 2016, doi: 10.1016/j.envint.2016.03.022.
- [2] A. Belmonte Vega, A. Garrido Frenich, y J. L. Martínez Vidal, «Monitoring of pesticides in agricultural water and soil samples from Andalusia by liquid chromatography coupled to mass spectrometry», *Anal. Chim. Acta*, vol. 538, n.º 1, pp. 117-127, may 2005, doi: 10.1016/j.aca.2005.02.003.
- [3] M. Köck-Schulmeyer, M. Villagrasa, M. López de Alda, R. Céspedes-Sánchez, F. Ventura, y D. Barceló, «Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact», *Sci. Total Environ.*, vol. 458-460, pp. 466-476, ago. 2013, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.04.010.
- [4] N. Barco-Bonilla, R. Romero-González, P. Plaza-Bolaños, A. Garrido Frenich, y J. L. Martínez Vidal, «Analysis and study of the distribution of polar and non-polar pesticides in wastewater effluents from modern and conventional treatments», *J. Chromatogr. A*, vol. 1217, n.º 50, pp. 7817-7825, dic. 2010, doi: 10.1016/j.chroma.2010.10.011.
- [5] C. Blasco y Y. Picó, «Prospects for combining chemical and biological methods for integrated environmental assessment», *Appl. Comb. Chem. Anal. Biol. Eff. Environ. Food Samples - II*, vol. 28, n.º 6, pp. 745-757, jun. 2009, doi: 10.1016/j.trac.2009.04.010.
- [6] M. Petrović, S. Gonzalez, y D. Barceló, «Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water», *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 22, n.º 10, pp. 685-696, nov. 2003, doi: 10.1016/S0165-9936(03)01105-1.
- [7] M. Köck-Schulmeyer *et al.*, «Wastewater reuse in Mediterranean semi-arid areas: The impact of discharges of tertiary treated sewage on the load of polar micro pollutants in the Llobregat river (NE Spain)», *Chemosphere*, vol. 82, n.º 5, pp. 670-678, ene. 2011, doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.11.005.
- [8] E.-N. Papadakis, A. Tsaboula, A. Kotopoulou, K. Kintzikoglou, Z. Vryzas, y E. Papadopoulou-Mourkidou, «Pesticides in the surface waters of Lake Vistonis Basin, Greece: Occurrence and environmental risk assessment», *Sci. Total Environ.*, vol. 536, pp. 793-802, dic. 2015, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.07.099.
- [9] P. A. Karas, S. Makri, E. S. Papadopoulou, C. Ehaliotis, U. Menkissoglu-Spiroudi, y D. G. Karpouzas, «The potential of organic substrates based on mushroom substrate and straw to dissipate fungicides contained in effluents from the fruit-packaging industry – Is there a role for *Pleurotus ostreatus*?», *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 124, pp. 447-454, feb. 2016, doi: 10.1016/j.ecoenv.2015.11.022.
- [10] M. C. Campos-Mañas, P. Plaza-Bolaños, J. A. Sánchez-Pérez, S. Malato, y A. Agüera, «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*, vol. 1507, pp. 84-94, jul. 2017, doi: 10.1016/j.chroma.2017.05.053.
- [11] H. Singer, S. Jaus, I. Hanke, A. Lück, J. Hollender, y A. C. Alder, «Determination of biocides and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their behaviour in wastewater and surface water», *Environ. Pollut.*, vol. 158, n.º 10, pp. 3054-3064, oct. 2010, doi: 10.1016/j.envpol.2010.06.013.
- [12] C. J. Cartagena y G. A. P. Mesa, «Pesticidas tradicionales y contaminantes emergentes en la producción hortofrutícola», p. 26, jun. 2011.

- [13] Y. Abubakar *et al.*, «Chapter 3 - Pesticides, History, and Classification», en *Natural Remedies for Pest, Disease and Weed Control*, C. Egbuna y B. Sawicka, Eds. Academic Press, 2020, pp. 29-42.
- [14] S. S. Albaseer, K. Mukkanti, R. N. Rao, y Y. V. Swamy, «Analytical artifacts, sample handling and preservation methods of environmental samples of synthetic pyrethroids», *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 30, n.º 11, pp. 1771-1780, dic. 2011, doi: 10.1016/j.trac.2011.05.010.
- [15] N. Z. Firouzsalar, M. Shakerkhatibi, M. Pourakbar, A. Yadeghari, G. H. Safari, y P. Sarbakhsh, «Pyrethroid pesticide residues in a municipal wastewater treatment plant: Occurrence, removal efficiency, and risk assessment using a modified index», *J. Water Process Eng.*, vol. 29, p. 100793, jun. 2019, doi: 10.1016/j.jwpe.2019.100793.
- [16] M. L. Feo, E. Eljarrat, D. Barceló, y D. Barceló, «Determination of pyrethroid insecticides in environmental samples», *Green Anal. Chem.*, vol. 29, n.º 7, pp. 692-705, jul. 2010, doi: 10.1016/j.trac.2010.03.011.
- [17] M. J. Gil, A. M. Soto, J. I. Usma, y O. D. Gutiérrez, «Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos», p. 22.
- [18] W. F. Directive, «Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy», *Off. J. Eur. Communities*, vol. 22, n.º 12, p. 2000, 2000.
- [19] «Directive 2009/128/EC of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 establishing a framework for Community action to achieve the sustainable use of pesticidesText with EEA relevance», p. 16.
