



Universidad de Concepción

Facultad de Ciencias Ambientales
Programa de Doctorado en Ciencias Ambientales mención Sistemas Acuáticos
Continetales

**Presencia de Microcontaminantes Orgánicos en el río
Bíobío: Evaluación de Procesos de Oxidación Avanzada,
UV/H₂O₂ y O₃/CAP, como alternativas para su abatimiento**

Tesis para optar al grado de

Doctor en Ciencias Ambientales mención Sistemas Acuáticos Continetales

Oscar Alejandro Rozas Plaza

Profesor Guía: Dr. Héctor Mansilla González

Dpto. de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas

Universidad de Concepción

CONCEPCIÓN-CHILE

2016

Profesores integrantes comisión evaluadora:

Dr. Héctor D. Mansilla

Evaluador Interno

Facultad de Ciencias Químicas

Universidad de Concepción, Chile



Dra. Ana Carolina Baeza

Evaluador Interno

Facultad de Ciencias Ambientales

Universidad de Concepción, Chile

Dr. Roberto Urrutia

Evaluador Interno

Facultad de Ciencias Ambientales

Universidad de Concepción, Chile

Dra. María Cristina Yeber

Evaluador Externo

Facultad de Ciencias

Universidad Católica de la Santísima Concepción, Chile

Agradecimientos

Existe un sentimiento de satisfacción y temor, que refleja el término de una ardua etapa y el inicio de otras nuevas aventuras.

Esta finalización de mi trabajo doctoral se la debo a cada uno de las personas que estuvieron ahí para sus consejos desde los más prácticos a los académicos y de amistad. Como es difícil nombrarlos a todos estoy muy agradecido de todos aquellos que pertenecen a la Facultad de Química (mi segunda casa), al Centro EULA, Centro de Biotecnología y al laboratorio de Química Ambiental en Brasil.

Profesor Héctor y Ana Carolina, su constante apoyo, amistad y profesionalismo hicieron de este un trabajo redondo, no lo hubiera logrado sin su arduo compromiso.

A mi familia, que a pesar de no llamar ya que siempre estaba “ocupado”, ellos estuvieron ahí.

A mis grandes amores, Ivonne y Sofía, no puedo tener mejores compañeras de vida, gracias por amarme tanto y estar siempre conmigo.



Financiamientos

Esta tesis ha sido realizada con el financiamiento otorgado por:

- Beca para estudios de doctorado en Chile, Conicyt
- Beca de pasantía doctoral en el extranjero, REDOC
- Proyecto Fondecyt Chile n°1110606
- Proyecto Fondap n° 15110019

Agradecimientos:

Dr. Héctor D. Mansilla

Laboratorio de Química Orgánica Ambiental, Departamento de Química Orgánica,
Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Chile.

Dra. Ana Carolina Baeza

Grupo de Ingeniería y Biotecnología Ambiental, Departamento de Ingeniería
Ambiental, Facultad de Ciencias Ambientales, Centro EULA, Universidad de
Concepción, Chile.

Dr. Wilson F. Jardim

Laboratorio de Química Ambiental, Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

Dr. Juanita Freer Calderón

Facultad de Ciencias Químicas y Centro de Biotecnología, Universidad de
Concepción

Dr. Roberto Urrutia Pérez

Laboratorio de Bioensayos, Facultad de Ciencias Ambientales, Centro EULA,
Universidad de Concepción

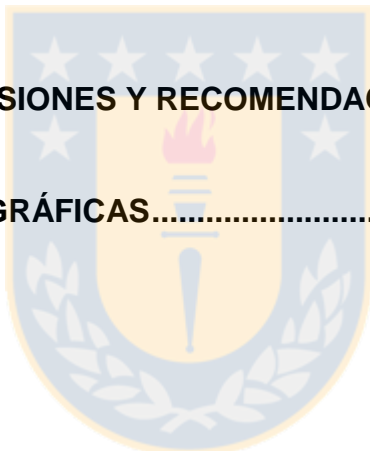
TABLA DE CONTENIDO

Índice de Figuras	viii
Índice de Tablas	x
Nomenclatura	xii
Resumen	xiii
Abstract	xv
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	1
I.1 Problemática ambiental de los microcontaminantes orgánicos.	1
I.2 Antecedentes de los microcontaminantes orgánicos estudiados	13
I.2.1 Atrazina	13
I.2.2 Carbamazepina.....	16
I.2.3 Diclofenaco.....	17
I.2.4 Triclosán.....	18
I.3 Tecnologías utilizadas para la transformación y/o remoción de los microcontaminantes orgánicos.	21
I.3.1 Antecedentes de algunas tecnologías convencionales de tratamiento	21
I.3.1.1 Planta de tratamiento de agua potable (PTAP).....	21
I.3.1.2 Planta de tratamiento de aguas servidas (PTAS).....	22
I.3.2 Procesos de Adsorción con Carbón Activado.....	22
I.3.3 Ozono (O ₃) como sistema de tratamiento	27
I.3.4 Procesos de Oxidación Avanzados (POAs).....	32
I.3.4.1 Procesos fotoquímicos en el tratamiento de aguas: UV ₂₅₄ y UV/H ₂ O ₂	34
I.3.4.2 Ozono y carbón activado.	36
CAPÍTULO II: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	43
II.1 Hipótesis.....	43
II.2 Objetivo General	44
II.3 Objetivos específicos	44

CAPÍTULO III: Organic Micropollutants (OMPs) in Natural Waters: Oxidation by UV/H₂O₂ Treatment and Toxicity Assessment.....	45
Abstract	45
1. Introduction.....	46
2. Materials and Methods.....	49
2.1 Standards and reagents	49
2.2 Experimental.....	50
2.2.1 Sampling and sample preparation for OMPs determination.....	51
2.2.2 Photochemical experiments for OMPs transformation.....	53
2.2.3 Bioassays and toxicity tests with <i>Daphnia magna</i>	57
2.3 Analytical determination of selected micropollutants	58
2.3.1 Determination of OMPs using LC-MS/MS.....	58
2.3.2 HPLC-UV/Vis method for OMPs treated with UV and UV-H ₂ O ₂	60
3. Results and discussion.....	60
3.1 Occurrence of OMPs in Biobío river surface water, tap water, and drinking water and wastewater treatment plants.....	60
3.2 OMPs transformation with UV and UV/H ₂ O ₂ treatments.....	63
3.3 Toxicity evaluation using <i>Daphnia magna</i>	65
4. Conclusions	67
5. Acknowledgements.....	67
6. References	68

CAPÍTULO IV: Organic Micropollutants (OMPs) oxidation by Ozone: Effect of activated carbon on toxicity abatement.....	74
Abstract	74
1. Introduction	75
2. Material and methods	78
2.1 Materials and chemicals	78
2.2 Ozonation and ozone/powdered activated carbon experiments	80
2.3 Toxicity test with <i>Daphnia magna</i>	82
2.4 Analytical procedures.....	82
2.4.1 Activated carbon characterization.....	82
2.4.2 OMPs concentration.....	83

2.4.3 OMPs degradation products quantification	83
2.4.4 Ozone and hydrogen peroxide solution concentration	84
2.4.5 Background water matrix.....	84
3. Results and discussion	85
3.1 OMPs transformation by ozone and ozone/powdered activated carbon	85
3.2 Identification of organic acid intermediates	89
3.3 Toxicity evaluation using <i>Daphnia magna</i>	91
4. Conclusions.....	93
Acknowledgements	93
References.....	94
CAPÍTULO V: DISCUSIÓN	102
CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES FINALES.....	114
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115



Índice de Figuras

Capítulo I

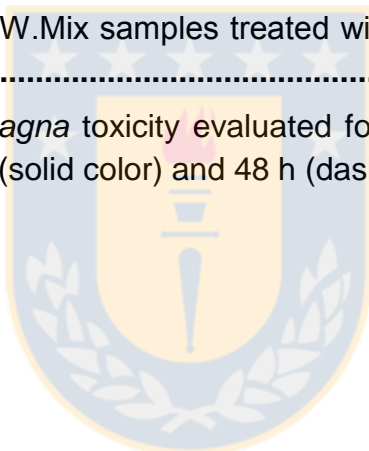
Fig. 1. Esquema general de las diferentes fuentes y rutas de incorporación de múltiples microcontaminantes orgánicos hacia el medio ambiente natural.	2
Figura 2. Formas extremas de las estructuras de resonancia en la molécula de ozono.	28
Figura 3. Rutas de reacción del ozono.....	29

Capítulo III

Fig. 1. Sampling points map: Lonquimay (S1), Hualqui WWTP (S2); Raw water collected at the intake of DWTP (S3); DWTP, Concepción city (S4); tap water, Concepción city (S5) and Hualpén WWTP (S6).....	54
Fig. 2. Quasi-collimated beam apparatus.	55
Fig. 3. Output line of UV emission of low-pressure lamps and absorbance spectra of ATZ (green), CBZ (orange), DCL (red) (3 mg L^{-1}) and TCS (blue) (2 mg L^{-1}) in Ultrapure water, UPW.Mix (black) and NW.Mix (brown). All spectra at pH 7.4 (± 0.5).	56
Fig. 4. Determination of ATZ (green), CAF (brown), DCL (red) and TCS (blue) in Lonquimay (S1), raw water collected at the intake of DWTP (S3), stages of DWTP (S4.1, S4.2, S4.3) and tap water (S5), 4a, and stages of wastewater treatment plant for Hualqui (S2.1, S2.2, S2.3) and Hualpén (S6.1, S6.2, S6.3), 4b.....	62
Fig. 5. Transformation of ATZ (5a), CBZ (5b), DCL (5c) and TCS (5d), with UV (cube) and UV/H ₂ O ₂ (cylinder) treatment. All UV/H ₂ O ₂ experiments were performed with an initial H ₂ O ₂ concentration of 10 mg L^{-1} . UPW (ultrapure water), NW (natural water), Ind. (individual) and Mix (mixture of the four targeted compounds studied). UV and UV/H ₂ O ₂ experiments was performed at least in triplicate.	64
Fig. 6. Changes in <i>D. magna</i> toxicity (evaluated for 24 and 48 h) in ultrapure water OMPs mixtures treated with UV/H ₂ O ₂ process. OMPs mixtures consisted in (1) Mix.A containing ATZ, CBZ and DCL, and (2) Mix.B containing ATZ, CBZ DCL and TCS. .	66

Capítulo IV

Fig. 1. Schematic diagram of the ozonation system.	81
Fig. 2. Ozone transformation of individual compounds (UPW.Ind, green) (a) ATZ, (b) CBZ, (c) DCL and (d) TCS, and ozone solution concentration (black dash line). Degradation of each OMP in mixture for UPW.Mix (Blue) and NW.Mix (red) experiments with ozone (solid line) and ozone-PAC (dash line): (e) ATZ, (f) CBZ, (g) DCL and (h) TCS. The solid black line illustrates the effect of 0.1 mM TBA addition on the ozonation process for each compound on UPW.Mix.	86
Fig. 3. FTIR spectra of the untreated PAC (Blue) and the O ₃ 60 min treated PAC (red).	89
Fig. 4. Organic acids formation in the UPW.Mix/O ₃ reaction. Oxalic acid (black), fumaric acid (green), oxamic acid (blue), maleic acid (red) and acetic acid (grey).	90
Fig. 5. TOC profile of UPW.Mix samples treated with ozone (•) and ozone-powdered activated carbon (◦).	91
Fig. 6. Changes in <i>D. magna</i> toxicity evaluated for O ₃ (blue) and O ₃ /PAC (grey) in UPW.Mix reactions. 24 h (solid color) and 48 h (dashed color).	92



Índice de Tablas

Capítulo I

Tabla 1. Presencia de microcontaminantes orgánicos en diferentes cuerpos de agua a nivel mundial.	4
Tabla 2. Presencia y remoción (%) de atrazina (ATZ), carbamazepina (CBZ), diclofenaco (DCL) y triclosán (TCS) utilizando procesos convencionales en el tratamiento de aguas servidas y producción de agua potable.	7
Tabla 3. Descripción general de las propiedades físico-químicas de los contaminantes atrazina (ATZ), carbamazepina (CBZ), diclofenaco (DCL) y triclosán (TCS).	20
Tabla 4. Remoción y transformación de atrazina (ATZ), carbamazepina (CBZ), diclofenaco (DCL) y triclosán (TCS) utilizando procesos convencionales de cloración y adsorción como tratamiento.	25
Tabla 5. Potenciales óxido-reducción de diferentes agentes oxidantes (Seeger, 2007).	27
Tabla 6. Ejemplos de transformación (%) de atrazina (ATZ), carbamazepina (CBZ), diclofenaco (DCL) y triclosán (TCS) utilizando los procesos de O ₃ , O ₃ /CAP, UV ₂₅₄ y UV/H ₂ O ₂	39

Capítulo III

Table 1. Overview of physico-chemical properties of atrazine (ATZ), carbamazepine (CBZ), diclofenac (DCL) and triclosan (TCS).	50
Table 2. Physico-chemical parameters of Biobío river water collected on winter season (July 2014) at the Concepción city drinking water treatment plant intake.	51
Table 3. Locations and coding of OMPs sampling stations.	55
Table 4. Multiple reaction monitoring conditions used for the analysis of analytes in LC-MS/MS.....	59
Table 5. Acute toxicity value for LC_{50-24h} and LC_{50-48h} for <i>D. magna</i> on individual ATZ, CBZ, DCL and TCS. All assays were performed in UPW using an OMPs initial concentration based on their water solubility. Reference values are shown.	59

Capítulo IV

Table 1. Physico-chemical and toxicity properties of atrazine (ATZ), carbamazepine (CBZ), diclofenac (DCL) and triclosan (TCS).	79
Table 2. Textural properties of activated carbon.....	79
Table 3. Physico-chemical parameters of Biobío river water collected on offspring season (November 2016).....	80

Capítulo V

Tabla 1. Detección de microcontaminantes orgánicos en el río Biobío y sistemas de tratamientos de agua potable y servidas.....	103
---	------------

Nomenclatura

ATZ= atrazina

CA= carbón activado

CAG= carbón activado granular

CAP= carbón activado en polvo

CBZ= carbamazepina

CE₅₀= concentración efectiva

CEs= contaminantes emergentes

CL= concentración letal

COT= carbono orgánico total

DCL= diclofenaco

EDCs= endocrine disruptors compounds

LOEC= lowest observed effect concentration

MON= materia orgánica natural

NOEC= no observed effect concentration

OMPs= organic micropollutants

POAs= procesos de oxidación avanzados

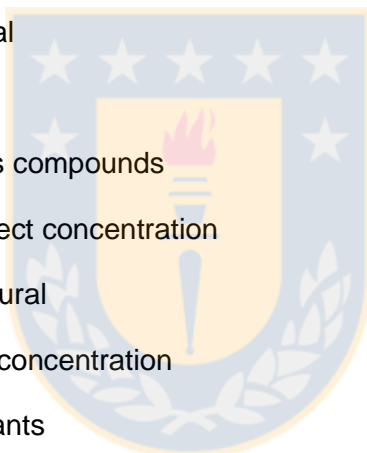
PPCPs= pharmaceuticals and personal care products

PTAS= planta de tratamiento de aguas servidas

PTAP= planta de tratamiento de agua potable

TCS= triclosán

USEPA= United States Environmental Protection Agency



Resumen

Las actividades industriales y productivas, a nivel mundial, han incorporado incesantemente una gran variedad de microcontaminantes orgánicos (OMPs) en el medio natural, lo cual ha sido reportado principalmente en regiones de Europa, Asia y América del norte. En los últimos años países como Costa Rica, Brasil y Chile han presentado reportes de OMPs en los cauces naturales. Este estudio es desarrollado en la región del Biobío, Chile, en donde actividades forestales, agroindustria, junto a los asentamientos urbanos e industriales, han agregado al medio ambiente una vasta lista de compuestos. Debido a esto, variadas sustancias de uso intensivo como herbicidas, fármacos y productos del cuidado personal son constantemente introducidas en los sistemas hídricos, afectando a la biota y contaminando fuentes naturales de abastecimiento de agua para su potabilización.

La producción de agua potable y el tratamiento de aguas servidas en Chile, están basados en procesos físico-químicos y biológicos convencionales, los cuales no siempre son capaces de degradar o remover ciertos tipos de contaminantes. Varios estudios han indicado que OMPs como herbicidas, analgésicos y antimicrobianos están presentes en fuente de abastecimiento de agua potable y aguas servidas. La constante incorporación de OMPs en el sistema de tratamiento de aguas y las propiedades químicas de cada compuesto químico ocasiona que estos sistemas de tratamiento no sean capaces de eliminarlos totalmente. Además algunos de ellos pueden transformarse en compuestos más dañinos en el proceso de cloración, afectando la salud de los organismos, presentando un potencial riesgo al ser humano.

La omnipresencia de microcontaminantes orgánicos en el medio ambiente y sistemas de tratamiento de aguas ha obligado a diseñar nuevas estrategias para un adecuado tratamiento. Amplia literatura ha indicado que sistemas como UV/H₂O₂, ozono (O₃) y ozono/carbón activado en polvo (CAP) son tecnologías eficientes en la transformación y eliminación de contaminantes recalcitrantes.

En este trabajo se identificó la presencia de atrazina (herbicida, ATZ), cafeína (sicotrópico, CAF), diclofenaco (antiinflamatorio, DCL) y triclosán (antibacteriano, TCS) en dos zonas del río Biobío. Ambas zonas son geográficamente distantes y una incluye un área en donde la actividad del ser humano es escasa, y otra ubicada en el tramo final del río, la cual suma todas las actividades antrópicas aguas arriba.

Se determinó que en ambas zonas los cuatro compuestos estudiados estaban presentes, indicando la omnipresencia de este tipo de contaminantes. La presencia de CAF sugiere que existe vertimiento de aguas de origen domiciliario. Como la CAF es un compuesto químico utilizado como marcador de descargas de aguas servidas,

es esperado que múltiples compuestos persistentes y recalcitrantes como fármacos y productos del cuidado personal, que son incorporados desde el sistema de alcantarillado, puedan estar presentes en las aguas del río.

Además se determinó la presencia de ATZ, CAF, DCL y TCS en la PTAP de Concepción y las PTAS de dos localidades ubicadas en el tramo final de la cuenca del río Biobío, Hualqui y Hualpén. En ambas plantas de tratamiento se puede identificar la presencia de los cuatro compuestos en el transcurso y etapa final de los procesos de tratamiento.

Con el fin de evaluar sistemas alternativos para el adecuado tratamiento de OMPs recalcitrantes se realizaron experimentos individuales y en mezcla con ATZ, carbamazepina (anticonvulsivo, CBZ), DCL y TCS con los procesos de UV₂₅₄, UV/H₂O₂, ozono (O₃) y ozono/carbón activado en polvo (O₃/CAP) en agua ultrapura y agua natural del río Biobío.

Al utilizar solo el sistema de UV₂₅₄ es posible observar que las especies químicas DCL y TCS son las más degradadas logrando una transformación ~90% a dosis de UV de 300 y 600 mJ cm⁻², respectivamente. ATZ necesita dosis de UV ~900 mJ cm⁻² para lograr una remoción de ~60%. En cambio CBZ no indica una transformación, permaneciendo inalterada por sobre los 900 mJ cm⁻².

Con UV/H₂O₂, utilizando al inicio de la reacción 10 mg L⁻¹ de H₂O₂, la transformación de DCL y TCS no tiene diferencias significativas a lo observado con el sistema de UV₂₅₄, logrando una oxidación >90% para los compuestos DCL y TCS, con dosis de UV de 300 y 600 mJ cm⁻², respectivamente. En el caso de ATZ y CBZ, fue posible oxidarlos ~80% a dosis superiores de 900 mJ cm⁻². Ensayos de toxicidad aguda con *Dafnia magna* indicaron que el sistema de UV/H₂O₂ permite disminuir la toxicidad inicial de la mezcla de los cuatro compuestos en el transcurso del proceso. Conjuntamente, es posible observar que la transformación de estos OMPs genera compuestos tóxicos para los organismos.

