

Contaminantes emergentes: Problemática, impacto y su tratamiento por procesos de oxidación avanzada

Emerging contaminants: Problems, impact and their treatment by advanced oxidation processes

Daryl Rafael Osuna-Laveaga y Edgar David Moreno-Medran

Resumen / Abstract

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son tecnologías prometedoras para la eliminación de contaminantes del agua, utilizando especies oxidantes reactivas como los radicales hidroxilo. A pesar de su eficacia, se necesitan más investigaciones para desarrollar POA rentables, incluyendo nuevos fotocatalizadores y el uso de energía solar. El futuro de los POA se centra en su aplicación a escala industrial, la integración con sistemas fotovoltaicos para una mayor sostenibilidad y su combinación con tratamientos convencionales en las plantas de tratamiento de aguas residuales.

Palabras clave: fenton, fotocatalisis, ozonación, pesticidas, antibióticos, aditivos.

Advanced oxidation processes (AOP) are promising technologies for the removal of contaminants from water using reactivating oxidant species such as hydroxyl radicals. Despite their effectiveness, more research is needed to develop cost-effective AOPs, including new photocatalysts and the use of solar energy. The future of POAs focuses on their application on an industrial scale, integration with photovoltaic systems for greater sustainability and their combination with conventional treatments in wastewater treatment plants.

Keywords: Fenton, photocatalysis, ozonation, pesticides, antibiotics, additives.

a. Departamento de Ciencias Básicas y Aplicadas, Centro Universitario de Tonalá, Universidad de Guadalajara. Nuevo Perif. Ote. 555, Ejido San José, Tateposco, Tonalá, Jalisco, CP 45425. México. daryl.osuna@academicos.udg.mx (autor responsable).

Introducción

El presente documento explora el tema de los contaminantes emergentes, un grupo de contaminantes cuya presencia es cada vez mayor en sistemas acuáticos y que debido al efecto negativo a la salud de seres vivos y a la falta de regulación, ha cobrado mayor interés por parte de la comunidad científica. El documento analiza los desafíos que plantean estos contaminantes y destaca la importancia de los procesos de oxidación avanzada como tecnologías eficaces para eliminarlos de las aguas residuales, así como sus características principales tomando en cuenta tratamientos reportados en la literatura sobre algunos contaminantes emergentes, como pesticidas, plastificantes, micro y nanoplásticos y colorantes.

¿Qué son los compuestos emergentes?

Los contaminantes emergentes son una clase de contaminantes que han ganado mucha atención en los últimos años debido a su presencia generalizada en diferentes matrices ambientales y sus posibles efectos adversos sobre la salud humana y los ecosistemas (Giwa et al., 2021). Se trata de sustancias químicas que no se controlan ni regulan habitualmente, pero que se han detectado en diversos cuerpos de agua y abarcan una amplia gama de compuestos sintéticos y naturales, como productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, pesticidas, productos químicos industriales y subproductos de desinfección (Rathi et al., 202). A menudo se introducen en el ambiente a través de escorrentías agrícolas y eliminación inadecuada de residuos domésticos e industriales que llegan al sistema de drenaje, terminando en plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR).

El creciente uso y producción de estos contaminantes ha llevado a su detección generalizada en el medio ambiente, lo que genera preocupación sobre su impacto en la salud de los seres vivos acuáticos y terrestres, incluidos los seres humanos, ya que hay evidencia de su efecto negativo a la salud en modelos *in vivo* e *in vitro*, aún en pequeñas concentraciones. La presencia de contaminantes emergentes en el ambiente es una preocupación importante debido a su potencial de bioacumulación, persistencia y toxicidad (Richardson y Kimura, 2017; Gomes et al., 2020), provocando efectos adversos en los organismos acuáticos, incluida la alteración de funciones endocrinas, deterioro reproductivo y reducción del crecimiento y la supervivencia. Además, el potencial para el desarrollo de bacterias resistentes a los antibióticos debido a la presencia de residuos farmacéuticos en el ambiente es un problema de salud pública emergente (Khan et al., 2022; Mandarić et al., 2015).