- [20] «Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policyText with EEA relevance», p. 17.
- [21] T. Lettieri *et al.*, *Review of the 1st Watch List under the Water Framework Directive and recommendations for the 2nd Watch List*. 2018.
- [22] L. Gusmaroli, G. Buttiglieri, y M. Petrovic, «The EU watch list compounds in the Ebro delta region: Assessment of sources, river transport, and seasonal variations», *Environ. Pollut.*, vol. 253, pp. 606-615, oct. 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2019.07.052.
- [23] M. Carballa *et al.*, «Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant», *Water Res.*, vol. 38, n.º 12, pp. 2918-2926, jul. 2004, doi: 10.1016/j.watres.2004.03.029.
- [24] «Peer Reviewed: Scrutinizing Pharmaceuticals and Personal Care Products in Wastewater Treatment», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, n.º 20, pp. 392A-399A, oct. 2004, doi: 10.1021/es040639t.
- [25] N. H. Tran, T. Urase, H. H. Ngo, J. Hu, y S. L. Ong, «Insight into metabolic and cometabolic activities of autotrophic and heterotrophic microorganisms in the biodegradation of emerging trace organic contaminants», *Bioresour. Technol.*, vol. 146, pp. 721-731, oct. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.07.083.
- [26] O. A. H. Jones, N. Voulvoulis, y J. N. Lester, «Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes», *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, n.º 4, pp. 401-427, 2005, doi: 10.1080/10643380590956966.
- [27] N. Tadkaew, F. I. Hai, J. A. McDonald, S. J. Khan, y L. D. Nghiem, «Removal of trace organics by MBR treatment: The role of molecular properties», *Water Res.*, vol. 45, n.º 8, pp. 2439-2451, abr. 2011, doi: 10.1016/j.watres.2011.01.023.
- [28] V. Belgiorno *et al.*, «Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic

- irradiation for wastewater reuse», *MEDAWATER Int. Conf. Sustain. Water Manag. Ration. Water Use Wastewater Treat. Reuse*, vol. 215, n.º 1, pp. 166-176, sep. 2007, doi: 10.1016/j.desal.2006.10.035.
- [29] H. R. Rogers, «Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges», *Org. Contam. Sew. Sludges*, vol. 185, n.º 1, pp. 3-26, jun. 1996, doi: 10.1016/0048-9697(96)05039-5.
- [30] A. A. Alturki, N. Tadkaew, J. A. McDonald, S. J. Khan, W. E. Price, y L. D. Nghiem, «Combining MBR and NF/RO membrane filtration for the removal of trace organics in indirect potable water reuse applications», *J. Membr. Sci.*, vol. 365, n.º 1, pp. 206-215, dic. 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2010.09.008.
- [31] B. Strenn, M. Ausserleitner, y N. Kreuzinger, «Comparison of the Behavior of Selected Micro Pollutants in a Membrane Bioreactor and a Conventional Wastewater Treatment Plant», *Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.*, vol. 50, pp. 29-36, feb. 2004, doi: 10.2166/wst.2004.0305.
- [32] A. Joss *et al.*, «Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment», *Water Res.*, vol. 39, n.º 14, pp. 3139-3152, sep. 2005, doi: 10.1016/j.watres.2005.05.031.
- [33] L. Rizzo *et al.*, «Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater», *Sci. Total Environ.*, vol. 655, pp. 986-1008, mar. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.265.
- [34] V. Yangali-Quintanilla, S. K. Maeng, T. Fujioka, M. Kennedy, y G. Amy, «Proposing nanofiltration as acceptable barrier for organic contaminants in water reuse», *J. Membr. Sci.*, vol. 362, n.º 1, pp. 334-345, oct. 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2010.06.058.
- [35] Y. Kiso, Y. Nishimura, T. Kitao, y K. Nishimura, «Rejection properties of non-phenylic pesticides with nanofiltration membranes», *J. Membr. Sci.*, vol. 171, n.º 2, pp. 229-237, jun. 2000, doi: 10.1016/S0376-7388(00)00305-7.
- [36] Y. Schindler Wildhaber, H. Mestankova, M. Schärer, K. Schirmer, E. Salhi, y U. von Gunten, «Novel test procedure to evaluate the treatability of wastewater with ozone», *Water Res.*, vol. 75, pp. 324-335, may 2015, doi: 10.1016/j.watres.2015.02.030.
- [37] Z. Hua *et al.*, «PPCP degradation and DBP formation in the solar/free chlorine system: Effects of pH and dissolved oxygen», *Water Res.*, vol. 150, pp. 77-85, mar. 2019, doi: 10.1016/j.watres.2018.11.041.
- [38] J. Radjenovic, M. Matošić, I. Mijatović, M. Petrovic, y D. Barcelo, «Membrane Bioreactor (MBR) as an Advanced Wastewater Treatment Technology», *Handb. Environ. Chem. Vol. 5 Water Pollut.*, vol. 5, ene. 2008, doi: 10.1007/698\_5\_093.
- [39] K. Chon, H. KyongShon, y J. Cho, «Membrane bioreactor and nanofiltration hybrid system for reclamation of municipal wastewater: Removal of nutrients, organic matter and micropollutants», *Membr. Bioreact. MBRs State--Art Future*, vol. 122, pp. 181-188, oct. 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.04.048.