Para el caso de los experimentos realizados con los sistemas de O₃ y O₃/CAP, fue posible oxidar y remover dentro de ~5 min a la CBZ, DCL y TCS. El herbicida ATZ presenta las propiedades más resistentes a la oxidación, donde la adición de CAP en el sistema de ozono mejora su transformación y remoción. Al evaluar la toxicidad aguda con *D. magna* ambos sistemas logran una disminución a medida que aumenta el tiempo de tratamiento hasta los 60 minutos. Con el sistema Ozono se comienza a observar un gradual decaimiento en la toxicidad desde los 5 minutos. La incorporación de CAP en la reacción con ozono permite observar una marcada remoción en la toxicidad desde los 2,5 minutos de tratamiento. Esto permite determinar que el proceso de O₃/CAP es más eficiente en la remoción de la toxicidad de la mezcla de los OMPs estudiados.

Abstract

Industrial and production activities worldwide, have steadily incorporated a variety of organic micropollutants (OMPs) in the natural environment mostly reported in regions of Europe, Asia and North America. In recent years countries like Costa Rica, Brazil and Chile have been presented researches about this issue. A case of study is in the Biobío region, Chile, where forestry, agribusiness, as urban and industrial settlements, have added a long list of compounds. Because of these, many compounds like herbicides, pharmaceuticals and personal care products, are constantly introduced, which are transported by many processes reaching water systems used by human consumption, changing their natural characteristics and affecting the natural biota.

Drinking water production and wastewater treatment incorporates physical-chemical and biological processes which are not capable of removal certain recalcitrant contaminants. Several studies have indicated that OMPs as herbicides, analgesics and antimicrobials are present in source water supply and effluent of sewage. Some of these compounds are transformed into more harmful compounds, affecting natural biota and generating a potential human health risk.

OMPs omnipresence in the environment and water treatment systems have forced to devise new strategies for their oxidation and removal. Extensive literature has indicated that systems such UV/H₂O₂, ozone (O₃) and ozone/powdered activated carbon (PAC) are efficient technologies in the transformation and removal of recalcitrant contaminants.

In this research the presence of atrazine (herbicide ATZ), caffeine (psychotropic, CAF), diclofenac (anti-inflammatory, DCL) and triclosan (antibacterial, TCS) in two areas of the Biobío River was identified. Both study areas are geographically distinct and represent (1) a zone where the human activity is scarce and (2) at the end of the river, which adds all the activities developed by man upstream.

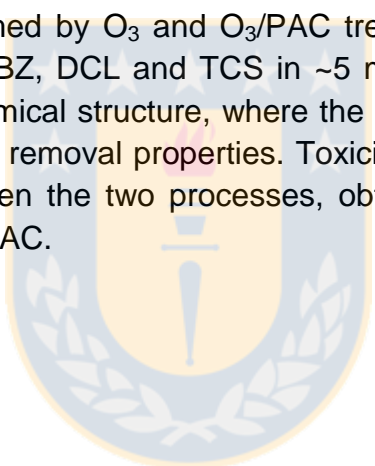
It was determined that in both areas the four compounds studied were present, indicating the omnipresence of these OMPs. The presence of CAF, a wastewater proxy, suggests contamination by sewage effluent, so it's expected that several persistent and recalcitrant compounds as pharmaceuticals and personal care products that are in the river system. Moreover, the presence of ATZ, CAF, DCL and TCS in the drinking water and wastewater treatment plant from two zones at the end of the river basin was determined. In both treatment plants can identify the presence of the four compounds during the process, even at the end of treatment.

In order to evaluate different systems for the proper treatment of recalcitrant OMPs, experiments with model compounds like ATZ, carbamazepine (antiepileptic, CBZ), DCL and TCS were performed, individually and mixture in ultrapure and natural water from Biobío river, with UV/H₂O₂, ozone (O₃) and ozone/powdered activated carbon (O₃/PAC) processes.

For UV₂₅₄ system, DCL and TCS are the most affected compounds, achieved a ~90% transformation at UV doses of 300 and 600 mJ cm⁻², respectively. ATZ needed UV dose of ~900 mJ cm⁻² to achieve only ~60% removal. Instead CBZ not showed transformation over 900 mJ cm⁻².

In the UV/H₂O₂ system, was possible transform >90% DCL and TCS with an UV dose of 300 and 600 mJ cm⁻², respectively. For ATZ and CBZ, it's required a 900 mJ cm⁻² of UV dose to oxidize ~80%. Furthermore, treatments with UV/H₂O₂ allowed a decrease in OMPs toxicity evaluated by *Daphnia magna* assays.

OMPs oxidations performed by O₃ and O₃/PAC treatments showed that is possible transform and remove CBZ, DCL and TCS in ~5 min treatment. ATZ herbicide has the most recalcitrant chemical structure, where the addition of PAC in the O₃ system improves it oxidation and removal properties. Toxicity tests with *D. magna* showed a marked difference between the two processes, obtaining better efficiencies in their toxicity removal with O₃/PAC.



CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

I.1 Problemática ambiental de los microcontaminantes orgánicos.

El recurso hídrico es vital para el desarrollo de la vida y las múltiples actividades del ser humano. Del total de agua distribuida en el planeta, 2,5% es agua dulce, la que gran parte se encuentra como glaciares y solo un 0,3% está distribuido como vapor de agua, biota y aguas continentales (UNEP, 2008). A pesar de este bajo porcentaje, las aguas continentales son la principal fuente de agua para innumerables procesos realizados por el hombre. El agua es balanceada en el ciclo hidrológico, pero su distribución y calidad, año tras año, se ha ido modificando, principalmente por la intervención humana. La presión sobre los recursos hídricos es cada vez mayor, la cual puede, incluso, frenar la actividad económica (MMA, 2015; GEO5, 2012).

Los ríos, son uno de los sistemas acuáticos continentales más perjudicados por el efecto antrópico. Estos ecosistemas de agua fluyente nos entregan una vasta lista de servicios ecosistémicos, principalmente actuando como receptor de efluentes urbanos e industriales, aprovisionamiento de agua para uso industrial y riego, entre otros. A pesar de estos servicios que van en desmedro en su estructura natural y calidad de agua, nos otorga espacios para la recreación, una nutrida biodiversidad y nos brinda agua para la generación de agua potable (Valdovino y Parra, 2006; Parra, et al., 2009).

Esta constante presión sobre los recursos hídricos, generada por nuestro sistema de vida, es un comportamiento observado a nivel mundial, lo que incluso fenómenos como el cambio climático afectan fuertemente la distribución y normal comportamiento de este recurso vital (GEO5, 2012). En el caso de Chile, tomando como ejemplo la región del Biobío, los modelos de cambio climático indican una disminución en precipitación y un aumento en la temperatura, reflejando que el agua está frente a un escenario complejo (CONAMA, 2007; CEPAL, 2009; Delpla, et al., 2009). Además, el continuo incremento en la población (Censo, 2002; INE, 2012, GEO5), lleva consigo un obligado desarrollo productivo e industrial generando una mayor cantidad de desechos, los que de forma directa o indirecta son incorporados en el ecosistema, modificando sus características naturales, afectando los múltiples servicios ecosistémicos y comprometiendo la salud humana (Barra, et al., 2006; Barra, et al., 2007; Murray, et al., 2010; Touraud, et al., 2011; Palma, et al., 2004).

En la Figura 1 se indica un esquema de las diferentes fuentes y rutas de ingreso de variados microcontaminantes orgánicos hacia el medio natural: (1) provenientes de descargas de aguas servidas domésticas y efluentes industriales, (2) transporte por escorrentía y lixiviación desde actividades productivas (forestal, agricultura, ganadería), (3) lixiviación hacia cauces naturales (superficiales y subterráneos) desde áreas de acopio de basura autorizada y no autorizada, (4) incluso algunos OMPs como los pesticidas pueden lograr ser transportados por dispersión atmosférica (Díaz-Cruz, et al., 2003; Campbell, et al., 2006; Mudhoo y Garg, 2011).

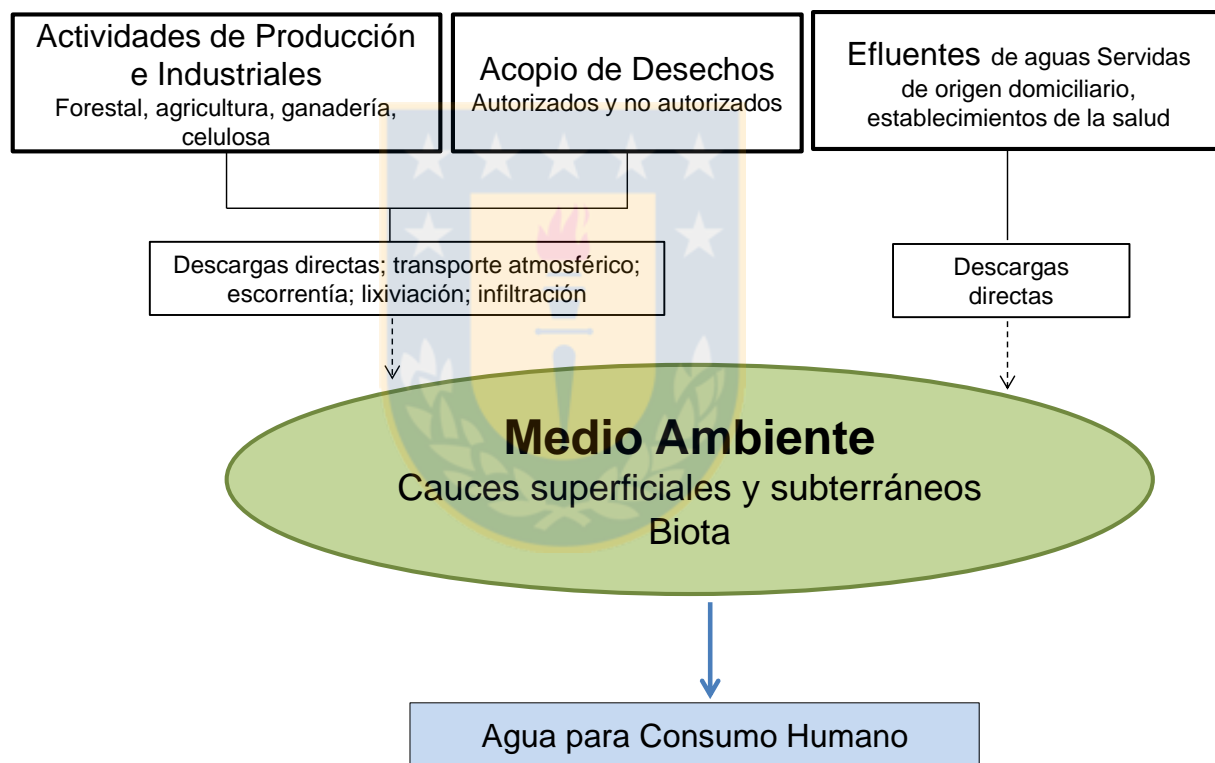


Fig. 1. Esquema general de las diferentes fuentes y rutas de incorporación de múltiples microcontaminantes orgánicos hacia el medio ambiente natural. Fuente: elaboración propia.

Estos microcontaminantes orgánicos (organic micropollutants, con sus siglas en inglés OMPs) incluyen compuestos recalcitrantes como pesticidas y contaminantes emergentes (CEs) como fármacos y productos del cuidado personal (pharmaceuticals and personal care products, con sus siglas en inglés PPCPs).

La definición de CEs está atribuida a aquellos contaminantes que en tiempos pasados no se tenía real conocimiento ya que no era posible ser cuantificados en la matriz natural o en los sistemas de tratamientos. En las últimas décadas, gracias al avance en las tecnologías analíticas y metodologías de extracción (p.e., extracción en fase sólida) desde fuentes naturales complejas es posible su detección (Kolpin, et al., 2002; WHO, 2011^b; Ternes, 2004). Los CEs son compuestos en donde su uso no controlado y su constante incorporación en el ecosistema natural ha indicado un riesgo para la biota y un potencial riesgo para el ser humano, incluso en concentraciones de $\mu\text{g L}^{-1}$ o ng L^{-1} (Kümmerer, 2009).

Por otro lado, estos compuestos no están dentro de la normativa ambiental vigente o en las regulaciones para la calidad de agua potable, pero están siendo incorporados en planes de vigilancia para regulaciones futuras (USEPA, 2015; Richardson y Ternes, 2014).

En los últimos años se ha indicado la presencia de variados OMPs en diferentes compartimentos acuáticos debido a sus propiedades hidrofílicas e hidrófobas, permitiendo ser detectados en el agua y sedimento. Además pueden bioacumularse en plantas y otros organismos (Meredith-Williams, et al., 2012; Wu, et al., 2012). La Tabla 1 ejemplifica cuatro OMPs cuantificados en ríos, lagos y sedimento en diferentes países. Los compuestos presentados son atrazina (herbicida, ATZ), carbamazepina (anticonvulsivo, CBZ), diclofenaco (analgésico, DCL) y triclosán (antibacteriano, TCS), en donde sus valores en el medio natural fluctúan desde <1 a $\sim 1 \times 10^8 \text{ ng L}^{-1}$ dependiente de las propiedades del compuesto, punto de muestreo, metodología empleada para la obtención de muestras, tecnología analítica (límite de detección y cuantificación) y lugar geográfico estudiado.

Tabla 1. Presencia de microcontaminantes orgánicos en diferentes cuerpos de agua a nivel mundial. Fuente: elaboración propia.

Compuesto	País	Matriz natural	Concentración ng L ⁻¹	Referencias	
Atrazina	USA	Agua de río	2000	(Lopez-Avila e Hites, 1980)*	
		Sedimento de río	1 x 10 ⁸		
	USA	Ríos	32 - 870	(Benotti, et al., 2009)	
	USA	Río; Lago Mead	0,95 - 1,6	(Vanderford y Snyder, 2006)	
	USA	Agua de río	32	(Benotti, et al., 2009)	
	España	Aguas superficiales	2,9	(López-Roldán, et al., 2004)	
		Aguas subterráneas	3,7		
	Chile	Río Biobío	~20 - ~40	(Rozas, et al., 2016)	
Carbamazepina	Brasil	Ríos	47	(Montagner, et al., 2014 ^a)	
	Brasil	Ríos	12,1	(Machado, et al., 2016)	
	USA	Ríos	4,1	(Benotti, et al., 2009)	
	Alemania	Río	25 - 1075	(Heberer, et al., 2002)	
	Alemania	Río	250	(Huber, 2004)	
	USA	Río Colorado	<10 - 5,1	(Trenholm, et al., 2009)	
	USA	Río; Lago Mead	203 - 5,8	(Vanderford y Snyder, 2006)	
	Finlandia	Río	30	(Vieno, et al., 2007)	
	España	Ríos	83	(Camacho-Muñoz, et al., 2010)	
	USA	Ríos	50 - 1000	(Stackelberg, et al., 2004)	
	Korea del Sur	Lagos y ríos	4,5 - 61	(Kim, et al., 2007)	
	Diclofenaco	USA	Ríos	1,1	(Benotti, et al., 2009)
		Suiza	Lago	<1 - 370	(Buser, et al., 1998)
		Chile	Río Biobío	~16	(Rozas, et al., 2016)
USA		Río; Lago Mead	18 - <0,25	(Vanderford y Snyder, 2006)	
Finland		Río	25	(Vieno, et al., 2007)	
Korea del Sur		Lagos y ríos	1,1 - 6,8	(Kim, et al., 2007)	
Malasia		Río	186 - 839	(Sing Tan, et al., 2015)	
Alemania		Río	150	(Huber, 2004)	
Alemania		Río	~1030	(Heberer, et al., 2002)	
España		Ríos	70	(Camacho-Muñoz, et al., 2010)	
Triclosán	Brasil	Ríos	2,2-66	(Montagner, et al., 2014 ^a)	
	Chile	Río Biobío	~25 - ~55	(Rozas, et al., 2016)	
	Canada	Río	25	(Kleywegt, et al., 2011)	
	USA	Ríos	3	(Benotti, et al., 2009)	
	China	Ríos	26 - 37	(Wu, et al., 2007)	
	China	Río	13,7 - 242	(Zhao, et al., 2010)	
		Sedimento	56,5 - 739		
	USA	Ríos	140	(Kolpin, et al., 2002)	
	Costa Rica	Ríos	11	(Spongberg, et al., 2011)	
	China	Ríos	99	(Wang, et al., 2014)	
USA	Río Pawtuxet	1 x 10 ⁴	(Lopez-Avila e Hites, 1980)*		
	Sedimento de río	8 x 10 ⁷			

*= Puntos de muestreo cerca de efluentes industriales.

Los OMPs son compuestos activos que impactan a organismos presentes en toda la cadena trófica, p.e. aves, peces, anfibios, plantas acuáticas y microorganismos (Crane, et al., 2006; Oaks, et al., 2004). Además, algunos PPCPs y herbicidas son disruptores endocrinos (endocrine disruptors compounds, sigla en inglés EDCs) que causan efectos adversos en el ser humano y en la biota salvaje, incluso actuando como un potencial compuesto cancerígeno (Birnbaum y Fenton, 2003; Snyder, et al., 2008; Bergman, et al., 2012).

Según el último informe entregado por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) (GEO5, 2012) promover el adecuado tratamiento de aguas de origen industrial y doméstico, y garantizar el acceso equitativo a fuentes de agua potable es vital para salvaguardar la vida del ser humano. En ese sentido, Chile ha desarrollado altos niveles de cobertura en la generación de agua potable (99.97%) y tratamiento de aguas servidas (96.8%) para las zonas urbanas, indicando un excelente índice sanitario (SISS, 2015).

En Chile, principalmente los procesos de una planta de tratamiento de agua potable incluyen etapas de coagulación, floculación, sedimentación, filtración y desinfección con cloro. Por otro lado, en una planta de tratamiento de aguas servidas es incorporado un pre-tratamiento (tamizado), tratamiento primario (desarenadores), secundario (p.e., lodos activados, lagunas de estabilización, lagunas aireadas) y un terciario (desinfección con cloración). De acuerdo al informe de gestión del sector sanitario del año 2014, el 59% de las tecnologías utilizadas en el tratamiento de aguas servidas corresponde a lodos activados (SISS, 2014).

Este tipo de tecnologías, tanto en una PTAP como PTAS, son catalogados como tratamientos convencionales.

La desinfección de las aguas con especies de cloro (Cl_2 , HClO) es una etapa incluida, por norma, en la etapa final del tratamiento. Estudios han indicado que este proceso transforma algunas especies químicas (p.e., MON, triclosán) en nuevos compuestos halogenados llamados trihalometanos (THM), indicados como agentes cancerígenos (Chowdhury, et al., 2011; Fiss, et al., 2007; Gopal, et al., 2007; Loyola-Sepulveda, et al., 2013).

Actualmente se ha corroborado la presencia a nivel mundial de múltiples OMPs en aguas de abastecimiento para la generación de agua potable y efluentes de las plantas de tratamiento de aguas servidas. La Tabla 2 indica la detección de ATZ, CBZ, DCL y TCS a la entrada y salida de una PTAP y PTAS. Los valores cuantificados en las PTAS oscilan entre $<2,5$ y > 6000 ng L⁻¹. En tanto para una PTAP varían entre $<0,7$ y 600 ng L⁻¹. Estos valores dependen del compuesto químico, metodología de extracción, técnica analítica y características propias de la planta (p.e. tiempo de retención hidráulico, punto de muestreo, número de habitantes que vierte sus residuos y país analizado).