Algunos ejemplos comunes de contaminantes emergentes incluyen productos farmacéuticos como antibióticos, antidepresivos y hormonas; productos de cuidado personal como fragancias, exfoliantes y filtros UV; productos químicos industriales como compuestos de perfluorato y retardantes de llama; aditivos alimenticios; recubrimientos en industria automotriz y textil, así como micro y nanoplásticos (Khan et al., 2022). A la fecha, existe una lista con más de 3000 tipos de contaminantes emergentes (Ouda et al., 2021; Mohammadi et al., 2022).

Procesos de oxidación avanzada

En general, los contaminantes emergentes no se eliminan mediante los procesos convencionales de las PTAR, lo que les permite ingresar a todas las fuentes de agua subterráneas y superficiales en las que se vierten los efluentes tratados (ríos, lagos, lagunas, arroyos y océanos) (Richardson y Kimura, 2017). En los últimos años, los procesos de oxidación avanzada (POA) han surgido como tecnologías prometedoras para la eliminación de contaminantes emergentes del agua y las aguas residuales. Estos procesos implican la generación de especies oxidantes altamente reactivas, como los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), que pueden degradar eficazmente y llevar a la mineralización una amplia gama de contaminantes orgánicos, incluidos muchos contaminantes emergentes (Richardson y Kimura, 2017; Khan et al., 2022).

Ejemplos específicos de contaminantes emergentes que se han tratado con éxito mediante POA incluyen productos farmacéuticos, aditivos industriales, productos de cuidado personal y pesticidas (Baskaran et al., 2021).

Algunos de los POA que se han empleado incluyen la fotocatalisis heterogénea, el proceso Fenton, electro-Fenton, ozonación y los procesos de oxidación basados en ultrasonidos. En el proceso Fenton, se emplea una combinación de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y sales de hierro ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) para generar $\bullet\text{OH}$ (Kim et al., 2022); las condiciones experimentales que afectan la eficiencia de este proceso incluyen el pH, la dosis de reactivos, la temperatura y el tiempo de reacción (Bach et al., 2009). Asimismo, se han realizado modificaciones al proceso Fenton, como el foto-Fenton y el electro-Fenton, que incorporan la radiación UV-Visible, o la electroquímica, para mejorar la generación de los radicales (Baskaran et al., 2021). Los procesos de fotocatalisis heterogénea utilizan semiconductores como el TiO_2 , CeO_2 e incluso sales de hierro irradiados con luz UV o visible para producir $\bullet\text{OH}$. Por otro lado, la oxidación electroquímica emplea una corriente eléctrica aplicada a una celda electroquímica para generar especies oxidantes in situ a partir del agua y/o el oxígeno disuelto (Miklos et al., 2018).

Tratamiento de contaminantes emergentes por procesos de oxidación avanzada

Entre los reportes de la degradación de contaminantes emergentes en literatura se encuentra el trabajo de Moreno-Medrano et al., (2021) y colaboradores, quienes degradaron ciprofloxacina por medios electroquímicos empleando materiales porosos de quitosano como catalizador para generar $\bullet\text{OH}$, con un cátodo de malla de carbono perfluoroetileno y un ánodo de Ti/Pt en un reactor con un volumen de 50 mL, y una densidad de corriente constante: 50-100 mA/cm². Los materiales sintetizados, al ser utilizados como soporte para nanopartículas de magnetita, demostraron ser eficientes en la degradación de ciprofloxacina mediante reacciones de tipo electro-Fenton en catálisis heterogénea, alcanzando una remoción de hasta 95% en los primeros 90 min de reacción.

Otro trabajo interesante que evalúa la degradación de pesticidas es el desarrollado por Boukhemkhem et al., (2023), quienes emplearon un proceso Fenton heterogéneo con hierro y cata-

lizadores preparados a partir de arcillas de bentonita y caolinita, y concentraciones de peróxido de hidrógeno de 23.2 y 26.7 mg/L, evaluando temperaturas de reacción de 25, 40 y 55° C. Los pesticidas por degradar fueron nitenpiram y acetamiprid, con porcentajes de remoción de hasta el 100% a los 250 min de reacción, con mejores resultados a una temperatura de 55° C.