- [40] L. N. Nguyen, F. I. Hai, J. Kang, W. E. Price, y L. D. Nghiem, «Removal of emerging trace organic contaminants by MBR-based hybrid treatment processes», *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 85, pp. 474-482, nov. 2013, doi: 10.1016/j.ibiod.2013.03.014.
- [41] G. L. Brun, M. Bernier, R. Losier, K. Doe, P. Jackman, y H.-B. Lee, «Pharmaceutically active compounds in Atlantic Canadian sewage treatment plant effluents and receiving waters, and potential for environmental effects as measured by acute and chronic aquatic toxicity», *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 25, n.º 8, pp. 2163-2176, 2006, doi: 10.1897/05-426R.1.

- [42] H. Buisson, P. Cote, M. Praderie, y H. Paillard, «The use of immersed membranes for upgrading wastewater treatment plants», *Upgrad. Water Wastewater Syst.*, vol. 37, n.º 9, pp. 89-95, ene. 1998, doi: 10.1016/S0273-1223(98)00275-3.
- [43] P. Côté, H. Buisson, C. Pound, y G. Arakaki, «Immersed membrane activated sludge for the reuse of municipal wastewater», *Workshop Membr. Drink. Water Prod. Tech. Innov. Health Asp.*, vol. 113, n.º 2, pp. 189-196, nov. 1997, doi: 10.1016/S0011-9164(97)00128-8.
- [44] S. Rosenberger y M. Kraume, «Filterability of activated sludge in membrane bioreactors», *Desalination*, vol. 146, n.º 1, pp. 373-379, sep. 2002, doi: 10.1016/S0011-9164(02)00515-5.
- [45] N. Cicek, H. Winnen, M. T. Suidan, B. E. Wrenn, V. Urbain, y J. Manem, «Effectiveness of the membrane bioreactor in the biodegradation of high molecular weight compounds», *Water Res.*, vol. 32, n.º 5, pp. 1553-1563, mar. 1998, doi: 10.1016/S0043-1354(97)00350-3.
- [46] G. Pearce, «Introduction to membranes: An introduction to membrane bioreactors», *Filtr. Sep.*, vol. 45, n.º 1, pp. 32-35, ene. 2008, doi: 10.1016/S0015-1882(08)70028-4.
- [47] F. I. Hai y K. Yamamoto, «4.16 - Membrane Biological Reactors», en *Treatise on Water Science*, P. Wilderer, Ed. Oxford: Elsevier, 2011, pp. 571-613.
- [48] A. T. Bessa, A. Y. Gebreyohannes, R. A. Tufa, D. N. Bekele, E. Curcio, y L. Giorno, «Removal of emerging micropollutants by activated sludge process and membrane bioreactors and the effects of micropollutants on membrane fouling: A review», *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, n.º 3, pp. 2395-2414, jun. 2017, doi: 10.1016/j.jece.2017.04.027.
- [49] Z. Derakhshan *et al.*, «Evaluation of kenaf fibers as moving bed biofilm carriers in algal membrane photobioreactor», *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 152, pp. 1-7, may 2018, doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.01.024.
- [50] P. Foladori, S. Petrini, y G. Andreottola, «Evolution of real municipal wastewater treatment in photobioreactors and microalgae-bacteria consortia using real-time parameters», *Chem. Eng. J.*, vol. 345, pp. 507-516, ago. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.03.178.
- [51] M. R. Bilad, H. A. Arafat, y I. F. J. Vankelecom, «Membrane technology in microalgae cultivation and harvesting: A review», *Biotechnol. Adv.*, vol. 32, n.º 7, pp. 1283-1300, nov. 2014, doi: 10.1016/j.biotechadv.2014.07.008.
- [52] F. Gao, Z.-H. Yang, C. Li, Y. Wang, W. Jin, y Y. Deng, «Concentrated microalgae cultivation in treated sewage by membrane photobioreactor operated in batch flow mode», *Bioresour. Technol.*, vol. 167, pp. 441-446, sep. 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.06.042.
- [53] L.-L. Zhuang *et al.*, «Enhanced attached growth of microalgae *Scenedesmus* LX1 through ambient bacterial pre-coating of cotton fiber carriers», *Bioresour. Technol.*, vol. 218, pp. 643-649, oct. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.07.013.
- [54] F. Gao, Z.-H. Yang, C. Li, G.-M. Zeng, D.-H. Ma, y L. Zhou, «A novel algal biofilm membrane photobioreactor for attached microalgae growth and nutrients removal from secondary effluent», *Bioresour. Technol.*, vol. 179, pp. 8-12, mar. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2014.11.108.
- [55] I. Brzonova *et al.*, «Kenaf biomass biodecomposition by basidiomycetes and actinobacteria in submerged fermentation for production of carbohydrates and phenolic compounds», *Bioresour. Technol.*, vol. 173, pp. 352-360, dic. 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.09.057.

- [56] S. L. Falasca, A. C. Ulberich, y S. Pitta-Alvarez, «Possibilities for growing kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) in Argentina as biomass feedstock under dry-subhumid and semiarid climate conditions», *Biomass Bioenergy*, vol. 64, pp. 70-80, may 2014, doi: 10.1016/j.biombioe.2014.03.031.
- [57] Y. Flores Velázquez y P. Mijaylova Nacheva, «Removal of pharmaceuticals from municipal wastewater by aerated submerged attached growth reactors», *J. Environ. Manage.*, vol. 192, pp. 243-253, may 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.01.065.