En resumen la Tabla 2 muestra que las actuales plantas de tratamiento en donde participan procesos físico-químicos y biológicos convencionales no son capaces de remover totalmente este tipo de compuestos químicos, incluso etapas de cloración pueden generar compuestos más perjudiciales para la biota y el ser humano, por lo que la búsqueda de adecuados sistemas de tratamiento es necesario.



Tabla 2. Presencia y remoción (%) de atrazina (ATZ), carbamazepina (CBZ), diclofenaco (DCL) y triclosán (TCS) utilizando procesos convencionales en el tratamiento de aguas servidas y producción de agua potable. Fuente: elaboración propia.

Compuesto	Proceso	PTAS	PTAP	País	Remoción (%)	Referencias
		Influente / Efluente ng L ⁻¹	Agua cruda / agua potable ng L ⁻¹			
Atrazina	PTAS	<2,5 / 8,1	-	USA	68	(Vanderford y Snyder, 2006)
	PTAP	-	1,6 / <0,7		>99	
	PTAS	<10 / >100	-	Chile	-	(Rozas, et al., 2016)
	PTAP	-	~40 / ~40			
	PTAP	-	- / 26	Brasil	n.i.	(Montagner, et al., 2014 _b)
	PTAS	7 - 36 / 3,9 - 27,4	-	España	25 - 44	(Campo, et al., 2013)

PTAS= planta de tratamiento de aguas servidas; PTAP= planta de tratamiento de agua potable; agua cruda= agua utilizada para la generación de agua potable. n.i.= no indica valor

Continuación Tabla 2.

Compuesto	Proceso	PTAS	PTAP	País	Remoción (%)	Referencias
		Influente / Efluente ng L ⁻¹	Agua cruda / agua potable ng L ⁻¹			
Carbamazepina	PTAS	1.780 / 1.630	-	Alemania	8	(Heberer, et al., 2002)
	PTAS	- / 300 - 6.300	-	Francia, Grecia, Italia, Suecia, Alemania, Suiza	n.i.	(Andreozzi, et al., 2003)
	PTAS	- / 300 - 2.100	-	España	7	(Petrovic, et al., 2003)
	PTAS	- / 380	-	Chile	n.i.	(Saavedra M., 2015)
	PTAS	- / 226	-	Korea del Sur	n.i.	(Kim, et al., 2007)
	PTAS	784 / 238	-	Japón	43	(Nakada, et al., 2007)
	PTAS	232 / 187	-	USA	19	(Vanderford y Snyder, 2006)
	PTAP	-	5,8 / <5		>90	
	PTAS	70 - 510 / 50 - 150	-	España	66	(Martín, et al., 2012)
	PTAP		60 - 400 / 60 - 250	USA	~33	(Stackelberg, et al., 2004)
	PTAP		600 / 140	USA	76	(Stackelberg, et al., 2007)
	PTAS	314 - 573 / -	-	Canadá	<10	(Gagnon, et al., 2008)

PTAS= planta de tratamiento de aguas servidas; PTAP= planta de tratamiento de agua potable; agua cruda= agua utilizada para la generación de agua potable. n.i.= no indica valor

Continuación Tabla 2.

Compuesto	Proceso	PTAS	PTAP	País	Remoción (%)	Referencias
		Influente / Efluente ng L ⁻¹	Agua cruda / agua potable ng L ⁻¹			
Diclofenaco	PTAS	116 / <5	-	USA	>99	(Vanderford y Snyder, 2006)
	PTAP	-	<0,25 / <0,25		-	
	PTAS	- / 8,8 - 127	-	Korea del Sur	n.i.	(Kim, et al., 2007)
	PTAS	~390 / >280	-	Chile	~28	(Rozas, et al., 2016)
	PTAP	-	~16/~1,6		-	
	PTAS	- / 721	-	Chile	n.i.	(Saavedra M., 2015)
	PTAS	- / 60 - 810	-	España	69 - 75	(Petrovic, et al., 2003)
	PTAS	3.020 / 2.510	-	Alemania	17	(Heberer, et al., 2002)
	PTAS	- / 1000 - 3000	-	Alemania	n.i.	(Stülten, et al., 2008)
	PTAS	720 / 530 - 740	-	España	12	(Martín, et al., 2012)
	PTAS	600 - 800 / 10 - 200	-	Brasil	75	(Stumpf, et al., 1999)
	PTAS	1993 / 632	-	Malasia	68	(Sing Tan, et al., 2015)
	PTAS	470 - 1.920 / 310 - 930	-	Suiza	~47	(Buser, et al., 1998)

PTAS= planta de tratamiento de aguas servidas; PTAP= planta de tratamiento de agua potable; agua cruda= agua utilizada para la generación de agua potable. n.i.= no indica valor

Continuación Tabla 2.

Compuesto	Proceso	PTAS	PTAP	País	Remoción (%)	Referencias
		Influente / Efluente ng L ⁻¹	Agua cruda / agua potable ng L ⁻¹			
Triclosán	PTAS	- / 70 - 650	-	España	44-92	(Petrovic, et al., 2003)
	PTAS	5.210 - 10.700 / 240 - 410	-	USA	>96	(McAvoy, et al., 2002)
	PTAS	142 / 22,5	-	China	84	(Wu, et al., 2007)
	PTAS	~1.000 / 50	-	Alemania	90	(Bester, 2003)
	PTAS	784 / 238	-	Japón	70	(Nakada, et al., 2007)
	PTAS	1.280 / <2	-	USA	>99	(Vanderford y Snyder, 2006)
	PTAP	-	<1 / <1		-	
	PTAS	- / 1.857	-	Chile	n.i.	(Saavedra M., 2015)
	PTAS	~400 / 97 - 25	-	Chile	~84	(Rozas, et al., 2016)
	PTAP	-	~55 / ~20		>60	

PTAS= planta de tratamiento de aguas servidas; PTAP= planta de tratamiento de agua potable; agua cruda= agua utilizada para la generación de agua potable. n.i.= no indica valor

Dentro de algunos contaminantes orgánicos regulados para las aguas de consumo humano en Chile, se encuentran las sustancias orgánicas (benceno, tolueno), plaguicidas (atrazina), productos secundarios de desinfección (trihalometanos), entre otros (DS 735, 1969; NCh409/1, 2005). Para el caso de los CE, en Chile no existe normativa, y por parte del gobierno, el Ministerio de Salud solicita un llamado al uso racional de medicamentos (MINSAL, 2010). La Agencia Norteamericana de Protección del Medio Ambiente (USEPA, siglas en inglés) los ha incluido como posibles candidatos a la normativa de calidad de agua potable (USEPA, 2015^b), y en la legislación europea, han sido incluido dentro de una lista de vigilancia los compuestos estrogénicos 17 β estradiol (E2) y etinilestradiol (EE2), y el antiinflamatorio diclofenaco (EU, 2013; EU, 2000).

Estas medidas precautorias permiten entender que en un futuro cercano habrá un gran interés por establecer normas más estrictas hacia estos compuestos lo que obligará la búsqueda de tecnologías adecuadas que permitan la degradación de compuestos persistentes.

Sumado a los problemas generados por la contaminación, regiones en todo el mundo enfrentan desafíos para una adecuada obtención del recurso hídrico. Esto es debido principalmente a factores climáticos como sequías, aumento de las poblaciones humanas y a la desmesurada captación del recurso, debilitando su obtención. Por lo tanto en los últimos años se ha planteado que estos retos pueden ser abordados incorporando nuevos y claves conceptos en la temática del adecuado manejo del agua como lo es el reúso, recuperación y reciclaje (Paranychianakis, et al., 2015; Wade Miller, 2006).

El propósito de esta tesis consistió en determinar la presencia de microcontaminantes orgánicos en las aguas del río Biobío y en el proceso de tratamiento de aguas servidas y producción de agua potable.

Además, debido a que variados OMPs son recalcitrantes a los medios actuales de depuración de agua, se realizaron experimentos a escala de laboratorio con compuestos químicos modelos para evaluar su eliminación con sistemas alternativos de tratamiento. Se utilizaron cuatro compuestos químicos: atrazina (herbicida, ATZ), carbamazepina (anticonvulsivo, CBZ), diclofenaco (analgésico, DCL) y triclosán (antibacteriano, TCS). Estos compuestos fueron elegidos por sus diferentes características físico-químicas (p.e. pKa, logKow) y su amplio y constante consumo a nivel mundial, lo que ha determinado su presencia en matrices naturales y en plantas de tratamiento de aguas en varios países.

Estos experimentos de transformación de OMPs son realizados en los sistemas UV₂₅₄, UV/H₂O₂, ozono (O₃) y ozono/carbón activado en polvo (O₃/CAP). Para evaluar el comportamiento en la oxidación de los OMPs modelo los experimentos fueron realizados de manera individual y en mezcla en agua ultrapura y agua natural proveniente del río Biobío.

Con el fin de estimar la toxicidad individual y en mezcla de los OMPs estudiados, junto a los productos de transformación generados, se realizaron ensayos de toxicidad aguda con el crustáceo *Daphnia magna*. Esto fue desarrollado evaluando la toxicidad inicial de ATZ, CBZ, DCL y TCS, y en el transcurso de los tratamientos con los sistemas UV/H₂O₂, O₃ y O₃/CAP en agua ultrapura.

I.2 Antecedentes de los microcontaminantes orgánicos estudiados

El estudio de microcontaminantes generalmente es evaluado de manera individual, lo cual es una visión bastante alejada a lo que ocurre en la matriz natural, en la cual existe una mezcla heterogénea de compuestos químicos con diferentes propiedades físico-químicas, los cuales interactúan con la materia orgánica e inorgánica natural presente en el medio en que se encuentran.

En por esto que esta investigación se basó en el estudio individual y en mezcla de cuatro diferentes tipos de contaminantes modelos: atrazina, carbamazepina, diclofenaco y triclosán.

I.2.1 Atrazina

Atrazina (ATZ) es un compuesto químico organoclorado utilizado como herbicida selectivo que pertenece al grupo de las triazinas, empleado de manera individual o en mezcla junto a otros herbicidas (p.e., acetocloro, glifosato). Productos comerciales que contienen ATZ como ingrediente activo son utilizados para controlar la aparición de malezas de hoja ancha y algunas gramíneas en etapas de pre y post-emergencia en cultivos del maíz (*Zea mays L.*), sorgo (*Sorghum bicolor*), caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) y plantaciones forestales de pino insigne (*Pinus radiata*) y eucalipto (*Eucalyptus spp*) (Reyes Coronata, 2006; Shaner y Henry, 2007; Ribaud y Bouzaher, 1994). En la época de los 60 - 70, también fue utilizada en cultivos del trigo, cebada, avena y remolacha azucarera en áreas de secano, lo que se eliminó, ya que se observó una disminución en su rendimiento y considerables pérdidas de los cultivos debido a la presencia de atrazina. Estos herbicidas suelo-activos son inhibidores de la fotosíntesis, afectan el crecimiento de órganos completos de la planta y actúan específicamente sobre los cloroplastos (Acevedo Opazo, 1998; Reyes Coronata, 2006). Las triazinas son principalmente absorbidas por la raíz y en menor grado por las hojas, además son consideradas en el suelo como compuestos catiónicos básicos, siendo adsorbidos por las fuerzas iónicas de intercambio de cationes en el suelo (Reyes Coronata, 2006).

En regiones con abundantes precipitaciones la presencia de este compuesto en el suelo disminuye considerablemente, ya que esto promueve su movimiento hacia otros compartimentos ambientales (p.e. aguas superficiales, subterráneas) y a una mayor biodegradación del compuesto (Acevedo Opazo, 1998).

La ATZ ha sido ampliamente utilizada en los Estados Unidos desde principio de 1960, (Ribaudó y Bouzaher, 1994), la que rápidamente fue incorporada a las prácticas de cultivos y plantaciones en Chile.

A nivel mundial, el uso de pesticidas (herbicidas, insecticidas, fungicidas entre otros) ha aumentado tanto en sectores agrícolas como en la industria, comercio y hogares, llegando a gastos por sobre los USD \$39 billones en el 2007, en donde solo en USA, al año 2007, se han registrado valores de USD \$ 12 billones, donde \$5,8 billones corresponde solo a Herbicidas, el cual es el pesticida que más gastos genera (USEPA, 2011; USEPA, 1994). Chile está dentro de los primeros 20 países que más usa pesticidas, y en América del Sur, se encuentra tercero con un promedio de 11 Kg ha⁻¹, atrás de Surinam y Colombia con 14 y 13 Kg ha⁻¹, respectivamente (FAO, 2014; FAO, 2016). A nivel nacional ha existido un aumento en el uso de herbicidas que va desde las 5.000 ton L⁻¹ a 8.000 ton L⁻¹ entre los años 2001 y 2012, respectivamente, en donde las principales regiones que incorporan herbicidas en sus actividades productivas al año 2012 son la Novena > Séptima > Sexta > Región metropolitana > Octava > Quinta con más de 500 ton L⁻¹ por año (SAG, 2012).

Actualmente, existen 10 productos comerciales autorizados (SAG, 2014) con el principio activo de ATZ, los que son presentados como una solución acuosa concentrada o un granulado dispersable, la que es comercializada por varios países (Argentina, Brasil, Chile, China, Colombia, Estados Unidos, Israel, Italia, Sudáfrica, Suiza) cuya aplicación está permitida de forma aérea o terrestre (SAG, 2014). En la Región del Biobío, debido a sus intensivas actividades silvoagrarias, se generó un aumento con los años en la incorporación de productos con ATZ, que va de 1 Ton L⁻¹ a 30 Ton L⁻¹ en los años 2001 y 2012, respectivamente (Hernández García, 2010; SAG, 2012; SAG, 2001).

Las propiedades físico-químicas de la ATZ (Tabla 3) la hacen susceptible a ser lixiviada y arrastrada por escorrentía, especialmente en áreas lluviosas, llegando a cuerpos de agua superficial y subterránea (Campbell, et al., 2006; Yao, et al., 2007). Yao et al., (2007) reportó que este compuesto puede desplazarse por transporte atmosférico a pesar de su baja constante de Henry. Principalmente, la movilidad que presenta este herbicida dependerá de las características físico-químicas del suelo y del área geográfica en que es utilizado (intensidad de lluvia, riego, solubilidad del producto, adsorción por los coloides del suelo, etc).

En suelos arcillosos y ricos en materia orgánica se genera una mayor capacidad de adsorción producto de la generación de cargas negativa en la superficie, controlando directa o indirectamente su destino.

El tiempo de vida media de la atrazina se encuentra entre 60 y 150 días en suelos arcillosos, sin embargo cuando las condiciones del suelo cambian de aeróbicas a anaeróbicas la velocidad de degradación disminuye considerablemente llegando a tener una vida media de 660 días. Al entrar en el medio acuático ésta es degradada muy lentamente llegando a estar presente hasta 2 años (Ribaud y Bouzaher, 1994). Debido a su persistencia ha sido detectada en el suelo, aguas superficiales, aguas subterráneas (Tabla 1), incluso en áreas de escasa actividad antrópica. Su lenta degradación en el medio ambiente es llevada a cabo mediante fotólisis y la acción microbiana (Jablonowski, et al., 2011). También se ha detectado en los sistemas de tratamiento de aguas servidas y potable (Tabla 2), los cuales no son capaces de eliminar este compuesto, siendo vertidas en los cauces de agua naturales y permaneciendo en el agua para consumo humano.

Los principales metabolitos generados en la degradación de atrazina en el medio natural son el dietil atrazina, deisopropil atrazina y diaminoclorotriazina los cuales han sido encontrados en aguas superficiales y subterráneas, y el metabolito hidroxiatrazina, se ha encontrado mayormente en aguas subterráneas (WHO, 2011^a).

Algunos efectos negativos a la exposición de este compuesto pueden ser agudos como irritación severa en la piel y ojos en el ser humano y efectos crónicos asociados con problemas hormonales y fisiológicos para todo ser vivo, fauna salvaje y el hombre. Estudios en laboratorio han indicado que a concentraciones de 0,1 – 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ provoca disrupción endocrina en anfibios y ratas (Sass y Colangelo, 2006). Además, algunas investigaciones relacionan a la ATZ con generar malformaciones en bebés y con la aparición de algunos tipos de cancer (Birnbbaum y Fenton, 2003; Teitelbaum, et al., 2015). Es por esto que también se le conoce como un disruptor endocrino (endocrine disruptor compounds, EDCs en sus siglas en inglés).

Debido a su omnipresencia en las aguas subterráneas y sus posibles efectos negativos en el ser humano, en el año 2003 la atrazina fue prohibida en la Unión Europea pero luego esta regulación es retirada por motivos económicos, en donde la Agencia Norteamericana de Protección del Medio Ambiente (USEPA, con sus siglas en inglés), el principal agente regulador medio ambiental norteamericano, siempre defendió su utilización (Sass y Colangelo, 2006). Actualmente existen varios países que no utilizan atrazina p.e., Noruega, Suecia, Alemania, Dinamarca, Francia.

El marco regulatorio para este compuesto en aguas para consumo humano indica que en los Estados Unidos se permite un valor máximo de 3 $\mu\text{g L}^{-1}$ (USEPA, 2011), en la legislación europea un 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (EU, 2005), Brasil permite un valor máximo de 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Directive 518, 2004). En Chile la atrazina es regulada a través del decreto supremo DS735/69 (DS, 1969), reglamento de los servicios de agua destinados al consumo humano, modificado en el año 2010, el cual permite como límite máximo un valor de 2 $\mu\text{g L}^{-1}$.

I.2.2 Carbamazepina

Carbamazepina (CBZ) es un fármaco mundialmente consumido como anti-convulsionante para tratar la epilepsia y el desorden bipolar (Zhang, et al., 2008). Se estima que su consumo y producción es en el orden de toneladas/año, siendo Alemania, USA, Inglaterra, Canadá los países con mayor índice de consumo (Zhang, et al., 2008). Según datos de ventas en el año 2007 para América del Sur, Chile consumió 2,7 toneladas. Brasil y Argentina fueron los valores más altos con 30,4 y 11,8 toneladas, respectivamente (Zhang, et al., 2010).

Después de su administración 1/3 de la dosis es excretada sin modificación. Es por esto que es catalogado como uno de los compuestos farmacéuticos activos más frecuentes en las aguas naturales (Zhang, et al., 2010) (Tabla 1).

CBZ es mayormente metabolizada en el hígado y se han identificado al menos 30 metabolitos. Dentro de los principales se encuentran el CBZ-epóxido y CBZ-diol (Reith, et al., 2006), compuestos hidroxilados como el 2-OH-CBZ y 3-OH-CBZ, y aunque es una vía metabólica menor, se ha indicado la generación de dibenzazepina (Evgenidou, et al., 2015). Sumado a esto, con la ayuda de los leucocitos, CBZ y dibenzazepina son metabolizadas a acridina y acridona, los cuales son compuestos catalogados como genotóxicos (Kosjek, et al., 2009). Por lo tanto CBZ y sus metabolitos indican toxicidad a ciertos grupos taxonómicos como algas, peces, invertebrados y plantas (Crane, et al., 2006; Miao, et al., 2005; Zhang, et al., 2014). Adicionalmente, Shenker et al., (2011) ha indicado que este compuesto puede acumularse en plantas.

Las propiedades físico-químicas de este compuesto (Tabla 3) indican una débil capacidad de adsorción y transformación con cloro en los sistemas convencionales de tratamiento. Por lo que varias investigaciones han indicado que los actuales sistemas de depuración de aguas no son efectivos en la remoción de este fármaco (Tabla 2), incluso es resistente a la biodegradación, siendo incorporado constantemente desde efluentes domésticos en el ecosistema natural.