Otro contaminante emergente es el colorante naranja G (OG), usado para teñir tejidos animales en citología. Sun et al., (2009) emplearon el proceso Fenton para degradar muestras de agua con este colorante, evaluando parámetros como el pH, dosis de peróxido de hidrógeno y sal de hierro, temperatura y concentración del colorante. La decoloración de OG aumentó con el incremento de la temperatura de reacción, las eficiencias de decoloración dentro de 60 minutos fueron de más del 94.6%.

Llorente-García et al., evaluaron la degradación de microplásticos (MP) de alta y baja densidad en la reacción fotocatalítica empleando TiO₂ como fotocatalizador. Los microplásticos se obtuvieron a partir de exfoliantes faciales comerciales (productos de cuidado personal) y láminas de plástico provenientes de bolsas de supermercado. El estudio se centra en los efectos del tamaño y la forma de los microplásticos, así como la pérdida de masa y el cálculo del índice carbonilo por FTIR, como resultado de la degradación utilizando un recubrimiento mesoporoso de N-TiO₂ y luz visible. Según los resultados presentados por los autores, la degradación fotocatalítica de los MP y láminas de plástico estuvo influenciada por el tamaño (los MP más pequeños se degradan más eficientemente) y por la forma (las películas plásticas mostraron una menor degradación en comparación con los MP esféricos); las películas plásticas mostraron una pérdida de masa de 4.65% a las 50 horas de reacción. La desventaja del tratamiento de micro y nanoplásticos es evidentemente los largos tiempos de reacción y las dificultades que implica la medición y cuantificación de partículas pequeñas por métodos gravimétricos, surgiendo la necesidad de utilizar otras tecnologías para la medición de la forma y del tamaño de partícula.

Flores-Payán et al., (2017) trataron el plastificante Bisfenol A (BPA) con ozonación; este contaminante es un disruptor endócrino. Emplearon un reactor de 5 L con una solución diluida de BPA, con una dosis de ozono de 9 g/L y diferentes pH, entre ellos pH alcalinos para promover la vía de generación de •OH. Los autores reportan una degradación del 100% del contaminante a los 3 segundos de reacción, demostrando que la ozonación puede ser aplicada como una tecnología amigable con el ambiente al no generar subproductos tóxicos a la atmósfera (ya que el ozono se convierte nuevamente en oxígeno), así como una tecnología económica a mediano y largo plazo.

Conclusiones y perspectivas

Existe una gran variedad de CE con diferentes características y que se encuentran en pequeñas concentraciones en diferentes cuerpos de agua, lo que se traduce en la necesidad de desarrollar técnicas muy específicas para su detección. La principal preocupación de los CE es que es imposible contenerlos y son ubicuos, lo que implica que están en contacto con todos los seres vivos, ocasionando efectos negativos a la salud. Para contribuir en la mitigación de estos problemas, se requiere desarrollar POA económicos que involucren nuevos fotocatalizadores o combinación de fotocatalizadores funcionales con la radiación solar, y evitar el empleo de reactivos, como el

peróxido de hidrógeno, que puede incrementar los costos operativos del proceso. Los tratamientos convencionales de las PTAR y de las plantas potabilizadoras no degradan los contaminantes emergentes, y la mayoría de las tecnologías potenciales solo están a nivel laboratorio, por lo que es de vital importancia su evaluación en escala piloto e industrial; también es prudente evaluar la implementación de POA antes y después de las principales etapas de las PTAR para favorecer la biodegradación y depurar el agua antes de verter los efluentes en cuerpos de agua. Finalmente, se requiere implementar tecnologías viables considerando su acoplamiento con sistemas fotovoltaicos para ser considerados tecnologías sostenibles y sustentables.