- [58] O. Jorquera, A. Kiperstok, E. A. Sales, M. Embiruçu, y M. L. Ghirardi, «Comparative energy life-cycle analyses of microalgal biomass production in open ponds and photobioreactors», *Bioresour. Technol.*, vol. 101, n.º 4, pp. 1406-1413, feb. 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.09.038.
- [59] F. Passos, M. Hernández-Mariné, J. García, y I. Ferrer, «Long-term anaerobic digestion of microalgae grown in HRAP for wastewater treatment. Effect of microwave pretreatment», *Water Res.*, vol. 49, pp. 351-359, feb. 2014, doi: 10.1016/j.watres.2013.10.013.
- [60] W. J. Ng y J. C. Tan, «Some observations on organic removal in an SBR», *Biol. Wastes*, vol. 33, n.º 3, pp. 169-179, ene. 1990, doi: 10.1016/0269-7483(90)90003-B.
- [61] J. Vymazal y T. Březinová, «The use of constructed wetlands for removal of pesticides from agricultural runoff and drainage: A review», *Environ. Int.*, vol. 75, pp. 11-20, feb. 2015, doi: 10.1016/j.envint.2014.10.026.
- [62] G. Yıldız Töre, S. Meric, G. Lofrano, y G. De Feo, «Removal of Trace Pollutants from Wastewater in Constructed Wetlands», 2012, pp. 39-58.
- [63] E. Tsang, «Effectiveness of Wastewater Treatment for Selected Contaminants Using Constructed Wetlands in Mediterranean Climates», p. 64.
- [64] T. Saeed y G. Sun, «A review on nitrogen and organics removal mechanisms in subsurface flow constructed wetlands: Dependency on environmental parameters, operating conditions and supporting media», *J. Environ. Manage.*, vol. 112, pp. 429-448, dic. 2012, doi: 10.1016/j.jenvman.2012.08.011.
- [65] R. H. Kadlec y S. D. Wallace, *Treatment wetlands*, 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2009.
- [66] V. Matamoros, J. García, y J. M. Bayona, «Organic micropollutant removal in a full-scale surface flow constructed wetland fed with secondary effluent», *Water Res.*, vol. 42, n.º 3, pp. 653-660, feb. 2008, doi: 10.1016/j.watres.2007.08.016.
- [67] X. Zhou, X. Wang, H. Zhang, y H. Wu, «Enhanced nitrogen removal of low C/N domestic wastewater using a biochar-amended aerated vertical flow constructed wetland», *Bioresour. Technol.*, vol. 241, pp. 269-275, oct. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.05.072.
- [68] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, y D. Kassinos, «Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes», *Environ. Int.*, vol. 35, n.º 2, pp. 402-417, feb. 2009, doi: 10.1016/j.envint.2008.07.009.
- [69] L. Rizzo, «Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment», *Water Res.*, vol. 45, n.º 15, pp. 4311-4340, oct. 2011, doi: 10.1016/j.watres.2011.05.035.
- [70] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, y W. Gernjak, «Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends», *Monogr. Decontam. Disinfect. Water Sol. Photocatal. Recent Overv. Trends*, vol. 147, n.º 1, pp. 1-59, sep. 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2009.06.018.

- [71] I. Oller, S. Malato, y J. A. Sánchez-Pérez, «Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review», *Sci. Total Environ.*, vol. 409, n.º 20, pp. 4141-4166, sep. 2011, doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.08.061.
- [72] J.-P. Collin, A. Harriman, V. Heitz, F. Odobel, y J.-P. Sauvage, «Photoinduced Electron- and Energy-Transfer Processes Occurring within Porphyrin-Metal-Bisterpyridyl Conjugates», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, n.º 13, pp. 5679-5690, jun. 1994, doi: 10.1021/ja00092a020.
- [73] P. R. Gogate y A. B. Pandit, «A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions», *Adv. Environ. Res.*, vol. 8, n.º 3, pp. 501-551, mar. 2004, doi: 10.1016/S1093-0191(03)00032-7.
- [74] F. J. Beltrán, JoséM. Encinar, y J. F. González, «Industrial wastewater advanced oxidation. Part 2. Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation», *Water Res.*, vol. 31, n.º 10, pp. 2415-2428, oct. 1997, doi: 10.1016/S0043-1354(97)00078-X.
- [75] Y. R. Wang y W. Chu, «Photo-assisted degradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid by Fe(II)-catalyzed activation of Oxone process: The role of UV irradiation, reaction mechanism and mineralization», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 123-124, pp. 151-161, jul. 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.04.031.
- [76] G. P. Anipsitakis, T. P. Tufano, y D. D. Dionysiou, «Chemical and microbial decontamination of pool water using activated potassium peroxymonosulfate», *Water Res.*, vol. 42, n.º 12, pp. 2899-2910, jun. 2008, doi: 10.1016/j.watres.2008.03.002.
- [77] M. Nie *et al.*, «Degradation of chloramphenicol by thermally activated persulfate in aqueous solution», *Chem. Eng. J.*, vol. 246, pp. 373-382, jun. 2014, doi: 10.1016/j.cej.2014.02.047.
- [78] X. Chen, J. Chen, X. Qiao, D.-G. Wang, y X. Cai, «Performance of nano-Co 3O<sub>4</sub>/peroxymonosulfate system: Kinetics and mechanism study using Acid Orange 7 as a model compound», *Appl. Catal. B-Environ. - APPL CATAL B-Env.*, vol. 80, pp. 116-121, abr. 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.11.009.