En relación a las regulaciones de este compuesto, organizaciones medio ambientales como la USEPA (USEPA, 2015^b) han incorporado variados CEs como posibles candidatos para ser regulados en la normativa de agua potable, pero la carbamazepina aún no ha sido incluida en esta lista.

I.2.3 Diclofenaco

Diclofenaco (DCL) es un compuesto farmacéutico muy popular que es vendido sin prescripción médica. Pertenece al grupo de los llamados antiinflamatorios no esteroideos, usado como analgésico, antipirético y antiinflamatorio (Buser, et al., 1998; Ziylan y Ince, 2011; Zhang, et al., 2008). Se utiliza en forma de comprimidos, cápsulas, supositorios, soluciones intravenosas y en geles para la aplicación dérmica.

Es consumido en todo el mundo, y su producción se estima en cientos de toneladas por año. En Chile es uno de los fármacos más consumido, 7° después del paracetamol, ibuprofeno, losartan, metamizol, ketorolaco y clorfenamina (ISP, 2016).

Este fármaco es principalmente metabolizado por el hígado, en donde un 40% es excretado sin modificación a través de las fecas y la orina (Ziylan y Ince, 2011). Dentro de sus metabolitos más comunes se encuentran compuestos hidroxilados y metoxilados del DCL. Algunos conjugados a glucorónido (Buser, et al., 1998; Stülten, et al., 2008; Evgenidou, et al., 2015).

Su uso intensivo e indiscriminado ha llevado a que este compuesto esté constantemente siendo incorporado en los sistemas de alcantarillado, llegando a las PTAS. Varios estudios han indicado que el DCL no es totalmente removido en los tratamientos de las aguas servidas domiciliarias, por lo que un porcentaje del fármaco es eliminado por estos efluentes, llegando a los cauces naturales (Tabla 1). Esto lleva a que este compuesto esté presente en aguas utilizadas para la generación de agua potable. Debido a esto el DCL ingresa a los sistemas de tratamiento de agua potable, en donde también se ha indicado su baja remoción. La Tabla 2 muestra valores de concentración (ng L^{-1}) y porcentajes de remoción del DCL en PTAS y PTAP en diferentes lugares del mundo.

Sumado al ingreso por los efluentes de las aguas servidas este compuesto puede ser introducido por transporte mediante lixiviación y escorrentía desde suelos donde utilizan abonos proveniente de lodos de PTAS, los cuales están contaminados con este tipo de fármaco (Xu, et al., 2009). Sumado a sus propiedades recalcitrantes y su común detección en sistemas hídricos, Dodgen et al., (2015) ha indicado que el DCL puede ser asimilado y estar presente en el tejido vegetal.

Sus propiedades físico-químicas (Tabla 3) indican que (1) es un compuesto que puede estar disuelto en el agua, (2) parcialmente adsorbido (p.e., sedimento, lodos) y (3) posee una rápida reacción con especies químicas como el cloro. En el medio ambiente, el DCL es un compuesto que presenta una lenta degradación por hidrólisis y por la acción de microorganismos, pero posee una rápida fotodegradación (Buser, et al., 1998).

Se han reportado variados efectos nocivos en la biota natural: (1) lesiones renales y alteraciones en las agallas de trucha arcoíris con un LOEC de 5 ug L^{-1} y un NOEC de 1 ug L^{-1} , (2) toxicidad para especies de bacterias ($CE_{50} = <1 \text{ mg L}^{-1}$), algas e invertebrados ($CE_{50} = 1-18 \text{ mg L}^{-1}$) (Hernando, et al., 2006; Michael, et al., 2014; Rozas, et al., 2016), peces (Schwaiger, et al., 2004), y (3) e insuficiencia renal en buitres (Oaks, et al., 2004). En el caso del ser humano solo se ha indicado que el consumo excesivo de este compuesto puede generar daños renales, alteración en el sistema nervioso y problemas gastrointestinales.

En Chile y el mundo hoy en día el diclofenaco no está ingresado en la normativa de agua potable o en normas de calidad secundarias. Entidades como la USEPA adelantándose a los efectos que pueden generar ciertos compuestos químicos, ha incorporado una lista de compuestos químicos candidatos para ser monitoreados y regulados en el futuro pero el DCL aún no está en esta lista (USEPA, 2015^b). Aunque recientemente la Unión Europea ha incluido al DCL dentro de la primera lista de vigilancia de compuestos emergentes para futuras regulaciones (EU, 2005; Ribeiro, et al., 2015).

1.2.4 Triclosán

Triclosan (TCS) es un compuesto clorado que posee propiedades antibacterianas y es ampliamente utilizado en productos del cuidado personal como champú, pasta dental, jabones, enjuagues bucales, desodorantes, cosméticos, cremas para el cuerpo, ropa, calzado, utensilios de cocina, polímeros con propiedades antibacterianas, entre otros (Brausch, et al., 2011; McAvoy, et al., 2002; Montagner, et al., 2014^a).

La concentración de triclosan incluido en este tipo de productos corresponde entre 0,1 a 0,3 % (p/p). En estas proporciones, el TCS presenta una actividad bacterioestática de amplio espectro incluyendo bacterias gram positivas y gram negativas, mohos, hongos y antivirales (Bester, 2003; McAvoy, et al., 2002; Sandborgh-Englund, et al., 2006).

Bhargava y Leonard, (1996) han indicado que a estas concentraciones (0,1 - 0,3 %p/p) este compuesto no genera daño para el ser humano. Con respecto a su toxicocinética, TCS es metabolizado y no es acumulado en órganos o tejidos. Por lo tanto, basado en estas propiedades, el TCS es considerado un compuesto seguro para el ser humano (McAvoy, et al., 2002).

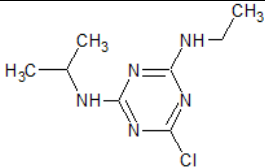
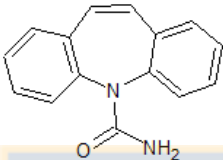
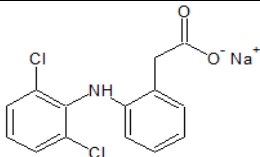
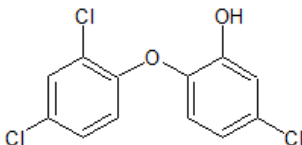
El TCS es un compuesto que es constantemente incorporado a los sistemas de tratamiento de aguas servidas, es por esto que a pesar de sus propiedades adsorptivas y rápida reacción con agentes químicos como el cloro (Tabla 3), es parcialmente removido. Por lo que principalmente ingresa al medio ambiente a través de los efluentes de las PTAS. Además, debido a que este compuesto es parcialmente adsorbido por los lodos generados en las PTAS, este puede ser incorporado a los cauces naturales al utilizar fertilizantes provenientes de estos lodos (Lozano, et al., 2010). Por otro lado, este constante vertimiento del compuesto permite que sea detectado en aguas de abastecimiento para la potabilización. La Tabla 2 indica valores de concentración y remoción para el TCS estudiadas en diferentes plantas de tratamiento de aguas servidas y potable en varios lugares del mundo.

Actualmente existe preocupación dado que el TCS se encuentra omnipresente en variados compartimentos acuáticos y presenta una elevada toxicidad para variados tipos de organismos vivos, como microorganismos, crustáceos, microalgas y peces (Tatarazako, et al., 2004; Flaherty y Dodson, 2005; Brausch y Rand, 2011). Karnjanapiboonwong, et al., (2011) ha indicado que el TCS puede ser captado por las raíces de plantas y translocarse, donde finalmente es acumulado.

Los metabolitos del TCS son principalmente productos metilados (Evgenidou, et al., 2015; Lindström, et al., 2002). Por otro lado, debido a su rápida reacción con cloro, se ha indicado la formación de productos clorados tóxicos (p.e., compuestos fenólicos clorados, cloroformo) en las plantas de tratamiento de aguas (Canosa, et al., 2005; Fiss et al., 2007; Rule, et al., 2005). Además estos compuestos clorados al ser irradiados con la luz solar generan dioxinas (Canosa et al., 2005; Mezcua, et al., 2004).

El TCS es un compuesto prioridad para las directrices de la Unión Europea y es clasificado como peligroso para los organismos acuáticos ya que puede causar efectos adversos a tiempos prolongados en el medio ambiente acuático (Chen, et al., 2012). En países como Canadá se encuentra prohibido. En Chile no existe legislación para estos contaminantes, pero si están regulados los trihalometanos por la NCh 409/1, productos que también son generados cuando el TCS está en contacto con cloro.

Tabla 3. Descripción general de las propiedades físico-químicas de los contaminantes atrazina (ATZ), carbamazepina (CBZ), diclofenaco (DCL) y triclosán (TCS). Fuente: elaboración propia.

	Atrazina (ATZ)	Carbamazepina (CBZ)	Diclofenaco (DCL)	Triclosán (TCS)
Estructura química				
Uso común	Herbicida	Anticonvulsiante	Analgésico, antipirético, antiinflamatorio	Antiséptico, desinfectante
Fórmula molecular	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂
Número CAS	1912-24-9	298-46-4	15307-79-6	3380-34-5
Peso molecular g mol ⁻¹	215,7	236,3	318,1	289,5
Solubilidad en agua mg L ⁻¹	34,7 ^(1; 2; 3)	17,7 ^(1; 4; 5; 3)	5 x 10 ⁻⁴ ⁽⁶⁾	10 ^(7; 3; 4; 8; 9)
Tamaño de diámetro (Å)	7,4 ⁽¹⁰⁾	7,6 ⁽¹⁰⁾	7,7 ⁽¹⁰⁾	7,4 ⁽¹⁰⁾
pKa	1,7 ^(1; 3; 13)	2,3 – 2,5 ⁽²⁰⁾ - 13,9 ^(20; 21; 1)	4,5 ^(1; 3; 22)	7,9 ^(23; 3; 24; 25)
log Kow	2,6 ^(1; 3)	2,45 ^(3; 26; 27; 5; 28)	4,51 ^(4; 26; 22; 27; 28)	4,2-4,8 ^(7; 29; 30; 8; 13)
k (O ₃) M ⁻¹ s ⁻¹	6,3 ^(11; 12) – 6-7,9 ⁽¹³⁾	~3 x 10 ⁵ ⁽¹⁴⁾ - 7,8 (±1,3) x 10 ⁻⁴ ⁽¹⁵⁾	10 ⁶ ⁽¹⁴⁾ - 6,8 x 10 ⁻⁵ ⁽¹⁶⁾	3,8 x 10 ⁷ ⁽¹⁷⁾ - >10 ⁶ ⁽¹⁴⁾
k (HO [•]) M ⁻¹ s ⁻¹	2,4 x 10 ⁹ ⁽¹⁸⁾ - 3 x 10 ⁹ ⁽¹²⁾	8,02 x 10 ⁹ ⁽¹⁸⁾ - 8,8 x 10 ⁹ ⁽¹⁴⁾	8,38 x 10 ⁹ ⁽¹⁸⁾ - 7,5 x 10 ⁹ ⁽¹⁴⁾	5,4 (±0,3) x 10 ⁹ ⁽¹⁹⁾
k (ClO ₂) (M ⁻¹ s ⁻¹)	-	<0,015 ⁽³⁵⁾	1,05 (±0,1) x 10 ⁴ ⁽³⁵⁾	-
k (HOCl) (M ⁻¹ s ⁻¹)	-	<0,1 ⁽³⁶⁾	-	373 (ArOH) - 5,4 x 10 ³ (ArO ⁻) ⁽³⁶⁾
EC ₅₀ , 48 h mg L ⁻¹	35,5 ⁽³⁴⁾	>13,8 ⁽³²⁾	18,8 ⁽³³⁾	0,2 ⁽³³⁾
Const. de Henry (atm m ³ mol ⁻¹)	2,96 x 10 ⁻⁹ ⁽³¹⁾	1,08 x 10 ⁻¹⁰ ⁽⁴⁾	4,7 x 10 ⁻¹² ^(4; 22)	4,99 x 10 ⁻⁹ ⁽⁴⁾

1. Lekkerkerker-Teunissen, K., et al., 2012; 2. Bianchi, C.L., et al., 2006; 3. Snyder, S.A., et al., 2007^b; 4. Stamatis, N.K. y Konstantinou, I.K., 2013; 5. Stackelberg, P.E., et al. 2007; 6. Pérez-Estrada, L.A., et al. 2005; 7. Montagner, C.C., et al. 2014^a; 8. McAvoy, D.C., et al. 2002; 9. Behera, S.K., et al., 2010; 10. Rossner, A., et al., 2009; 11. Yao, C.C., et al., 1991; 12. Acero, J. L., et al., 2000; 13. Westerhoff, P., et al. 2005; 14. Huber, M.M., et al., 2003; 15. Andreozzi, R., et al., 2002; 16. Sein, M.M., et al., 2008; 17. Suarez, S., et al., 2007; 18. Wols, B.A. y Hofman-Caris, C.H.M., 2012; 19. Latch, Douglas E., et al., 2005; 20. Calisto, V., et al., 2011; 21. Vieno, N.M., et al., 2007; 22. Ziylan, A. y Ince, N.H. 2011; 23. Chen, X., et al., 2011^b; 24. Rule, K., et al., 2005; 25. Snyder, S.A., et al., 2007^a; 26. Ferrari, B., et al., 2003; 27. Chen, F., et al., 2011^a; 28. Kim, I., et al., 2009^b; 29. Ying, G., et al., 2007; 30. Wang, X. et al., 2014; 31. Sander, R. 2014; 32. Ferrari et al., 2004; 33. Rozas et al., 2016; 34. Palma et al., 2008; 35. Huber et al., 2005; 36. Lee y von Gunten, 2010.

I.3 Tecnologías utilizadas para la transformación y/o remoción de los microcontaminantes orgánicos.

I.3.1 Antecedentes de algunas tecnologías convencionales de tratamiento

Es habitual encontrar en una planta de tratamiento de agua potable procesos convencionales como coagulación-floculación, sedimentación, filtración granular y desinfección con cloro.

En el caso de una planta de tratamiento de agua servida principalmente está presente un pretratamiento, tratamiento primario, secundario (p.e., lodos activados) y una etapa de desinfección (p.e., cloro, U) como etapa final previa a la descarga.

I.3.1.1 Planta de tratamiento de agua potable (PTAP)

Los procesos de coagulación y floculación consisten en adicionar un reactivo químico, coagulante (p.e., $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14 \text{H}_2\text{O}$) que neutraliza las cargas negativas de las partículas en suspensión, desestabilizando las cargas de los coloides, logrando que los iones de las partículas en la superficie se atraigan, colisionando entre ellos, y se aglomeren formando flóculos los que finalmente sedimentan. Este proceso es dependiente de las características químicas presentes (pH) y de la inclinación de los compuestos orgánicos e inorgánicos (pKa, logKow) que interactúan con las cargas electrostáticas de la superficie del coloide (Parsons y Jefferson, 2006).

El proceso de filtrado el cual generalmente se encuentra después que una etapa previa (coagulación-floculación, sedimentación), en general consiste en continuar removiendo el material particulado que no pudo ser adecuadamente removido en el proceso previo. Este proceso consiste en el paso de agua con impurezas, a través de un lecho filtrante compuesto de un medio granular (p.e., arena) dispuesto sobre una capa de grava de soporte a un flujo específico. Estas impurezas quedarán retenidas producto de la colisión (difusión, floculación, sedimentación) y atracción (fuerzas de van der Waals) con los componentes del filtro (Parsons y Jefferson, 2006; Glynn y Gary, 1999).

Por otro lado, el proceso de cloración tiene como objetivo la eliminación de bacterias patógenas. En Chile (NCh409/1, 2005) se utiliza cloro gaseoso (Cl_2) el que al entrar en contacto con el agua forma ácido hipocloroso (HOCl) principal agente desinfectante. Este proceso de oxidación al mismo tiempo produce sustitución electrofílica en ciertas estructuras químicas de cadenas insaturadas (Deborde y von Gunten, 2008).

I.3.1.2 Planta de tratamiento de aguas servidas (PTAS)

En el caso de las plantas de tratamiento de aguas servidas, la tecnología de lodos activados es la más común en Chile y en el mundo, la cual está diseñada para la degradación de la materia orgánica disuelta a través de una población heterogénea de microorganismos. Estos se mantienen en un tanque de aireación utilizando mezcladores mecánicos o aire difuso y un reciclado de flóculos (lodo) biológico. Esta disminución de la materia orgánica es típicamente medida como DBO_5 , DQO, carbón orgánico total (COT) (Ramalho, 1996; Glynn y Gary, 1999). Al final de la etapa de tratamiento, el efluente es sometido a un tratamiento con cloro.

Varios estudios en todo el mundo han indicado que esta batería de procesos, tanto en la producción de agua potable como en el tratamiento de aguas residuales, no es efectiva en la remoción de variados microcontaminantes orgánicos como es indicado en las Tabla 2 y 4. Por lo tanto, con el fin de buscar una mayor eficiencia y adecuada remoción de especies químicas disueltas en el agua algunos países han incluido otros tipos de procesos como la adsorción con carbón activado (CA), proceso utilizando ozono (O_3) y UV/ H_2O_2 (Glynn y Gary, 1999).

I.3.2 Procesos de Adsorción con Carbón Activado

Como se indicó anteriormente algunos países han incorporado dentro de sus procesos la adsorción de especies químicas con carbón activado (Rossner, et al., 2009; Meinel, et al., 2015; Jiang y Adams, 2006). Este proceso implica la asociación de un compuesto químico con un sólido (sorción). En general, la adsorción es definida como la concentración o el movimiento de contaminantes de una fase a otra.

Este proceso consiste en la separación de una sustancia (adsorbato) desde una fase líquida o gaseosa al interactuar con la superficie y adsorbiéndose en los poros de un material denominado adsorbente. El proceso se desarrolla en cuatro fases: (1) inicialmente el adsorbato debe viajar desde la solución hacia la película de líquido que rodea al adsorbente, por ejemplo, una partícula de carbón, (2) el adsorbato debe viajar a través de esta película hasta los poros intersticiales del carbón, (3) el adsorbato se difunde a través de los poros del carbón en la fase sólida del carbón, y (4) finalmente es adsorbido en el carbón (Parsons y Jefferson, 2006).

La magnitud de la adsorción dependerá de la naturaleza del carbón, propiedades físico-químicas de los compuestos a adsorber, concentración del adsorbato, temperatura y pH.

La adsorción puede ser física o química. En la adsorción física los compuestos se adhieren a la superficie del carbón a través de débiles fuerzas de van der Waals y no presentan una redistribución significativa en la densidad de electrones en la molécula y en la superficie del adsorbente, lo que se relaciona a un bajo nivel de adhesión y especificidad. En la adsorción química se forma un enlace químico que implica el reordenamiento sustancial de la densidad de electrones entre el adsorbato y el adsorbente, generando una fuerte adsorción altamente específica. (Sawyer, et al., 2003; Parsons y Jefferson, 2006).

Existen variados tipos de adsorbentes los que pueden presentar una superficie orgánica (carbón activado) o inorgánicas (zeolitas).

En el caso del carbón activado (CA), es un adsorbente fabricado a partir de variados materiales de origen biológico (p.e., carbón bituminoso, hueso, madera y cáscaras de coco) a base de carbono lo que determina la característica estructural del carbón. Este adsorbente es activado mediante procesos específicos (p.e., tratamiento térmico) dotándolos de un incremento en el área de superficie interna elevando su poder adsorbente. Debido a que la adsorción es un fenómeno de superficie, la velocidad y alcance de este proceso es función del área superficial del sólido empleado, es por esto el CA es ampliamente estudiado y utilizado en la purificación de aire o agua. Este carbón posee una enorme área superficial en relación a su masa, $\sim 1000 \text{ m}^2 \text{ gr}^{-1}$, con un tamaño de poro en un rango de 10 a 1000 Å de diámetro (Sawyer, et al., 2003).