Bibliografía

- Miklos, D.B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K.G., Drewes, J.E. y Hübner, U. (2018), Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review. *Water Res.* 2018, 1;139:118-131. doi: 10.1016/j.watres.2018.03.042
- Baskaran, S., Oumabady, S. y Periasamy, K. (2021), Integrated Advanced Oxidation Process for the Treatment of Pharmaceutical Effluent. *Madras Agricultural Journal* 107(10-12):1-5. DOI: 10.29321/MAJ.10.000521
- Bach, A., Zelmanov, G. y Semiat, R. (2009). Wastewater mineralization using advanced oxidation process. *Desalination and Water Treatment*, 6(1-3), 152-159. <https://doi.org/10.5004/dwt.2009.661>
- Kim, S., Sin, A., Nam, H., Park, Y., Lee, H. y Han, C. (2022), Advanced oxidation processes for microplastics degradation: A recent trend. *Chemical Engineering Journal Advances* 9, 100213. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100213>
- Mohammadi, A., Dobaradaran, S., Schmidt, T.C. y Spitz, J.S. (2022), Emerging contaminants migration from pipes used in drinking water distribution systems: a review of the scientific literature. *Environmental Science and Pollution Research* 29(50):1-27. 10.1007/s11356-022-23085-7.
- Ouda, M., Kadadou, D., Swaidan, B., Al-Othman, A., Al-Asheh, S., Banat, F. y Hasan, S.W. (2021), Emerging contaminants in the water bodies of the Middle East and North Africa (MENA): A critical review. *Science of The Total Environment*, 754, 142177. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142177>.
- Sun, S., Li, C., Sun, J., Shi, S., Fan, M. y Zhou, Q. (2009), Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials* 161(2-3), 1052-1057. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.04.080
- Peña-Jaramillo, J.P., Moreno-Medrano, E.D., Pérez-García, M.G., Pelayo-Vázquez, J.B. Gutiérrez-Becerra, A. y Medel-Reyes, A. (2021). Emerging Contaminants Removed by Electro-Fenton Heterogeneous Using Porous Material of Chitosan and Magnetite Nanoparticles. *ECS Transactions*, 101(1),101-112. 10.1149/10101.0101ecst.
- Llorente-García, B.E., Hernández-López, J.M., Zaldívar-Cadena, A.A., Siligardi, C. y Cediño-González, E.I. (2020), First Insights into Photocatalytic Degradation of HDPE and LDPE Microplastics by a Mesoporous N-TiO₂ Coating: Effect of Size and Shape of Microplastics. *Coatings*, 10(7), 658. doi:10.3390/coatings10070658

- Boukhemkhem, A., Bedia, J., Belver, C. y Molina, C.B. (2023). Degradation of pesticides by heterogeneous Fenton using iron-exchanged clays. *Catalysis Communications* 183, 106771. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2023.106771>
- Giwa, A., Yusuf, A., Balogun, H A., Sambudi, N S., Bilad, M R., Adeyemi, I., Chakraborty, S. y Curcio, S. (2021). Recent advances in advanced oxidation processes for removal of contaminants from water: A comprehensive review. *Elsevier BV*, 146, 220-256. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.015>
- Gomes, I.B., Maillard, J., Simões, L.C. y Simões, M. (2020), Emerging contaminants affect the microbiome of water systems—strategies for their mitigation. *Nature Portfolio*, 3(1). <https://doi.org/10.1038/s41545-020-00086-y>
- Khan, S., Naushad, M., Govarathanan, M., Iqbal, J. y Alfadul, S.M. (2022). Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research. *Elsevier BV*, 207, 112609-112609. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112609>
- Mandarić, L., Čelić, M., Marcé, R., y Petrović, M. (2015). Introduction on Emerging Contaminants in Rivers and Their Environmental Risk. *Springer Nature*, 3-25. https://doi.org/10.1007/698_2015_5012
- Rathi, B.S., Kumar, P.S. y Show, P.L. (2021). A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. *Elsevier BV*, 409, 124413-124413. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124413>
- Richardson, S.D. y Kimura, S.Y. (2017). Emerging environmental contaminants: Challenges facing our next generation and potential engineering solutions. *Elsevier BV*, 8, 40-56. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.04.002>