- [79] Q. Liu, Z. Zheng, X. Yang, X. Luo, J. Zhang, y B. Zheng, «Effect of factors on decolorization of azo dye methyl orange by oxone/natural sunlight in aqueous solution», *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, vol. 19, pp. 577-84, ago. 2011, doi: 10.1007/s11356-011-0591-4.
- [80] C. Liang, C. J. Bruell, M. C. Marley, y K. L. Sperry, «Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple», *Chemosphere*, vol. 55, n.º 9, pp. 1213-1223, jun. 2004, doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.01.029.
- [81] G. P. Anipsitakis y D. D. Dionysiou, «Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, n.º 13, pp. 3705-3712, jul. 2004, doi: 10.1021/es035121o.
- [82] E. Arany *et al.*, «Degradation of naproxen by UV, VUV photolysis and their combination», *J. Hazard. Mater.*, vol. 262, pp. 151-157, nov. 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.08.003.
- [83] G. Imoberdorf y M. Mohseni, «Degradation of natural organic matter in surface water using vacuum-UV irradiation», *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, n.º 1, pp. 240-246, feb. 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.118.

- [84] G. Imoberdorf y M. Mohseni, «Kinetic study and modeling of the vacuum-UV photoinduced degradation of 2,4-D», *Chem. Eng. J.*, vol. 187, pp. 114-122, abr. 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.01.107.
- [85] L. Yang, M. B. Ray, y L. E. Yu, «Photooxidation of dicarboxylic acids—Part I: Effects of inorganic ions on degradation of azelaic acid», *Atmos. Environ.*, vol. 42, n.º 5, pp. 856-867, feb. 2008, doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.10.029.
- [86] M. C. Gonzalez y A. M. Braun, «VUV photolysis of aqueous solutions of nitrate and nitrite», *Res. Chem. Intermed.*, vol. 21, n.º 8-9, pp. 837-859, 1995, doi: 10.1163/156856795X00512.
- [87] S. Ahmed, M. G. Rasul, R. Brown, y M. A. Hashib, «Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review», *J. Environ. Manage.*, vol. 92, n.º 3, pp. 311-330, mar. 2011, doi: 10.1016/j.jenvman.2010.08.028.
- [88] A. Nezamzadeh-Ejhihi y H. Zabihi-Mobarakeh, «Heterogeneous photodecolorization of mixture of methylene blue and bromophenol blue using CuO-nano-clinoptilolite», *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, n.º 4, pp. 1421-1431, jul. 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2013.07.027.
- [89] H. Faghihian y S. Naeemi, «Application of a novel nanocomposite for desulfurization of a typical organo sulfur compound», *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, vol. 32, n.º 3, pp. 9-15, 2013.
- [90] S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, y E. Garcia-Calvo, «Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art», *Water Res.*, vol. 34, n.º 2, pp. 366-377, feb. 2000, doi: 10.1016/S0043-1354(99)00173-6.
- [91] S. Malato, J. Blanco, J. Cáceres, A. R. Fernández-Alba, A. Agüera, y A. Rodríguez, «Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO<sub>2</sub> using solar energy», *Catal. Today*, vol. 76, n.º 2-4, pp. 209-220, 2002, doi: 10.1016/S0920-5861(02)00220-1.
- [92] W. G. Kuo, «Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent», *Water Res.*, vol. 26, n.º 7, pp. 881-886, jul. 1992, doi: 10.1016/0043-1354(92)90192-7.
- [93] M. I. Badawy, M. Y. Ghaly, y T. A. Gad-Allah, «Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater», *Desalination*, vol. 194, n.º 1, pp. 166-175, jun. 2006, doi: 10.1016/j.desal.2005.09.027.
- [94] B. Morasch *et al.*, «Occurrence and fate of micropollutants in the Vidy Bay of Lake Geneva, Switzerland. Part II: Micropollutant removal between wastewater and raw drinking water», *Environ. Toxicol. Chem. SETAC*, vol. 29, pp. 1658-68, ago. 2010, doi: 10.1002/etc.222.
- [95] Q. Sui, J. Huang, S. Deng, G. Yu, y Q. Fan, «Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China», *Emerg. Contam. Water Occur. Fate Remov. Assess. Water Cycle Wastewater Drink. Water*, vol. 44, n.º 2, pp. 417-426, ene. 2010, doi: 10.1016/j.watres.2009.07.010.
- [96] J. Campo, A. Masiá, C. Blasco, y Y. Picó, «Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four Mediterranean River Basins», *J. Hazard. Mater.*, vol. 263, pp. 146-157, dic. 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.09.061.
- [97] S. Ruel, M. Esperanza, J. Choubert, I. Valor, H. Budzinski, y M. Coquery, «On-site evaluation of the efficiency of conventional and advanced secondary processes for the removal of 60 organic micropollutants», *Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.*, vol. 62, pp. 2970-8, dic. 2010, doi: 10.2166/wst.2010.989.

- [98] J. Margot *et al.*, «Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon?», *Sci. Total Environ.*, vol. 461-462, pp. 480-498, sep. 2013, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.034.
- [99] J. Rodríguez-Chueca *et al.*, «Micropollutants removal by full-scale UV-C/sulfate radical based Advanced Oxidation Processes», *Sci. Total Environ.*, vol. 630, pp. 1216-1225, jul. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.279.