Existen dos formas principales de CA utilizados en los sistemas de tratamiento, el carbón activado granular (CAG, $>1 \text{ mm}$) y el carbón activado en polvo (CAP, $<0,1 \text{ mm}$).

Los carbones son generalmente categorizados por su tamaño de poro de acuerdo a la siguiente clasificación: macroporo (>50 nm), mesoporo (2-50 nm), microporo (1-2 nm) y minimicroporo (<1 nm). Los carbones activos presentan una estructura desordenada debido a que los microcristales elementales que los constituyen tienen sus planos hexagonales desplazados unos respecto de los otros y solapados entre sí. Así se produce el plegamiento de láminas hexagonales que dejan poros de muy diferente tamaño (Rossner, 1999).

Debido a la gran capacidad de adsorción, el CA es un material adecuado para ser utilizado en la remoción parcial de varios compuestos químicos indeseables presentes en las aguas, principalmente de consumo humano. Es por esto que hoy en día el CA es usado ampliamente en la industria de potabilización de agua para remover compuestos orgánicos e inorgánicos, materia orgánica natural, pesticidas, color, mal sabor, olor y toxinas provenientes de algas. La dosis común utilizada en plantas de tratamiento de agua potable es en el orden de 1-2 mg L⁻¹ (Jiang y Adams, 2006).

Existen reglas generales para predecir si el CA que se va a utilizar será capaz de remover un compuesto (p.e., moléculas pequeñas, características apolares) en donde el valor de pH y las características del agua definirán el comportamiento y alcance de la adsorción. Por lo tanto la eficiencia del CA está dada por su estructura porosa, área superficial y características de superficie (grupos funcionales), además de la fase acuosa y de la naturaleza y estructura del adsorbato.

Estudios a escala de laboratorio, con agua ultrapura o simulando un escenario con agua natural, han informado que este tipo de procesos no permiten la adecuada eliminación de variados OMPs. En la Tabla 4 se indican porcentajes de remoción obtenidos con carbón activado en polvo y granular para los compuestos de ATZ, CBZ, DCL y TCS. Estos valores varían entre 5 y 100% de remoción dependiendo de la cantidad de CA utilizado, concentración inicial del compuesto, tiempo empleado en la adsorción, valor de pH, características del agua utilizada y propiedades químicas del contaminante.

Por lo consiguiente, actualmente tratamientos utilizando procesos convencionales en los que es incluido CA aún son ineficientes para una total eliminación de variados compuestos químicos. Es por esto que en la presente tesis se estudia la utilización de sistemas de tratamientos que involucran especies altamente oxidantes, los cuales pueden ser combinados con CA, potenciando la adsorción y oxidación del contaminante. Los sistemas evaluados en este trabajo son procesos fotoquímicos con UV₂₅₄ y UV/H₂O₂, y procesos con ozono (O₃) combinado con carbón activado en polvo (O₃/CAP).

Tabla 4. Remoción y transformación de atrazina (ATZ), carbamazepina (CBZ), diclofenaco (DCL) y triclosán (TCS) utilizando procesos convencionales de cloración y adsorción como tratamiento. Fuente: elaboración propia.

Compuestos	Tipo de Proceso y sus características	% remoción y/o transformación	References
Atrazina	CAP= 10 y 30 mg L ⁻¹ , C ₀ = 3-5 ug L ⁻¹ , t= 4 and 24 h, pH= 7,5	100	(Jiang y Adams, 2006)
	(HOCl/OCl)= 2 mg L ⁻¹ , t= 30 min, pH=6,1	No es significativa	
	Cl ₂ , 3 mg L ⁻¹ , t= 24 h, pH 6,8-7,5	~7,75	(Snyder, et al., 2007 ^b)
	Cl ₂ , 3,5-3,8 mg L ⁻¹ , t= 24 h, pH 5,5	5-35	(Westerhoff, et al., 2005)
	Cl ₂ , 1,2 mg L ⁻¹ , t= 24 h	44	(Gibs, et al., 2007)
	CAP, 5 mg L ⁻¹	>60	(Snyder, et al., 2007 ^a)
	CAG= 1 mg L ⁻¹ ; C ₀ = 0,5 µg L ⁻¹	~50	(Rossner, et al., 2009)
	CAP= 5 mg L ⁻¹ ; C ₀ = 0,07 µg L ⁻¹ ; t= 4h	60	(Westerhoff, et al., 2005)
Carbamazepina	Coagulación-floculación, Fe ₂ (SO ₄) ₃ ; Al ₂ (SO ₄) ₃ , agua ultra pura y natural	<5 - 17	(Vieno, et al., 2006)
	Filtración con arena	7	(Vieno, et al., 2007)
	Cl ₂ =3 mg L ⁻¹ , t= 24 h, 6,8-7,5 pH	~22,5	(Snyder, et al., 2007 ^b)
	Cl ₂ =3,5-3,8 mg L ⁻¹ , t= 24 h, pH 5,5	~95	(Westerhoff, et al., 2005)
	Cl ₂ =1,2 mg L ⁻¹ , t= 24 h	~9	(Gibs, et al., 2007)
	ClO ₂ =0,95-11,5 mg L ⁻¹ , t=30 min	<5	(Huber, et al., 2005)
	CAP= 5 mg L ⁻¹ ; C ₀ =0,06 µg L ⁻¹ ; t= 4h	74	(Westerhoff, et al., 2005)
	CAP=5 mg L ⁻¹ , agua natural	>75	(Snyder, et al., 2007 ^a)
	CAG= 1 mg L ⁻¹ ; C ₀ =0,5 µg L ⁻¹	~65	(Rossner, et al., 2009)

CA= carbón activado; CAP=carbón activado en polvo; CAG= carbón activado granular; C₀= concentración inicial; t= tiempo.

Continuación tabla 4

Compuestos	Tipo de Proceso y sus características	% remoción y/o transformación	Referencias
Diclofenaco	Coagulación-floculación, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, agua ultra pura y natural	<10 - 70	(Vieno, et al., 2006)
	Filtración con arena	8	(Vieno, et al., 2007)
	Cl_2 , 3,5-3,8 mg L^{-1} , t= 24 h, pH 5,5	~95	(Westerhoff, et al., 2005)
	Cl_2 3-3,8 mg L^{-1}	80-95	(Benotti, et al., 2009)
	$\text{ClO}_2=0,95-11,5 \text{ mg L}^{-1}$, t=30 min	100	(Huber, et al., 2005)
	CAG= 1 mg L^{-1} ; $\text{C}_0=0,5 \mu\text{g L}^{-1}$	~20	(Rossner, et al., 2009)
	CAP= 5 mg L^{-1} ; $\text{C}_0=0,04 \mu\text{g L}^{-1}$; t= 4h	39	(Westerhoff, et al., 2005)
	CAP = 5 mg L^{-1}	>40	(Snyder, et al., 2007 ^a)
Triclosán	Cl_2 , 3 mg L^{-1} , t= 24 h, 6,8-7,5 pH	>96	(Snyder, et al., 2007 ^b)
	Cl_2 , 3,5-3,8 mg L^{-1} , t= 24 h, pH 5,5	>95	(Westerhoff, et al., 2005)
	Cl_2 , 1,2 mg L^{-1} , t= 24 h	~96	(Gibs, et al., 2007)
	CAP = 5 mg L^{-1}	>90	(Snyder, et al., 2007 ^a)
	CA= 60 mg L^{-1} , $\text{C}_0= 60 \text{ mg L}^{-1}$,	60	(Behera, et al., 2010)
	CAG= 1 mg L^{-1} ; $\text{C}_0=0,5 \mu\text{g L}^{-1}$	>95	(Rossner, et al., 2009)
	CAP= 5 mg L^{-1} ; $\text{C}_0=0,05 \mu\text{g L}^{-1}$; t= 4h	89	(Westerhoff, et al., 2005)
	CAP= 1,25 g L^{-1}	95	(Hernández-Leal, et al., 2011)

CA= carbón activado; CAP=carbón activado en polvo; CAG= carbón activado granular; C_0 = concentración inicial; t= tiempo .

I.3.3 Ozono (O₃) como sistema de tratamiento

Procesos de tratamiento en los que se ha incluido ozono han sido utilizados en el tratamiento de agua para uso potable y aguas servidas desde inicios del Siglo XX (Glaze, et al., 1987; Gottschalk, et al., 2000; Camel y Bermond, 1998). Este compuesto posee un gran potencial óxido-reducción con un valor de 2,07 V (Tabla 5), cercano a valores de especies oxidantes como el radical hidroxilo, por lo que ha sido aplicado con el objetivo de mejorar el sabor y olor, disminuir el color, mejorar la biodegradabilidad de variados compuestos orgánicos, oxidación de compuestos inorgánicos (von Gunten, 2003; Snyder, et al., 2006; Broséus, et al., 2009) y además utilizado como desinfectante (USEPA, 1999^a).

Tabla 5. Potenciales óxido-reducción de diferentes agentes oxidantes (Seeger, 2007).

Especie	Reacción	E ⁰ (V, 25°C)
Flúor	$F_2(g) + 2H^+ + 2e^- = 2HF$	3,06
Radical hidroxilo	$HO^\cdot + H^+ + e^- = H_2O$	2,80
Radical sulfato	$SO_4^{\cdot-} + e^- = SO_4^{2-}$	2,60
Oxígeno atómico	$O(g) + 2H^+ = H_2O$	2,42
Ozono	$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- = O_2(g) + H_2O$	2,07
Peróxido de hidrógeno	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	1,77
Ión permanganato	$MnO_4^- + 4H^+ + 2e^- = MnO_2(s) + 2H_2O$	1,70
Radical hidroperoxilo	$HO_2^\cdot + H^+ + e^- = H_2O_2$	1,50
Cloro	$Cl_2(aq) + 2e^- = 2Cl^-$	1,40
Dióxido de cloro	$ClO_2(g) + e^- = ClO_2^-$	1,15
Bromo	$Br_2(l) + 2e^- = 2Br^-$	1,09
Yodo	$I_2(s) + 2e^- = 2I^-$	0,54

El ozono es una variedad alotrópica del oxígeno generado naturalmente por la activación del oxígeno provocada por la acción de una descarga eléctrica (relámpago) o la energía irradiada de los rayos UV en la estratósfera. Preferentemente el ozono es formado al hacer circular oxígeno o aire a través de dos electrodos separados por una descarga de barrera dieléctrica (corona de descarga). La aplicación de voltaje en los electrodos permite que un electrón fluya hacia el espacio de descarga, generando la disociación de la molécula de O_2 , formando O_3 . Es una molécula inestable, descomponiéndose a oxígeno elemental en un breve periodo de tiempo, por lo que sí es implementado en un sistema de tratamiento este debe ser generado en el punto de aplicación. Las formas extremas de las estructuras de resonancia en una molécula de ozono pueden ser representadas como se indica en la Figura 2 (Tang, 2004):

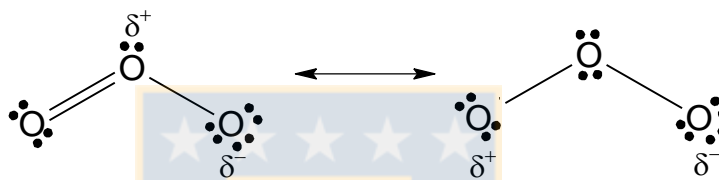


Figura 2. Formas extremas de las estructuras de resonancia en la molécula de ozono.

La estructura del ozono hace que actúe como un dipolo, agente electrofílico y como un agente nucleofílico.

El ozono es un tratamiento que involucra la oxidación de compuestos mediante dos vías:

1. Una reacción directa selectiva de la molécula de ozono, generalmente atribuida a los doble enlace ($C=C$), anillos aromáticos activados, grupos amino y sulfuros (von Gunten, 2003).
2. A través de una reacción indirecta, no selectiva, producto de la generación de especies oxidantes fuertes como los radicales hidroxilo (HO^{\bullet}) (von Gunten, 2003; Hoigné y Bader, 1983; Tang, 2004; Gottschalk, et al., 2000) (Fig. 3).

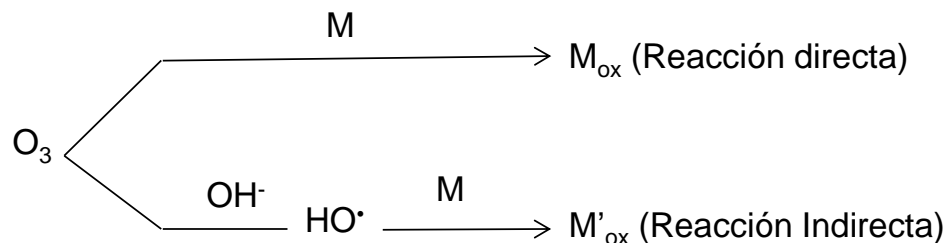
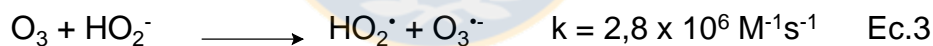
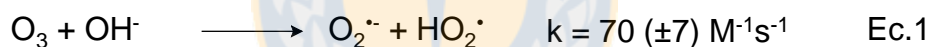


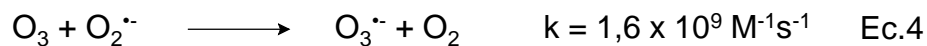
Figura 3. Rutas de reacción del ozono

La descomposición del ozono esta principalmente influenciada por el valor de pH y especies químicas presentes (orgánica e inorgánica) (Imamura, et al., 1982; Gottschalk, et al., 2000; von Gunten, 2003; Glaze, et al., 1987). Una vez que el ozono es incorporado en el agua, este es inestable y se descompone en una serie de complejas reacciones (Hoigné y Bader, 1983; Kasprzyk-Hordern, et al., 2003; Glaze, 1986; Gottschalk, et al., 2000; Tang, 2004):

(1) Etapa de iniciación: La reacción entre los iones hidroxilos y el ozono llevan a la formación de un anión radical superóxido $O_2^{\cdot-}$ y un radical hidroperoxilo HO_2^\cdot .



(2) Reacción en cadena de radicales: El radical anión ozónido ($O_3^{\cdot-}$) formado por la reacción entre el ozono y el anión radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$) se descompone en un radical HO^\cdot .



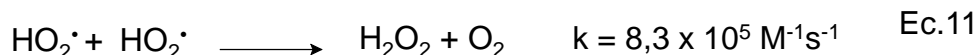
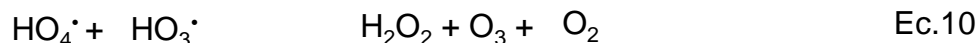
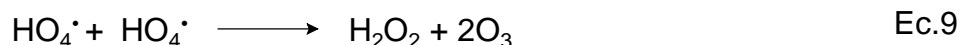
El HO^\cdot puede reaccionar con el ozono de la siguiente forma:



Con la descomposición de la especie HO_4^\cdot en HO_2^\cdot y O_2^\cdot la reacción en cadena puede comenzar nuevamente.



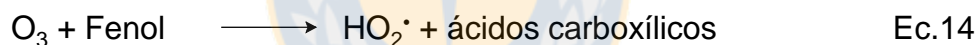
Luego, las especies radicales se reordenan formando H_2O_2 :



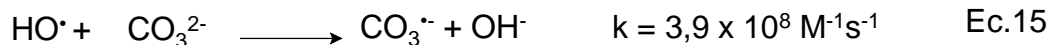
La MON presente puede actuar como promotor de radicales o como inhibidor, terminando la reacción en cadena:



Ozono puede reaccionar con especies aromáticas activadas como fenol, formando ácidos carboxílicos:



(3) Etapa de terminación: Algunas sustancias orgánicas e inorgánicas (atrapadores) reaccionan con HO^\cdot para formar radicales que no generan $\text{HO}_2^\cdot/\text{O}_2^\cdot$, inhibiendo la reacción y terminando las reacciones en cadena.



Por otro lado el ozono puede ser utilizado incorporando luz UV (O_3/UV), H_2O_2 ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), CA (O_3/CA) con el fin de generar HO^\cdot y mejorar la eficiencia en la oxidación de compuestos recalcitrantes (Sánchez-Polo, et al., 2005; Merényi, et al., 2010; Kasprzyk-Hordern, et al., 2003; Staehelin, et al., 1982; Valdés y Zaror, 2006).

Las principales ventajas en el uso de ozono como medio de tratamiento son: (1) es más efectivo en la destrucción de virus, bacterias y parásitos que el cloro, (2) es altamente oxidante con un periodo de vida corto, (3) el periodo de reacción es en el orden de 10 a 30 min, (4) no genera un residuo de ozono dado su alta inestabilidad, (5) el ozono debe ser generado in situ por lo que disminuye el peligro en el manejo y transporte, (6) en el rango de pH en una planta de tratamiento de agua, ozono puede actuar de forma directa e indirecta, y (7) puede oxidar una amplia variedad de contaminantes orgánicos a bajas concentraciones.

Dentro de sus desventajas están: (1) utilizar una baja concentración de ozono puede no ser adecuada para la remoción de algunos microorganismos, (2) incorpora mecanismos de reacción más complejos que un sistema solo UV o cloración, (3) O_3 es muy reactivo y corrosivo debiendo tener cuidado en el material utilizado en el proceso, (4) es menos económico tanto para PTAS como PTAP, (5) O_3 presenta una baja solubilidad y estabilidad en agua, (6) son generados productos de oxidación cancerígenos como el bromato al estar presente bromo en las aguas a tratar, por lo que es adecuado implementar un proceso luego de la ozonización (p.e., carbón activado), (7) es necesario un tratamiento previo para eliminar especies iónicas como los CO_3^{2-} y (8) no es adecuado para el sistema de distribución de agua potable(USEPA, 1999^a).

Por lo tanto, si es necesario implementar este sistema en los actuales tratamientos, es necesario un adecuado estudio de los parámetros que controlan la reacción de O_3 y la generación de radicales y caracterizar el agua a tratar.

Actualmente autores han indicado que el sistema con ozono es una alternativa promisoría en la transformación u oxidación de variados OMPs recalcitrantes a los medios convencionales. En la Tabla 6 se indican los valores de transformación de ATZ, CBZ, DCL y TCS utilizando O_3 . Principalmente los valores de oxidación varían entre 40 y 100% dependiendo de las características químicas del compuesto, cantidad de ozono utilizado, tiempo de contacto y características del agua tratada.

En esta tesis se eligió trabajar con el sistema ozono, debido a que su poder de oxidación permite transformar y eliminar una amplia gama de OMPs. Además variados sistemas actuales de tratamiento, principalmente en Europa, Asia y USA, incluyen este proceso en sus sistemas de tratamiento de aguas. Sumado a esto, si el sistema de O_3 no es suficiente en la eliminación de los OMPs, es posible incorporar carbón activado, fomentando la generación de especies oxidantes fuertes (HO^{\bullet}) y aprovechar, a la vez, las propiedades adsorptivas del CA.

I.3.4 Procesos de Oxidación Avanzados (POAs)

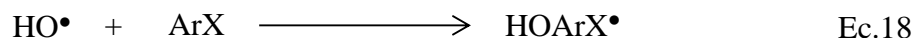
Actualmente el principal problema en la contaminación de los cursos de aguas naturales es debido a que los sistemas de tratamiento son ineficientes para degradar un gran número de contaminantes orgánicos (Ternes, et al., 2004; Margot, et al., 2013; Broséus, et al., 2009). Debido a esto, los procesos de oxidación avanzados (POAs), han sido propuestos como una adecuada alternativa para transformar y degradar compuestos recalcitrantes (Oller, et al., 2011; Herrmann, et al., 2007; Andreozzi, et al., 1999). Los POAs se basan en procesos físico-químicos capaces de generar cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Esto se debe a que este tipo de tratamiento implica la generación de especies transitorias altamente reactivas, como los radicales hidroxilo (HO^\bullet) (Glaze, et al., 1987; Tang, 2004; Collins y Bolton, 2016). Estos radicales poseen un alto potencial de oxidoreducción, con un valor de 2,8 V, solo inferior al valor indicado para el fluor con 3,06 V (Tabla 5).