- [100] N. De la Cruz *et al.*, «Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant», *Water Res.*, vol. 47, n.º 15, pp. 5836-5845, oct. 2013, doi: 10.1016/j.watres.2013.07.005.
- [101] L. Gusmaroli, E. Mendoza, M. Petrovic, y G. Buttiglieri, «How do WWTPs operational parameters affect the removal rates of EU Watch list compounds?», *Sci. Total Environ.*, vol. 714, p. 136773, abr. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.136773.
- [102] A. M. Sadaria, S. D. Supowit, y R. U. Halden, «Mass Balance Assessment for Six Neonicotinoid Insecticides during Conventional Wastewater and Wetland Treatment: Nationwide Reconnaissance in United States Wastewater», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, n.º 12, pp. 6199-6206, 2016, doi: 10.1021/acs.est.6b01032.
- [103] Y. Xing, Y. Yu, y Y. Men, «Emerging investigators series: Occurrence and fate of emerging organic contaminants in wastewater treatment plants with an enhanced nitrification step», *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, vol. 4, jul. 2018, doi: 10.1039/C8EW00278A.
- [104] C. Echevarría *et al.*, «Techno-economic evaluation and comparison of PAC-MBR and ozonation-UV revamping for organic micro-pollutants removal from urban reclaimed wastewater», *Sci. Total Environ.*, vol. 671, pp. 288-298, jun. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.365.
- [105] J. C. Van De Steene, C. P. Stove, y W. E. Lambert, «A field study on 8 pharmaceuticals and 1 pesticide in Belgium: Removal rates in waste water treatment plants and occurrence in surface water», *Sci. Total Environ.*, vol. 408, n.º 16, pp. 3448-3453, jul. 2010, doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.04.037.
- [106] Z. Derakhshan, M. H. Ehrampoush, A. H. Mahvi, M. Dehghani, M. Faramarzian, y H. Eslami, «A comparative study of hybrid membrane photobioreactor and membrane photobioreactor for simultaneous biological removal of atrazine and CNP from wastewater: A performance analysis and modeling», *Chem. Eng. J.*, vol. 355, pp. 428-438, ene. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.08.155.
- [107] N. De la Cruz, J. Giménez, S. Esplugas, D. Grandjean, L. F. de Alencastro, y C. Pulgarín, «Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge», *Water Res.*, vol. 46, n.º 6, pp. 1947-1957, abr. 2012, doi: 10.1016/j.watres.2012.01.014.
- [108] L. Prieto-Rodríguez, I. Oller, N. Klammerth, A. Agüera, E. M. Rodríguez, y S. Malato, «Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents», *Water Res.*, vol. 47, n.º 4, pp. 1521-1528, mar. 2013, doi: 10.1016/j.watres.2012.11.002.
- [109] N. Vela *et al.*, «Reclamation of agro-wastewater polluted with pesticide residues using sunlight activated persulfate for agricultural reuse», *Sci. Total Environ.*, vol. 660, pp. 923-930, abr. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.060.
- [110] K. Ignatowicz, M. Puchlik, y J. Lozowicki, «Removal of pesticides from wastewater by the use of constructed wetlands», *J. Ecol. Eng.*, vol. 21, n.º 1, pp. 219-223, 2020, doi: 10.12911/22998993/112875.

- [111] I. Garrido, P. Flores, P. Hellín, N. Vela, S. Navarro, y J. Fenoll, «Solar reclamation of agro-wastewater polluted with eight pesticides by heterogeneous photocatalysis using a modular facility. A case study», *Chemosphere*, vol. 249, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126156.
- [112] E. L. Loveira, S. Fantoni, M. Espinosa, P. Babay, G. Curutchet, y R. Candal, «Increased biodegradability of the fungicide imazalil after photo-Fenton treatment in solar pilot plant», *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, n.º 2, p. 103023, abr. 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.103023.
- [113] K. Manoli, L. M. Morrison, M. W. Sumarah, G. Nakhla, A. K. Ray, y V. K. Sharma, «Pharmaceuticals and pesticides in secondary effluent wastewater: Identification and enhanced removal by acid-activated ferrate(VI)», *Water Res.*, vol. 148, pp. 272-280, ene. 2019, doi: 10.1016/j.watres.2018.10.056.
- [114] V. Matamoros, J. García, y J. M. Bayona, «Organic micropollutant removal in a full-scale surface flow constructed wetland fed with secondary effluent», *Water Res.*, vol. 42, n.º 3, pp. 653-660, feb. 2008, doi: 10.1016/j.watres.2007.08.016.
- [115] V. Matamoros, R. Gutiérrez, I. Ferrer, J. García, y J. M. Bayona, «Capability of microalgae-based wastewater treatment systems to remove emerging organic contaminants: A pilot-scale study», *J. Hazard. Mater.*, vol. 288, pp. 34-42, may 2015, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.02.002.
- [116] V. J. P. Vilar *et al.*, «Biodegradability enhancement of a pesticide-containing bio-treated wastewater using a solar photo-Fenton treatment step followed by a biological oxidation process», *Water Res.*, vol. 46, n.º 15, pp. 4599-4613, oct. 2012, doi: 10.1016/j.watres.2012.06.038.
- [117] L. Yang, M. Li, W. Li, Y. Jiang, y Z. Qiang, «Bench- and pilot-scale studies on the removal of pesticides from water by VUV/UV process», *Chem. Eng. J.*, vol. 342, pp. 155-162, jun. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.02.075.