Los HO^\bullet son oxidantes fuertes no selectivos capaces de transformar y mineralizar un compuesto orgánico refractario. El radical hidroxilo (HO^\bullet) posee un periodo de vida media corto p.e., menos de 10 μs a una concentración inicial de 10^{-4} M. La reacción de HO^\bullet en presencia de compuestos orgánicos es realizada a través de tres principales mecanismos (Tang, 2004, Legrini, et al., 1993):

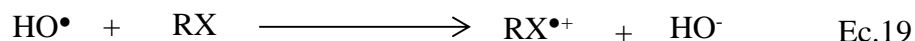
1. Abstracción de hidrógeno



2. Adición electrofílica



3. Transferencia de electrones



Varios POAs han sido estudiados para el tratamiento de aguas contaminadas con OMPs, entre estos se encuentran los procesos de Fenton y foto-Fenton (Rozas, et al., 2010; Bautista, et al., 2008), fotocatalisis heterogénea con TiO_2 y ZnO (Palominos, et al., 2009), O_3/HO^- (Esplugas, et al., 2007), $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Rozas, et al., 2016; Baeza y Knappe, 2011), $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ (Ikehata, et al., 2006), sono-fotocatalisis (Sathishkumar, et al., 2016), electroquímicos (Salazar, et al., 2016), entre otros.

Las principales ventajas de los POAs en el tratamiento de especies químicas refractarias a los procesos convencionales, es la rápida transformación que generan del contaminante, llegando a conseguir, en algunos casos, la mineralización completa del compuesto o generando productos de degradación más lábiles para ser removidos por métodos convencionales (p.e. filtración, lodos activados). Además es conocido que durante la oxidación de especies químicas existe la formación de productos de degradación, los que pueden tener una baja selectividad ante métodos convencionales de tratamiento o ser más perjudiciales que el compuesto original. En este sentido, la formación de especies oxidantes no selectivas como los HO^\bullet es una ventaja para lograr la eliminación de estas sustancias.

En vista que los POAs promueven la transformación de variados OMPs un adecuado seguimiento de la toxicidad es necesario, lo que permitirá evaluar el agua tratada antes que entre en contacto con la biota y determinar el riesgo en el ser humano (Gottschalk, et al., 2000; Rizzo, 2011).

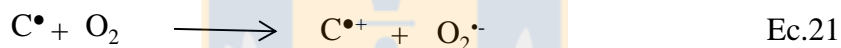
En esta tesis se evaluó la capacidad de POAs como $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ y O_3/CAP para degradar contaminantes orgánicos, debido a que estos sistemas tienen la ventaja de generar especies radicales, capaces de eliminar compuestos recalcitrantes a los métodos convencionales. En vista que estos procesos transforman los compuestos orgánicos e inorgánicos presentes, es posible monitorear la toxicidad utilizando bioensayos. Además, estos procesos pueden ser evaluados para ser incorporados en sistemas de tratamientos actuales.

I.3.4.1 Procesos fotoquímicos en el tratamiento de aguas: UV₂₅₄ y UV/H₂O₂

Procesos con luz ultravioleta (UV₂₅₄) han sido utilizados en PTAP y PTAS para la desinfección debido a que puede inactivar patógenos como *Cryptosporidium* y *Giardia*, los que son resistentes a los métodos de cloración. Además este proceso no genera subproductos ,debido a la desinfección, regulados como los trihalometanos (USEPA, 2006; USEPA, 1999^b; NCh409/1, 2005).

La desinfección en un sistema UV se inicia con la adsorción de los fotones por los ácidos nucleicos en el ADN de bacterias y protozoos, y en el ADN o ARN en virus, alterando la normal replicación del ADN, inactivando la célula (Bolton, 1999; Bolton, 2005).

La degradación de contaminantes por fotólisis es generada a través de reacciones de foto-oxidación basadas en la excitación del sustrato orgánico permitiendo la transferencia de electrones a la molécula de oxígeno (Legrini, et al., 1993):



Los sistemas de tratamientos con UV se realizan utilizando dosis típicas utilizadas para la desinfección, con valores de 30-140 mJ cm⁻² (Adams, et al., 2002; Pereira, et al., 2007; Kruithof, et al., 2007; Snyder, et al., 2007^b). Estas dosis son calculadas a partir de la intensidad de los fotones (mW cm⁻²) que atraviesan el volumen del agua que se va a tratar, el cual posee características propias de la matriz, y esta intensidad es multiplicada por el tiempo de irradiación.

Los procesos con UV para el tratamiento de agua son dependientes del paso de luz a través de la solución, por lo tanto factores como turbidez (NTU), color y materia orgánica e inorgánica son variables que juegan un rol principal en la eficiencia del proceso para la transformación de especies químicas y la eliminación de microorganismos.

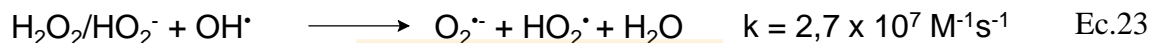
Con el fin de mejorar la eficiencia del proceso, es posible incorporar peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en la solución. El proceso de UV/H₂O₂ es efectivo irradiando una solución con microcontaminantes orgánicos a una longitud de onda <280nm, generando la división de las moléculas de H₂O₂ obteniendo radicales hidroxilos (HO[•]), iniciando la oxidación de los contaminantes (Andreozzi, et al., 1999; Legrini, et al., 1993; Bolton, 2001).

Las principales reacciones que envuelven el uso de UV/H₂O₂ se indican a continuación (Legrini, et al., 1993; Tang, 2004):

(1) Reacción de iniciación: donde el H₂O₂ genera HO• a través de la irradiación de luz UV a una longitud de onda <280 nm.



(2) Reacción de propagación: radicales hidroxilos (HO•) e hidroperoxilo (HO₂•) reaccionan con otras especies químicas presente, H₂O₂, HO₂⁻, formando nuevos radicales, los que generan nuevos HO•.



(3) Reacciones de terminación:



En general, compuestos químicos atrapadores de radicales presentes en el medio natural (p.e., MON, CO₃⁻², SO₄⁻², NO₃⁻) afectan la velocidad de reacción en un sistema fotoquímico. Aunque en procesos como UV/H₂O₂, donde existe la generación de HO•, la influencia de estos atrapadores es mayor. Esta visión general es dependiente de especies químicas más lábiles a los procesos fotoquímicos (p.e., DCL y TCS) (Baeza et al., 2011; Rozas et al., 2016). Además al evaluar un proceso fotoquímico utilizando aguas naturales, es importante tener en cuenta que en este medio están presentes especies químicas fotosensibles (p.e., Fe (III), NO₂⁻, NO₃⁻, MON) que pueden generar especies radicales e intervenir en los mecanismos de las reacciones que se producen en este tipo de sistemas (Mack y Bolton, 1999; Vione et al., 2006).

En la Tabla 6 se indican los valores de transformación utilizando los sistemas de UV₂₅₄ y UV/H₂O₂. Los valores de remoción para el sistema de UV₂₅₄ son a dosis de UV altas (p.e., ~1000 mJ cm⁻²) obteniendo valores de <5 y 100% dependiendo de la estructura química del compuesto y características en el proceso. En el tratamiento con UV/H₂O₂ los valores de transformación mejoran en ~40 y 100% a dosis de UV menores (p.e., 100-300 mJ cm⁻²), debido a la formación de HO[•]. Es necesario evaluar una adecuada concentración de H₂O₂ en el sistema UV/H₂O₂, ya que altas dosis del oxidante pueden disminuir la eficiencia del proceso atrapando los radicales generados.

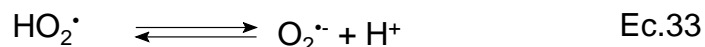
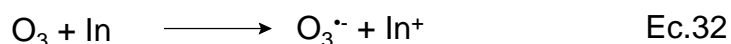
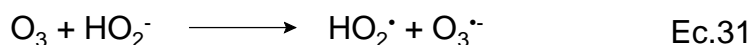
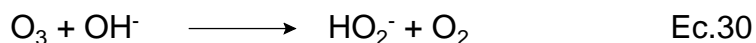
1.3.4.2 Ozono y carbón activado.

Se ha observado que el carbón activado no solo actúa como adsorbente, sino que además, como catalizador promoviendo la oxidación de ozono formando especies oxidantes reactivas como el radical hidroxilo, HO[•].

La combinación del proceso de ozonización y carbón activado intensifica la remoción de compuestos refractarios a través de la transformación del ozono en especies más reactivas y/o a través de la adsorción y reacción de contaminantes en la superficie del catalizador ofreciendo un poderoso efecto sinérgico en la remoción de variados contaminantes (Faria, et al., 2008; Kasprzyk-Hordern, et al., 2003; Gu, et al., 2008).

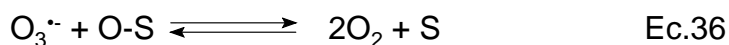
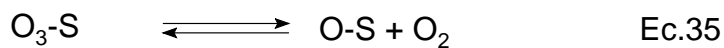
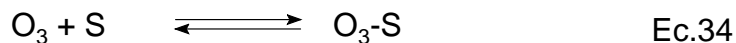
Los mecanismos en la descomposición catalítica del ozono propuestas por Beltrán, et al., (2002) son:

1. Descomposición homogénea del O₃:

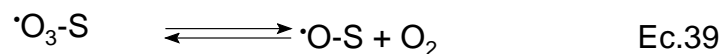
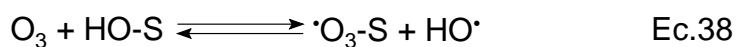


El reactante, In, corresponde a la presencia de agentes iniciadores en la descomposición del ozono.

2. Descomposición heterogénea en la superficie del carbón:

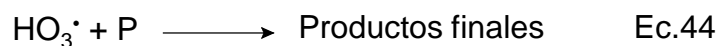
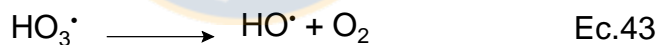
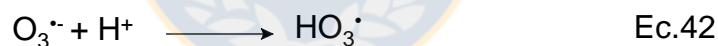
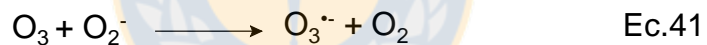


pH>6:



Donde S es la superficie del catalizador (carbón activado).

3. Propagación homogénea y reacciones de terminación:



P corresponde a la especie química atrapadora de radicales hidroxilo.

El comportamiento de las especies oxidantes involucradas en el proceso está fuertemente influenciado por los parámetros del medio utilizado. En términos generales, la estabilidad del ozono y especies radicales formadas (p.e., HO[•], HO₂[•]) en aguas naturales dependen del efecto matriz, principalmente variables como valor de pH, presencia de materia orgánica natural y alcalinidad.

En este contexto, procesos catalíticos de ozonización sobre CA posee ciertas ventajas. Puede ser llevado a cabo con bajas dosis de ozono, es menos afectado por la presencia de atrapadores de radicales (CO₃⁻² y HCO₃⁻) y es efectivo en un amplio rango de pH (Kaptijn, 1997; Logemann y Anne, 1997). Esto evidencia que la presencia de CA durante la reacción entre los contaminantes orgánicos y el ozono, mejora la eficiencia, promoviendo la formación de radicales, adsorción en el carbón activado y reacción directa con ozono.

En la Tabla 6 se indican los valores de transformación utilizando los sistemas de O₃/CA. Los valores indicados ejemplifican la eficiencia en la adición del CA en el proceso de ozono para ATZ y DCL. Esta mejora en la eliminación se debe al O₃ como agente oxidante, la formación de HO[•] y a la adsorción del compuesto por carbón activado. Aún existe una deficiencia en estudios para otros tipos de microcontaminantes orgánicos (p.e., CBZ y TCS), pero es posible suponer que este tipo de interacción O₃/CAP es una alternativa eficiente para la eliminación de variados OMPs.

De acuerdo a lo observado en la Tabla 6, los valores de oxidación con ozono para CBZ, DCL y TCS son elevados. Por lo que sistemas O₃/CAP, por ejemplo, podrían ser evaluados cuando sea necesario la eliminación de especies más recalcitrantes (p.e., ATZ), y cuando los productos de transformación de los compuestos padres posean características tóxicas.

En la presente tesis se estudió la presencia de OMPs en las aguas del río Biobío y sistemas de tratamiento de aguas servidas y potable, y se evaluó la transformación de OMPs modelos (ATZ, CBZ, DCL y TCS) utilizando los sistemas de transformación con UV₂₅₄, UV/H₂O₂, O₃ y O₃/CAP. Además, con el fin de monitorear la toxicidad de los OMPs padres estudiados y sus productos de oxidación, ensayos de toxicidad con *Daphnia magna* fueron realizados.

Tabla 6. Ejemplos de transformación (%) de atrazina (ATZ), carbamazepina (CBZ), diclofenaco (DCL) y triclosán (TCS) utilizando los procesos de O₃, O₃/CAP, UV₂₅₄ y UV/H₂O₂. Fuente: elaboración propia.

Compuesto	Tipo de Proceso y características experimentales	% de transformación y/o remoción	Referencias
Atrazina	UV ₂₅₄ , C ₀ = 10 mg L ⁻¹ , t = 90 min	>95	(Chen, et al., 2009)
	UV ₂₅₄ ; UV ₂₅₄ /H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ = 13 mg L ⁻¹ , UV _{dose} = ~1000 mJ cm ⁻²	70; ~80	(Kruithof, et al., 2007)
	UV ₂₅₄ ; UV ₂₅₄ /H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ = 20 mg L ⁻¹ , C ₀ =16 mg L ⁻¹ , t=30-40	>99	(Choi, et al., 2013)
	UV ₂₅₄ / UV-H ₂ O ₂ / UV _{dose} = 1500 mJ cm ⁻²	60; 75	(Sanches, et al., 2010)
	UV ₂₅₄ ; UV/H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ = 5-10 mg L ⁻¹ , UV _{dose} = 300 – 700 mJ cm ⁻²	40; 80	(Lekkerkerker-Teunissen, et al., 2012)
	O ₃ = 0,8 mg L ⁻¹ , C ₀ = 12 µg L ⁻¹ , t= 40 min, pH= 5-7	>90 - 100	(Adams y Randtke, 1992)
	O ₃ =3-5 mg L ⁻¹ , t=30 min, pH=6, agua destilada y agua de río	40-97	(Jiang y Adams, 2006)
	O ₃ = 1,25-8,7 mg L ⁻¹ , t= 2 – 24 min, agua de río y agua servidas	50-20	(Snyder, et al., 2006)
	O ₃ = 3-8,2 mg L ⁻¹ , agua superficial	47	(Westerhoff, et al., 2005)
	O ₃ ; O ₃ /CAP, O ₃ =7,7 mg L ⁻¹ , CA=0,5 g L ⁻¹ , C ₀ =10 mg L ⁻¹	55; 80	(Guzman-Perez, et al., 2011)

CA= carbón activado; CAP= carbón activado en polvo; C₀= Concentración inicial del compuesto; t= tiempo de reacción; UV_{dose}= dosis de UV.

Continuación tabla 6.

Compuesto	Tipo de Proceso y características experimentales	% de transformación y/o remoción	Referencias
Carbamazepina	UV ₂₅₄ ; UV ₂₅₄₋₁₈₅ ; UV _{dose} = 230,4 mJ cm ⁻²	~10; ~40	(Kim y Tanaka, 2009)
	UV ₂₅₄ ; UV/H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ = 7,8 mg L ⁻¹ , UV _{dose} = 923 mJ cm ⁻²	10; 100	(Kim, et al., 2009 ^a)
	UV ₂₅₄ , H ₂ O ₂ = 6 mg L ⁻¹ , UV _{dose} = 540 mJ cm ⁻²	~80	(Kruithof, et al., 2007)
	UV ₂₅₄ ; UV/H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ = 5-10 mg L ⁻¹ , UV _{dose} = 300 – 700 mJ cm ⁻²	<5; 40	(Lekkerkerker-Teunissen, et al., 2012)
	O ₃ =1 mg L ⁻¹ ; C ₀ =0,8 mg L ⁻¹ ; t= 4min	100	(Andreozzi, et al., 2002)
	O ₃ = 1,0 – 1,3 mg L ⁻¹ ; t = 10 min, agua superficial	>99	(Vieno, et al., 2007)
	O ₃ = 3 mg L ⁻¹ ; t= 27 min; agua servida	60	(Nakada, et al., 2007)
	O ₃ = <2 mg L ⁻¹ , agua superficial	98,8	(Broséus, et al., 2009)
	O ₃ = 0,5-3 mg L ⁻¹ ; C ₀ =1 mg L ⁻¹	>95	(TERNES, et al., 2002)
O ₃ =2,5-8 mg L ⁻¹ ; t=5 min, agua río y agua servida	>98	(Snyder, et al., 2006)	

C₀= Concentración inicial del compuesto; t= tiempo de reacción; UV_{dose}= dosis de UV.

Continuación tabla 6.

Compuesto	Tipo de Proceso y características experimentales	% de transformación y/o remoción	Referencias
Diclofenaco	Luz solar, $C_0=100 \text{ ng L}^{-1}$; t= 4 días	>98	(Buser, et al., 1998)
	UV ₂₅₄ ; UV ₂₅₄₋₁₈₅ ; UV _{dose} = 230,4 mJ cm ⁻²	100	(Kim y Tanaka, 2009)
	UV ₂₅₄ ; UV/H ₂ O ₂ ; UV _{dose} = 113-123 mJ cm ⁻² ; agua servida	90	(Kim, et al., 2009 ^b)
	UV/H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ = 6 mg L ⁻¹ , 540 mJ cm ⁻²	~99	(Kruithof, et al., 2007)
	UV ₂₅₄ ; UV/H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ = 5-10 mg L ⁻¹ ; UV _{dose} = 300 – 700 mJ cm ⁻²	>95	(Lekkerkerker-Teunissen, et al., 2012)
	O ₃ ; UV/H ₂ O ₂ , O ₃ = 4,8 mg L ⁻¹ ; H ₂ O ₂ = 170 mg L ⁻¹ , pH= 7 (Buffer), C ₀ =318 mg L ⁻¹ , t=10-90 min,	100; >90	(Vogna, et al., 2004)
	UV ₂₅₄ ; UV _{dose} = 25 mJ cm ⁻² / O ₃ = 15 mg L ⁻¹ ; t= 18 min	~25 ; ~75	(Gagnon, et al., 2008)
	O ₃ =0,5-3 mg L ⁻¹ , C ₀ =1 mg L ⁻¹	>95	(TERNES, et al., 2002)
	O ₃ = 1,0 – 1,3 mg L ⁻¹ ; t = 10 min, agua superficial	>94	(Vieno, et al., 2007)
	O ₃ =<1 mg L ⁻¹ , pH= 7 (Buffered), C ₀ = 31,8 mg L ⁻¹ , t = 7 min	100	(García-Araya, et al., 2010)
	O ₃ = 220 mg L ⁻¹ , C ₀ =216,3 mg L ⁻¹ , t=30 min	>99	(Coelho, et al., 2009)
O ₃ ; O ₃ /CAG; CAG= 20 g L ⁻¹ , O ₃ = 20 mg L ⁻¹ , C ₀ = 30 mg L ⁻¹ , t= ~10-20 min	~99	(Beltrán, et al., 2009)	

CAG: carbón activado granular; C₀= Concentración inicial del compuesto; t= tiempo de reacción; UV_{dose}= dosis de UV.

Continuación tabla 6.

Compuesto	Tipo de Proceso y características experimentales	% de transformación y/o remoción	Referencias
Triclosán	UV; t = 30 min, aguas servidas	100%,	(Sanchez-Prado, et al., 2006)
	UV ₂₅₄ ; UV _{dose} = 25 mJ cm ⁻² / O ₃ = 15 mg L ⁻¹ ; t= 18 min	~40 ; ~75	(Gagnon, et al., 2008)
	Luz solar; t = 60 d, agua superficial	100%,	(Aranami y Readman, 2007)
	O ₃ =2,5-8 mg L ⁻¹ , t=5 min, agua de ría y aguas servidas	>79	(Snyder, et al., 2006)
	O ₃ =3-8,2 mg L ⁻¹ , agua superficial	92	(Westerhoff, et al., 2005)
	O ₃ =1,22 mg L ⁻¹ , C ₀ = 175 µg L ⁻¹ , t = 30 min, aguas servidas	89 ; 99	(Hernández-Leal, et al., 2011)
	O ₃ = 3 mg L ⁻¹ ; t= 27 min; aguas servidas	>99	(Nakada, et al., 2007)
	O ₃ = 2 mg L ⁻¹ ; t= 7 min; C ₀ = 10 mg L ⁻¹	>94	(Chen, et al., 2012)

C₀= Concentración inicial del compuesto; t= tiempo de reacción; UV_{dose}= dosis de UV.

CAPÍTULO II: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

II.1 Hipótesis

Según lo indicado en la literatura, la omnipresencia de microcontaminantes orgánicos en el medio ambiente es preocupante debido a los efectos tóxicos que generan en algunos organismos del medio natural y en el posible daño para la salud del ser humano. Además, estos compuestos al ingresar a los sistemas de tratamientos de aguas convencionales no son completamente removidos terminando en el cauce natural donde está ubicada la zona de captación, los que finalmente estarán disponibles en el agua potable. Sumado a esto, procesos como cloración, transforman las especies químicas presentes en moléculas perjudiciales como los trihalometanos.

Actualmente las tecnologías de tratamiento no están diseñadas para la eliminación de variados microcontaminantes orgánicos, por lo que la implementación de sistemas de oxidación avanzados en etapas de los actuales tratamientos es necesaria. Por un lado la adición de carbón activado aumenta la adsorción de ciertos microcontaminantes orgánicos. También tecnologías de UV₂₅₄, UV/H₂O₂, ozono (O₃) y la combinación ozono/carbón activado ayuda a la desinfección, oxidación y remoción de variados compuestos químicos recalcitrantes.

Por lo tanto esta tesis tiene la siguiente hipótesis:

Debido al uso masivo de estos compuestos químicos y a que las plantas de tratamiento convencionales no están diseñadas para tratar este tipo de sustancias, variados microcontaminantes orgánicos serán detectados en las aguas del río Biobío y en etapas de tratamiento de agua potable y servida.

El uso de tecnologías de oxidación avanzada, UV/H₂O₂ y O₃/CAP permitirá una adecuada degradación de una mezcla de contaminantes a pesar de los procesos competitivos generados entre ellos.

II.2 Objetivo General

Evaluar la presencia de microcontaminantes orgánicos en las aguas del río Biobío y en sistemas de tratamiento de agua potable y servida, para luego evaluar sistemas de UV₂₅₄, UV/H₂O₂, O₃ y O₃/CAP como tratamientos alternativos a los utilizados por las actuales plantas de tratamiento.

II.3 Objetivos específicos

- 1) Determinar la presencia de microcontaminantes orgánicos en el agua del río Biobío y en etapas de los sistemas de tratamiento de agua potable y servidas.
- 2) Estudiar la oxidación y/o transformación individual y en mezcla de los compuestos modelos atrazina, carbamazepina, diclofenaco y triclosán, realizando experimentos a escala de laboratorio en agua ultrapura y agua natural del río Biobío utilizando el sistema UV₂₅₄ y el proceso de oxidación avanzado UV/H₂O₂.
- 3) Estudiar el perfil de oxidación y/o transformación individual y en mezcla de los compuestos modelos atrazina, carbamazepina, diclofenaco y triclosán, realizando experimentos a escala de laboratorio en agua ultrapura y agua natural del río Biobío utilizando ozono (O₃) y combinando O₃ con carbón activado en polvo (O₃/CAP).
- 4) Evaluar la toxicidad de los compuestos padres en mezcla y en el transcurso de la reacción con los sistemas de UV/H₂O₂, O₃ y O₃/CAP utilizando ensayos de toxicidad con *D. magna*.

CAPÍTULO III: Organic Micropollutants (OMPs) in Natural Waters: Oxidation by UV/H₂O₂ Treatment and Toxicity Assessment.

Artículo publicado en la revista Water Research, doi: 10.1016/j.watres.2016.03.069

Oscar Rozas ^{1,2,*}, Cristiane Vidal ³, Carolina Baeza ^{1, **}, Wilson F. Jardim ³, Alfred Rossner ⁴, Héctor D. Mansilla ²

¹Facultad de Ciencias Ambientales, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

²Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

³Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil

⁴Centro de Biotecnología, Universidad de Concepción, Chile

Abstract

Organic micropollutants (OMPs) are ubiquitous in natural waters even in places where the human activity is limited. The presence of OMPs in natural water sources for human consumption encourages the evaluation of different water purification technologies to ensure water quality. In this study, the Biobío river (Chile) was selected since the watershed includes urban settlements and economic activities (i.e. agriculture, forestry) that incorporate a variety of OMPs into the aquatic environment, such as pesticides, pharmaceuticals and personal care products. Atrazine (herbicide), caffeine (psychotropic), diclofenac (anti-inflammatory) and triclosan (antimicrobial) in Biobío river water and in different stages of a drinking and two wastewater treatment plants downstream Biobío river were determined using solid phase extraction (SPE) and liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) and electrospray ionization (ESI). Quantification of these four compounds showed concentrations in the range of 8 ± 2 to 55 ± 10 ng L⁻¹ in Biobío river water, 11 ± 2 to 74 ± 21 ng L⁻¹ in the drinking water treatment plant, and 60 ± 10 to 15000 ± 1300 ng L⁻¹ in the wastewater treatment plants. Caffeine was used as an indicator of wastewater discharges.

Because conventional water treatment technologies are not designed to eliminate some emerging organic pollutants, alternative treatment processes, UV and UV/H₂O₂, were employed. The transformation of atrazine, carbamazepine (antiepileptic), diclofenac and triclosan was investigated at laboratory scale. Both processes were tested at different UV doses and the Biobío river water matrix effects were evaluated. Initial H₂O₂ concentration used was 10 mg L⁻¹. Results showed that, the transformation profile obtained using UV/H₂O₂ at UV doses up to 900 mJ cm⁻², followed the trend of diclofenac > triclosan > atrazine > carbamazepine. Furthermore acute toxicity tests with *Daphnia magna* were carried out after UV/H₂O₂ treatments of the OMPs mixture studied. At the lower UV doses tested (300 mJ cm⁻²) a higher toxicity was observed, suggesting the formation of toxic intermediates in the course of the reaction. As expected, at higher UV doses the toxicity declined. Considering the treatment of the mixture of ATZ, CBZ, DCL and TCS with a UV dose of 1200 mJ cm⁻² and 10 mg L⁻¹ of H₂O₂ the acute toxicity results exhibits values for *Daphnia magna* immobilization equal to 20 and 42% evaluated after 24 and 48h, respectively.

Key words: Advanced oxidation process, Biobío river, *Daphnia magna*, emerging contaminant, SPE-LC-MS/MS, UV/H₂O₂.

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: orozas@udec.cl (Oscar Rozas), anabaeza@udec.cl (Carolina Baeza).

1. Introduction

In the recent years, as analytical chemistry technology improves, the number of studies reporting the occurrence of OMPs at µg to ng L⁻¹ levels in surface water (Kolpin *et al.*, 2002; Sodr  *et al.*, 2010), groundwater, drinking water, even in stages of drinking water treatment plants (DWTP) (Boleda *et al.*, 2011) and wastewater treatment plants (WWTP) (Blair *et al.*, 2015) has increased. The reported evidence has brought increasing concern to public and scientific community throughout the world.

The importance of surface waters covers from the ability to sustain life and biodiversity as we know it and the many human activities. Nowadays the increasing human and economic activities like agriculture, forestry, aquaculture, industry, tourism and the growing population in urban areas in the surroundings of the Biobío river basin (36°42' to 38°49' S, 71° to 73°20' W) have possibly caused the incorporation of a variety of organic micropollutants (OMPs) to the environment (water, soil and air) (Chiang *et al.*, 2014). The Biobío river has a surface area of 24,625 km² and has the second largest flow in Chile (1,943 m³s⁻¹ during winter) (Parra *et al.*, 2009). Furthermore, it is a hotspot of freshwater biodiversity (Habit *et al.*, 2006).

These OMPs include persistent organic pollutants like pesticides and emerging contaminants like pharmaceuticals and personal care products (PPCPs). The pollutants have many inputs routes: (1) domestic and municipal wastewater discharge, (2) transport through irrigation and runoff in agricultural and forestry activities, (3) leaching into groundwater by authorized and unauthorized landfills (Díaz-Cruz *et al.*, 2003), (4) some OMPs like pesticides have the property of atmosphere dispersion (Campbell *et al.*, 2006). OMPs are of increasing attention and awareness because of their continuous and uncontrolled release to the environment and the potential risk to human health and environment even at trace level concentrations (ppb) (Kümmerer, 2009). This kind of pollutants present hydrophobic and hydrophilic properties, therefore may be present in water, sediment and soil, and can also bioaccumulate in plants and other organisms (human or animal) (Meredith-Williams *et al.*, 2012).

The OMPs are active compounds impacting organisms through all the food chain e.g. birds, fishes, amphibians, aquatic plants and microorganisms (Crane *et al.*, 2006; Oaks *et al.*, 2004). Furthermore, some PPCPs and herbicides are known as endocrine disrupting compounds (EDCs) that cause adverse effects on human and wildlife, and can also act as carcinogenic compounds (Birnbaum and Fenton, 2003).

It is known that one of the main pathways to incorporate PPCPs and EDCs into the aquatic environment is from WWTP effluents. WWTPs commonly use the activated sludge process to biologically degrade organic compounds, but a wide amount of PPCPs and EDCs are recalcitrant compounds and cannot be partially or completely degraded by this process (Vieno and Sillanpää, 2014; Ziyilan and Ince, 2011). The presence of OMPs in surface waters is a concern because of its wide use as a source of drinking water (Ternes *et al.*, 2015).

Conventional DWTPs include a physico-chemical process such as coagulation-flocculation, sand filtration and chlorination, which are not enough to remove this type of contaminants and can even increase their endocrine disrupting capacity by chlorination (Snyder *et al.*, 2007; Postigo and Richardson, 2014).

Several studies have reported the presence of OMPs in DWTPs and tap water (TW) because of the recalcitrance of certain refractory compounds (Benotti *et al.*, 2009). Conventional drinking water treatment is a process that currently is designed only for the removal of known pathogens and priority pollutants. Therefore, new process stages are needed in DWTPs to effectively remove PPCPs and EDCs. Moreover, research of an adequate technology for the treatment of emerging contaminants is of primary importance because, water is a vital and scarce resource that nowadays is limited due to pollution problems, improper distribution policies, population growth, and climate change (Rodriguez-Mozaz and Weinberg, 2010). One option is to include an advanced oxidation process (AOPs) in the DWTPs, which are defined as any oxidation process in which the hydroxyl radical (HO^\bullet), a short-lived, extremely potent oxidizing agent, is the dominant species. Studies have shown that AOPs successfully degrade several OMPs (Kim and Tanaka, 2009).

These treatments use reagents like H_2O_2 or O_3 combined with radiation, other oxidants or a heterogeneous catalyst. Hydroxyl radicals are capable of oxidizing organic compounds mostly by hydrogen abstraction. The most common AOPs studied are UV/ H_2O_2 , O_3/OH^- , O_3/UV , $\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$, UV-A/ $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ and heterogeneous photocatalysis (TiO_2/UV , ZnO/UV) (Klavarioti *et al.*, 2009).

For water treatment, the UV/ H_2O_2 process is an important barrier against OMPs, where these compounds are degraded by photon (direct UV photolysis) and HO^\bullet attack (Postigo and Richardson, 2014; Wols and Hofman-Caris, 2012). However, the UV/ H_2O_2 degradation efficiency depends on the characteristics of the water matrix, such as turbidity, alkalinity, among others (Wols *et al.*, 2013).

Degradation of OMPs under different UV and UV/ H_2O_2 conditions were investigated. Canonica *et al.* (2008) showed 27% of diclofenac degradation using a UV dose of 40 mJ cm^{-2} . Kim and Tanaka, (2009) indicated an 8 and 100% carbamazepine and diclofenac reduction employing 230 mJ cm^{-2} , respectively. Using UV/ H_2O_2 in natural water, Pereira *et al.* (2007^b) obtained carbamazepine complete degradation at 1700 mJ cm^{-2} and 10 mg L^{-1} of H_2O_2 . Sanches *et al.* (2010) showed around 60% atrazine degradation in single solute and mixtures experiments with surface water applying UV and UV/ H_2O_2 treatments at a UV dose of 1500 mJ cm^{-2} . Carlson *et al.* (2015) obtained 90% triclosan degradation at a UV dose of 700 mJ cm^{-2} in laboratory grade water.

The detection of OMPs and the efficacy of UV/H₂O₂ on OMPs transformations has been evaluated in surface waters, however, considering the importance to determine the presence of OMPs in aquatic environments and treatment systems, no systematic studies have been performed within the Biobío river basin.

The present study evaluates the occurrence of OMPs in the Biobío river, in a drinking water treatment plant and in a wastewater treatment plant. Atrazine (ATZ, herbicide), caffeine (CAF, psychotropic), diclofenac (DCL, anti-inflammatory) and triclosan (TCS, antimicrobial) were found in all studied systems. Advanced oxidation process UV/H₂O₂ was evaluated as an alternative treatment for the founded OMPs. Carbamazepine (CBZ, antiepileptic) was included as a fourth model compound in AOPs studies. To evaluate the degradation extent, experiments were carried out for individual compounds and in mixture using both ultrapure water and Biobío river natural water. Moreover, toxicity tests with *Daphnia magna* were performed to assess the effects of the UV/H₂O₂ process in OMPs mixture.

2. Materials and Methods

2.1 Standards and reagents

Atrazine (ATZ) was purchased from Pestanal®, Fluka and Sigma-Aldrich, USA (St. Louis, MO, USA). Caffeine (CAF), carbamazepine (CBZ), diclofenac (DCL) and triclosan (TCS) were purchased from Sigma-Aldrich, USA (St. Louis, MO, USA). The purity of all standards was ≥ 97%. The UV and UV/H₂O₂ experiments with ATZ were performed with Atranex (90% purity). Table 1 shows physico-chemical properties of the OMPs studied.

Hydrogen peroxide (H₂O₂) 30% p.a. was obtained from Merck (Darmstadt, Germany). A solution of sodium bisulfite and sodium metabisulfite (NaHSO₃ and Na₂S₂O₅ mixture, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA) was used to quench the H₂O₂. Only in samples used for *D. magna* bioassays the H₂O₂ was quenched with catalase (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA).

Acetonitrile, methanol and nitric acid were purchased from Lichrosolv, Merck (Darmstadt, Germany)). NaH₂PO₄ x 2H₂O, orthophosphoric acid 85% and ammonium hydroxide were purchased from Emsure® ISO, Merck (Darmstadt, Germany). UV and UV/H₂O₂ experiments were conducted in ultrapure (UPW) and natural water (NW).

Ultrapure water was obtained from an Easy Pure II (Water purification system, Thermo Scientific, USA). Natural water refers to experiments carried out using Biobío waters sampled in June 2014. NW was stored at 4°C ± 1 and filtered (0.45 µm) prior use. NW physico-chemical characteristics are shown in Table 2.

Table 1. Overview of physico-chemical properties of atrazine (ATZ), carbamazepine (CBZ), diclofenac (DCL) and triclosan (TCS).

	Atrazine (ATZ)	Carbamazepine (CBZ)	Diclofenac (DCL)	Triclosan (TCS)
Chemical structure				
Usage	Herbicide	antiepileptic, anticonvulsant	Analgesic, anti-inflammatory	Antiseptic, disinfectant
Formula	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂
CAS number	1912-24-9	298-46-4	15307-79-6	3380-34-5
MW (g mol ⁻¹)	215.7	236.3	318.1	289.54
Water Solubility (mg L ⁻¹)	34.7 ^{b,d}	17.7 ^e	2425 ^a	10 ^{c,d}
pK _a	1.7 ^b	13.9 ^e	4.5 ^{b,e}	7.9 ^d
Log K _{ow}	2.6 ^{b,d}	2.5 ^a	0.7 ^e	4.8 ^c

^aFerrari *et al.*, 2003; ^bLekkerkerker-Teunissen *et al.*, 2012; ^cMontagner *et al.*, 2014; ^dSnyder *et al.*, 2007; ^eStamatis *et al.*, 2013

2.2 Experimental.

Initially, a screening of organic micropollutants in Biobío river, tap water, drinking and wastewater treatment plant by SPE and LC-MS/MS was performed (data not included). In this approach, numerous compounds were identified such as phenolphthalein, estriol, testosterone, progesterone, bisphenol A, atrazine, caffeine, diclofenac and triclosan. ATZ, CAF, DCL and TCS were the analytes chosen for the discussion on the occurrence of OMPs in surface water and treatment processes. CAF was selected as a wastewater proxy. ATZ, DCL and TCS represent a variety of organic micropollutants like herbicides, pharmaceuticals and personal care products, respectively, and were used as targeted compounds for the UV/H₂O₂ degradation.

Additionally, for UV/H₂O₂ treatments, CBZ was added as a model compound because it is one of the pharmaceutical compounds more used as anticonvulsant globally. Moreover, it has been detected in water bodies and has refractory properties (Mohapatra *et al.*, 2014; Vogna *et al.*, 2004^b). Within the oxidation experiments, different UV doses were evaluated to determine the degradation efficiency of the targeted OMPs. Toxicity of the studied OMPs was assessed before and after oxidation treatments by using acute toxicity tests with *D. magna*.

Table 2. Physico-chemical parameters of Biobío river water collected on winter season (July 2014) at the Concepción city drinking water treatment plant intake.

Parameters	pH	DOC (mg L ⁻¹)	A ₂₅₄ (cm ⁻¹)	Alkalinity		NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	SO ₄ ⁻² (mg L ⁻¹)	Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	Br ⁻ (mg L ⁻¹)
				(mg L ⁻¹ as CaCO ₃)						
Value	7.4 ± 2	4.9 ± 0.4	0.19	28.8		1.64	0.06	4.07	3.41	<0.04

2.2.1 Sampling and sample preparation for OMPs determination.

Drinking and wastewater treatment plant samples were collected on December 2013 (beginning of summer) to determine OMPs presence in the Biobío river water. The sampling locations (Figure 1 and Table 3) were the following: (S1, Lonquimay) close to Biobío river source upstream Lonquimay town; two WWTPs, (S2) Hualqui and (S6) Hualpén; (S3) raw water collected at the Concepción DWTP intake; (S4) Concepción DWTP and (S5) Concepción city tap water.