- [118] Z. Derakhshan *et al.*, «Evaluation of a moving bed biofilm reactor for simultaneous atrazine, carbon and nutrients removal from aquatic environments: Modeling and optimization», *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 67, pp. 219-230, nov. 2018, doi: 10.1016/j.jiec.2018.06.032.
- [119] D. Mukherjee *et al.*, «Synthesis of ceramic ultrafiltration membrane and application in membrane bioreactor process for pesticide remediation from wastewater», *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 116, pp. 22-33, may 2018, doi: 10.1016/j.psep.2018.01.010.
- [120] R. Mailler *et al.*, «Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plant discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment at large pilot scale», *Sci. Total Environ.*, vol. 542, pp. 983-996, ene. 2016, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.10.153.
- [121] G. Moussavi, H. Hossaini, S. J. Jafari, y M. Farokhi, «Comparing the efficacy of UVC, UVC/ZnO and VUV processes for oxidation of organophosphate pesticides in water», *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 290, pp. 86-93, sep. 2014, doi: 10.1016/j.jphotochem.2014.06.010.
- [122] B. Díaz-Garduño *et al.*, «Environmental risk assessment of effluents as a whole emerging contaminant: Efficiency of alternative tertiary treatments for wastewater depuration», *Water Res.*, vol. 119, pp. 136-149, ago. 2017, doi: 10.1016/j.watres.2017.04.021.
- [123] Y. Zhang y K. Pagilla, «Treatment of malathion pesticide wastewater with nanofiltration and photo-Fenton oxidation», *Desalination*, vol. 263, n.º 1, pp. 36-44, nov. 2010, doi: 10.1016/j.desal.2010.06.031.

- [124] N. Vela *et al.*, «Photocatalytic oxidation of six pesticides listed as endocrine disruptor chemicals from wastewater using two different TiO<sub>2</sub> samples at pilot plant scale under sunlight irradiation», *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 353, pp. 271-278, feb. 2018, doi: 10.1016/j.jphotochem.2017.11.040.
- [125] A. Zapata *et al.*, «Decontamination of industrial wastewater containing pesticides by combining large-scale homogeneous solar photocatalysis and biological treatment», *Chem. Eng. J.*, vol. 160, n.º 2, pp. 447-456, jun. 2010, doi: 10.1016/j.cej.2010.03.042.
- [126] M. T. Moore, J. H. Rodgers Jr., C. M. Cooper, y S. Smith Jr., «Constructed wetlands for mitigation of atrazine-associated agricultural runoff», *Environ. Pollut.*, vol. 110, n.º 3, pp. 393-399, dic. 2000, doi: 10.1016/S0269-7491(00)00034-8.
- [127] Q. Tao, F. Gao, C.-Y. Qian, X.-Z. Guo, Z. Zheng, y Z.-H. Yang, «Enhanced biomass/biofuel production and nutrient removal in an algal biofilm airlift photobioreactor», *Algal Res.*, vol. 21, pp. 9-15, ene. 2017, doi: 10.1016/j.algal.2016.11.004.
- [128] J. L. Acero, K. Stemmler, y U. Von Gunten, «Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: A predictive tool for drinking water treatment», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, n.º 4, pp. 591-597, 2000, doi: 10.1021/es990724e.
- [129] M. J. Gómez, M. J. Martínez Bueno, S. Lacorte, A. R. Fernández-Alba, y A. Agüera, «Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast», *Chemosphere*, vol. 66, n.º 6, pp. 993-1002, ene. 2007, doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.07.051.
- [130] A. Finizio, M. Vighi, y D. Sandroni, «Determination of n-octanol/water partition coefficient (K<sub>ow</sub>) of pesticide critical review and comparison of methods», *Chemosphere*, vol. 34, n.º 1, pp. 131-161, ene. 1997, doi: 10.1016/S0045-6535(96)00355-4.
- [131] T. Kupper, C. Plagellat, R. C. Brändli, L. F. de Alencastro, D. Grandjean, y J. Tarradellas, «Fate and removal of polycyclic musks, UV filters and biocides during wastewater treatment», *Water Res.*, vol. 40, n.º 14, pp. 2603-2612, ago. 2006, doi: 10.1016/j.watres.2006.04.012.
- [132] J. Li *et al.*, «Isolation and characterization of 3,5,6-trichloro-2-pyridinol-degrading *Ralstonia* sp. strain T6», *Bioresour. Technol.*, vol. 101, n.º 19, pp. 7479-7483, oct. 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.04.030.
- [133] Y. Deng, Y. Zhang, Y. Lu, Y. Zhao, y H. Ren, «Hepatotoxicity and nephrotoxicity induced by the chlorpyrifos and chlorpyrifos-methyl metabolite, 3,5,6-trichloro-2-pyridinol, in orally exposed mice», *Sci. Total Environ.*, vol. 544, pp. 507-514, feb. 2016, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.11.162.
- [134] R. R. Giri, H. Ozaki, T. Okada, S. Taniguchi, y R. Takanami, «Factors influencing UV photodecomposition of perfluorooctanoic acid in water», *Chem. Eng. J.*, vol. 180, pp. 197-203, ene. 2012, doi: 10.1016/j.cej.2011.11.049.
- [135] H. Shemer y K. G. Linden, «Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment», *J. Hazard. Mater.*, vol. 136, n.º 3, pp. 553-559, ago. 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.028.
- [136] D. Mijin *et al.*, «A study of the photocatalytic degradation of metamitron in ZnO water suspensions», *Desalination*, vol. 249, n.º 1, pp. 286-292, nov. 2009, doi: 10.1016/j.desal.2008.10.030.
- [137] L. Huang, H. Jing, Z. Cheng, y W. Dong, «Different photodegradation behavior of 4-tert-octylphenol under UV and VUV irradiation in aqueous solution», *J.*

- Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 251, pp. 69-77, ene. 2013, doi: 10.1016/j.jphotochem.2012.10.014.
- [138] S. Na, C. Jinhua, M. Cui, y J. Khim, «Sonophotolytic diethyl phthalate (DEP) degradation with UVC or VUV irradiation», *Ultrason. Sonochem.*, vol. 19, n.º 5, pp. 1094-1098, sep. 2012, doi: 10.1016/j.ultsonch.2011.10.004.
- [139] J. Campo, A. Masiá, C. Blasco, y Y. Picó, «Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four Mediterranean River Basins», *J. Hazard. Mater.*, vol. 263, pp. 146-157, dic. 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.09.061.
- [140] Carlo. Crescenzi, Antonio. Di Corcia, M. Diab. Madbouly, y Roberto. Samperi, «Pesticide stability studies upon storage in a graphitized carbon black extraction cartridge.», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, n.º 9, pp. 2185-2190, sep. 1995, doi: 10.1021/es00009a006.
- [141] N. Nakada *et al.*, «Removal of Selected Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) and Endocrine-Disrupting Chemicals (EDCs) during Sand Filtration and Ozonation at a Municipal Sewage Treatment Plant», *Water Res.*, vol. 41, pp. 4373-82, dic. 2007, doi: 10.1016/j.watres.2007.06.038.
- [142] K. Manoli, L. M. Morrison, M. W. Sumarah, G. Nakhla, A. K. Ray, y V. K. Sharma, «Pharmaceuticals and pesticides in secondary effluent wastewater: Identification and enhanced removal by acid-activated ferrate(VI)», *Water Res.*, vol. 148, pp. 272-280, ene. 2019, doi: 10.1016/j.watres.2018.10.056.
- [143] D. E. Santiago *et al.*, «Optimization of the degradation of imazalil by photocatalysis: Comparison between commercial and lab-made photocatalysts», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 138-139, pp. 391-400, jul. 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.03.024.
- [144] L. N. Nguyen *et al.*, «Enhancement of removal of trace organic contaminants by powdered activated carbon dosing into membrane bioreactors», *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, n.º 2, pp. 571-578, mar. 2014, doi: 10.1016/j.jtice.2013.05.021.
- [145] D. Serrano, S. Suárez, J. Lema, y F. Omil, «Removal of persistent pharmaceutical micropollutants from sewage by addition of PAC in a sequential membrane bioreactor», *Water Res.*, vol. 45, pp. 5323-33, ago. 2011, doi: 10.1016/j.watres.2011.07.037.
- [146] J. Margot *et al.*, «Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon?», *Sci. Total Environ.*, vol. 461-462, pp. 480-498, sep. 2013, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.034.
- [147] J. Margot *et al.*, «Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon?», *Sci. Total Environ.*, vol. 461-462, pp. 480-498, sep. 2013, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.034.
- [148] M. M. Huber, S. Canonica, G.-Y. Park, y U. Von Gunten, «Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, n.º 5, pp. 1016-1024, 2003, doi: 10.1021/es025896h.
- [149] R. Rosal *et al.*, «Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation», *Emerg. Contam. Water Occur. Fate Remov. Assess. Water Cycle Wastewater Drink. Water*, vol. 44, n.º 2, pp. 578-588, ene. 2010, doi: 10.1016/j.watres.2009.07.004.
- [150] J. Margot *et al.*, «Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon?», *Sci. Total Environ.*, vol. 461-462, pp. 480-498, sep. 2013, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.034.

- [151] M. Kahle, I. J. Buerge, A. Hauser, M. D. Müller, y T. Poiger, «Azole Fungicides: Occurrence and Fate in Wastewater and Surface Waters», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n.º 19, pp. 7193-7200, oct. 2008, doi: 10.1021/es8009309.
- [152] A. Fernández-Alba, D. Hernando, A. Agüera, J. Caceres, y S. Malato, «Toxicity assays: A way for evaluating AOPs efficiency», *Water Res.*, vol. 36, pp. 4255-62, nov. 2002, doi: 10.1016/S0043-1354(02)00165-3.
- [153] S. Waclawek, H. V. Lutze, K. Grübel, V. V. T. Padil, M. Černík, y Dionysios. D. Dionysiou, «Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review», *Chem. Eng. J.*, vol. 330, pp. 44-62, dic. 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.07.132.
- [154] Y.-H. Guan, J. Ma, X.-C. Li, J.-Y. Fang, y L.-W. Chen, «Influence of pH on the Formation of Sulfate and Hydroxyl Radicals in the UV/Peroxymonosulfate System», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, n.º 21, pp. 9308-9314, nov. 2011, doi: 10.1021/es2017363.
- [155] J. Deng *et al.*, «Degradation of the antiepileptic drug carbamazepine upon different UV-based advanced oxidation processes in water», *Chem. Eng. J.*, vol. 222, pp. 150-158, abr. 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.02.045.