The WWTP (S2 and S6) and DWTP (S4) samples were collected at different treatment stages. For WWTP samples the locations were, (1) WWTP influent (S2.1 and S6.1), (2) in the clarifier (S2.2 and S6.2), and (3) after chlorine contact (S2.3 and S6.3), while locations for DWTP samples were, (1) after coagulation and flocculation treatment (S4.1), (2) after filtration (S4.2), and (3) tap water in the DWTP (S4.3). Before sampling, all the glassware was cleaned with sulphochromic mixture and washed with abundant ultrapure water. S1, S3, S4 and S5 samples were collected using 1L amber glass bottles. WWTP samples, S2 and S6, were collected in 100 mL amber glass bottles. All samples were taken in quadruplicate, transported and stored at 4°C in darkness previous SPE. Samples S4.3 and S5 were collected after tap water ran for 5 minutes (Loyola-Sepúlveda *et al.*, 2009).

The SPE procedure for all samples started by filtering with 0.22 µm filters (PVDF, Durapore). The filtrate was then extracted using HLB Oasis cartridges (6 cc, 200 mg, Waters, USA). Prior extraction, the cartridges were conditioned by adding 5 mL of methanol and 5 mL of ultrapure water by gravity. The water samples were passed through the solid phase using a 12-port vacuum manifold (Fisher Scientific) at a flow of 12 mL min⁻¹, making sure that the cartridge would not dry. Then the cartridges were washed with methanol 5% (v/v) and dried for 15 minutes using a vacuum pump. The elution step was carried out adding 5 mL of methanol and 2 mL of acetonitrile. The eluent was received in pre-cleaned amber tubes and evaporated under a gentle nitrogen stream. The resulting solution was re-dissolved in 1 mL 70:30 (v/v) water/methanol mixture, and filtered with 0.22 µm membranes previous to LC-MS/MS determination.

2.2.2 Photochemical experiments for OMPs transformation.

UV and UV/H₂O₂ experiments were carried out using a quasi-collimated beam apparatus equipped with four low pressure (LP) mercury vapor lamps (15W, Philips) (Figure 2). According to Bolton and Linden (2003) the objective of a quasi-collimated beam apparatus is to provide a spatially homogeneous irradiation field on a given surface area, in which part of the output of a UV lamp is directed onto a horizontal surface which permits the accurate measurement of UV irradiance at the water surface and thus the accurate determination of the UV dose delivered to the sample. The irradiance was measured by a UV-254 radiometer (Shortwave meter UVP J-225) and was obtained by placing the detector centered under the collimated beam and adjusting the calibration plane on the detector to the same height as that of the solution surface. A Bolton spreadsheet for deep solution < 2cm was used to calculate the applied UV dose (Bolton and Linden, 2003). The sample was contained in a 9.5 cm diameter petri dish (100 mL). The Petri Factor was 0.94 and the water path length was 1.2 cm. Bolton and Linden (2003) define the Petri Factor as the ratio of the average of the incident irradiance over the area of the Petri dish to the irradiance at the center of the dish and is used to correct the irradiance reading at the center of the Petri dish to more accurately reflect the average incident fluence rate over the surface area. The distance from the lamp to the surface of the water was 52.4 cm. The UV doses used were 100, 200, 300, 600 and 900 mJ cm⁻².

Compound's concentrations (mg L⁻¹) used in UV and UV/H₂O₂ treatments were 2.6 (±0.2), 2.8 (±0.1), and 3.1 (±0.03) for ATZ, CBZ, and DCL, respectively. Since the low

water solubility of TCS, an ultrasonic bath (Branson 1510E-MTH, 42 kHz) was utilized to achieve a 1.7 (±0.16) mg L⁻¹ concentration. HNO₃ and NaOH solutions were used to adjust solution's initial pH to 7.4 (±0.5). These initial concentrations (mg L⁻¹) were higher than those found in the natural waters of Biobío river (ng L⁻¹) because the analytical methodology used here (HPLC-UV/VIS) requires higher concentrations to be accurate and to get a residual concentration higher enough for *D. magna* response.

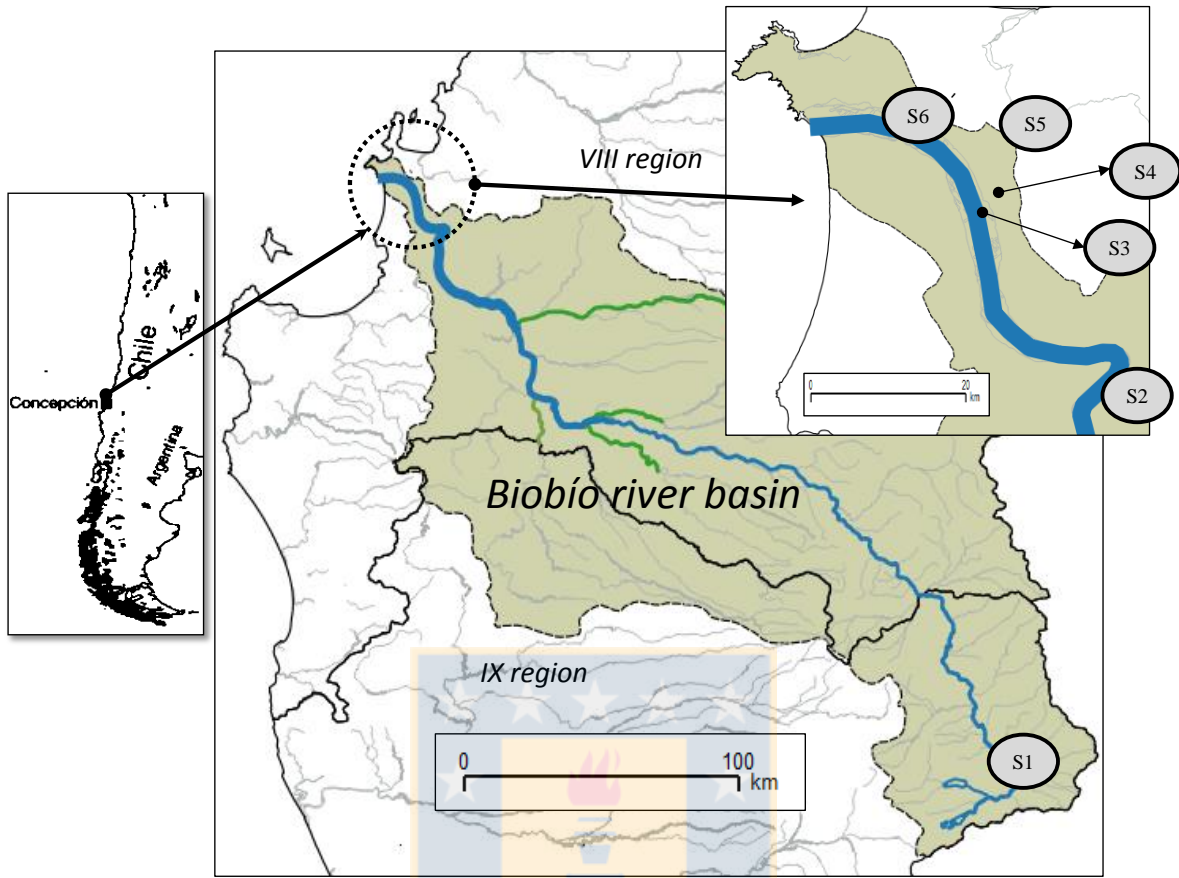


Fig. 1. Sampling points map: Lonquimay (S1), Hualqui WWTP (S2); Raw water collected at the intake of DWTP (S3); DWTP, Concepción city (S4); tap water, Concepción city (S5) and Hualpén WWTP (S6).

Table 3. Locations and coding of OMPs sampling stations.

Site identification	Location	Inside stations sampling	Inside code
S1	Lonquimay		
S2	WWTP Hualqui	Influent	S2.1
		Clarifier	S2.2
		Post chlorination	S2.3
S3	Raw water collected at the intake of DWTP		
S4	DWTP Concepción city	Post coagulation and flocculation	S4.1
		Post filtration	S4.2
		Tap water in treatment plant	S4.3
S5	Tap water, Concepción city		
S6	WWTP Hualpén	Influent	S6.1
		Clarifier	S6.2
		Post chlorination	S6.3

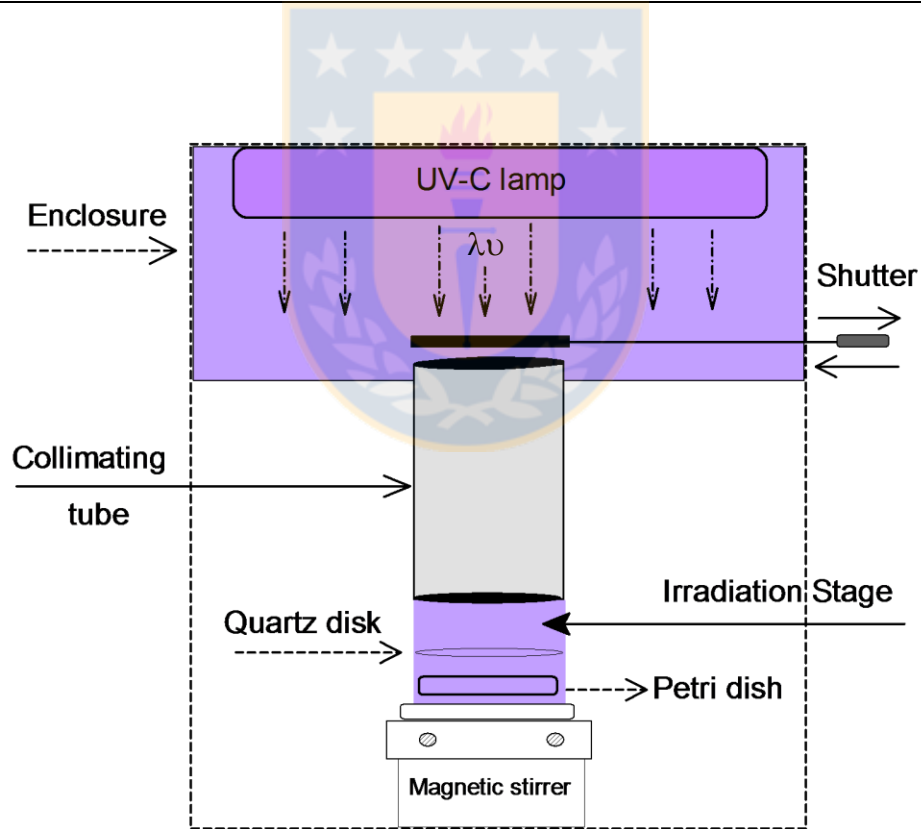


Fig. 2. Quasi-collimated beam apparatus.

The experiments were performed in ultrapure water (UPW) for individual compounds (Ind.) and in mixture of the four analytes (UPW.Mix). The initial OMPs concentration in the mixture was the same as for the individual compound experiments. To determine the matrix effects derived from naturally-occurring organic and inorganic species, natural water (NW.Mix) experiments with the compound's mixture were performed. Prior to experiments the NW was filtered using 0.45 μm pore sized membranes (PVDF, Durapore[®], Merck, Ireland).

Some properties of the experimental solutions were: (1) absorption coefficient (cm^{-1}) at 254 nm from 0.05 to 0.4, (2) irradiance throughout the water volume of 0.29 (± 0.05) mW cm^{-2} , (3) DOC (mg L^{-1}) for single solute ATZ, CBZ, DCL and TCS, for the mixture in ultrapure water (UPW.Mix) and in natural water (NW.Mix) of 1.9 (± 0.2), 2.9 (± 0.1), 2.1 (± 0.2), 2.0 (± 0.2), 6.8 (± 0.12) and 11.2 (± 0.04), respectively. All experiments were performed at least in triplicate. The I_3^- method was used for the quantification of 10 mg L^{-1} initial H_2O_2 (Klassen *et al.*, 1994). To quench residual H_2O_2 in UV/ H_2O_2 treatments, SO_3^{2-} was used in samples analyzed with HPLC and catalase was used for bioassays (Olmez-Hanci *et al.*, 2014). The low-pressure emission lamps and absorbance spectra of single solute experiments of ATZ, CBZ, DCL, and TCS in UPW, and mixtures in UPW and NW are shown in Figure 3.

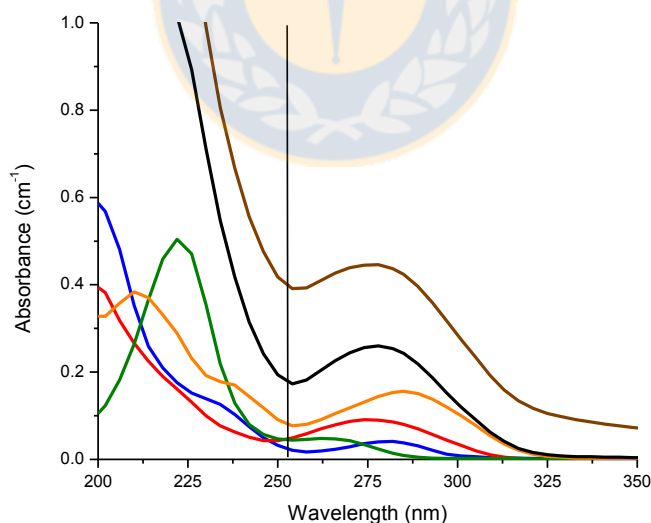


Fig. 3. Output line of UV emission of low-pressure lamps and absorbance spectra of ATZ (green), CBZ (orange), DCL (red) (3 mg L^{-1}) and TCS (blue) (2 mg L^{-1}) in Ultrapure water, UPW.Mix (black) and NW.Mix (brown). All spectra at pH $7.4 (\pm 0.5)$.

2.2.3 Bioassays and toxicity tests with *Daphnia magna*.

The culture method and acute toxicity tests were performed according to NCh 2083 Of.1999. *D. magna* was obtained from in-house cultures of the EULA Center bioassays laboratory. Software Probit (version 1.5, USEPA) was used for the identification of 50% lethal concentration of the tested organisms (LC₅₀).

Acute toxicity was determined by exposing *D. magna* juveniles (age < 24 hours) to solutions with individual OMPs parent compound. The OMPs were evaluated considering the higher possible soluble concentration in water. Even though in literature, to determine LC₅₀ the solubility of the OMPs is increased by solvents (e.g. dimethyl sulfoxide), this strategy was not used because it interferes with the oxidation process. Therefore, for ATZ, CBZ, DCL, and TCS the maximum initial tested concentration was 33, 17, 48 and 2 mg L⁻¹, respectively (Table 5). Results were expressed as the solution strength (percent dilution of the original sample) that causes 50% mortality for each sample after 24 and 48 hours exposure period. Sterile plastic vessels (50 mL) filled up to 10 mL served as test chambers. All tests, including a control, consisted of four replicates with each replicate containing five organisms. Test solutions were not renewed and the organisms not fed during the experiments.

To assess toxicity changes (evaluated for 24 and 48 h) of the UPW.Mix treated with UV/H₂O₂ an analogous experimental procedure as described above was followed, where instead of calculating LC₅₀ the toxicity as *D. magna* % immobilization was determine by exposing the organisms to OMPs mixtures at different UV doses. Two different OMPs mixtures in ultrapure water were prepared, (1) Mix.A containing ATZ, CBZ and DCL and (2) Mix.B containing ATZ, CBZ, DCL and TCS. For Mix.A and B the initial concentration of ATZ, CBZ, DCL and TCS was equal to that of the photochemical experiments (section 2.2.2). This toxicity tests strategy was employed since reports indicate that TCS (Gao *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2013) is more toxic than the other three compounds included in this study (Table 5). The toxicity of products transformation behavior was performed using UV/H₂O₂ at UV doses of 300, 900 and 1200 mJ cm⁻².

2.3 Analytical determination of selected micropollutants

2.3.1 Determination of OMPs using LC-MS/MS

LC-MS/MS analyses were carried out on an Agilent 1200 Series LC system coupled to an Agilent 6410B Triple Quadrupole mass spectrometer (QQQ) with electrospray ionization (ESI). The analytical instrument was controlled by the Mass Hunter Acquisition software, version B.05.01 (Agilent Technologies). Separation was performed using a Zorbax SB-C18 column (2.1×30 mm, 3.5 μm, Agilent Technologies) at 25°C with gradient elution. The mobile phase consisted in an ammonium hydroxide solution (NH₄OH, 0.02% v/v) prepared with reagent water and methanol at a flow rate of 0.3 mL min⁻¹. The gradient was performed by increasing the relative methanol concentration from 30% (initial condition) to 70% in 3 minutes followed by the increase to 90% in 3 minutes, and held constant for another 4 minutes. After readjusting to the initial conditions, the system was re-equilibrated for 6 minutes (Montagner *et al.*, 2014; Sodr  *et al.*, 2010). The injection volume used was 10 μL.

The QQQ was operated in the electrospray negative (ESI-) and positive (ESI+) ionization modes. Data acquisition was performed by multiple reaction monitoring (MRM), recording the transitions between the precursor ion and the product ions for each target analyte. All MRM parameters were obtained by successive injections in the full chromatographic-spectrometric system. Details on the MRM parameters, retention times and linearity are presented in the Table 4.

Table 4. Multiple reaction monitoring conditions used for the analysis of analytes in LC-MS/MS.

Analyte	MRM transitions (m/z)				Mode	Fragmentor (V)	R.T. (min)	Linearity (R ²)
	Quantitation ion	Collision energy (eV)	Confirmation ion	Collision energy (eV)				
ATZ	216.2→174.1	15	216.2→132.1 216.2→104.0	15 15	+	100	6.2	0.997
CAF	195.1→138.1	15	195.1→110 195.1→69.1	20 20	+	110	1.3	0.996
DCL	294→249.9	5	296→251.9	5	-	100	0.5	0.969
TCS	287→35	5	289→37	5	-	100	5.5	0.988

Table 5. Acute toxicity value for LC_{50-24h} and LC_{50-48h} for *D. magna* on individual ATZ, CBZ, DCL and TCS. All assays were performed in UPW using an OMPs initial concentration based on their water solubility. Reference values are shown.

Substance	Maximum initial tested concentration (mg L ⁻¹)	Acute toxicity (mg L ⁻¹)		References values for LC _{50-48h} (mg L ⁻¹)	
		LC _{50-24h}	LC _{50-48h}		
ATZ	33 (±1)	ND	ND	26.3 – 44.7	Palma <i>et al.</i> , 2008
CBZ	17 (±1)	ND	ND	>13.8	Ferrari <i>et al.</i> , 2003
DCL	48 (±1)	ND	18.81 ± 7.1	15 – 22.4	Ferrari <i>et al.</i> , 2003; Haap <i>et al.</i> , 2008
TCS	2 (±0.2)	0.35 ± 0.08	0.19 ± 0.05	<1 - 0.3	Gao <i>et al.</i> , 2014; Wang <i>et al.</i> , 2013

LC₅₀= Median lethal concentration; ND= not detected.

2.3.2 HPLC-UV/Vis method for OMPs treated with UV and UV-H₂O₂

The residual concentrations of ATZ, CBZ, DCL and TCS in aqueous solution were determined by HPLC Elite Lachom (Merck-Hitachi) equipped with a UV-Vis detector and a Hibar® column (150 mm – 4.6mm Purospher® Star RP-18 endcapped (5 µm)). CBZ was analyzed at 216 nm. The mobile phase was a mixture of acetonitrile: methanol: water, 20:35:45 (v/v) at a flow rate of 1.1 mL min⁻¹. ATZ, DCL and TCS were determined simultaneously with a mobile phase of phosphate buffer (20 mM) at pH 2.5 ± 0.2 and methanol, 30:70 (v/v). The flow rate was 1.0 mL min⁻¹ and the wavelengths for ATZ, DCL and TCS were at 222, 275 and 281 nm, respectively. The detection limits for ATZ, CBZ, DCL and TCS were 0.07, 0.04, 0.14 and 0.17 mg L⁻¹, respectively.

3. Results and discussion

3.1 Occurrence of OMPs in Biobío river surface water, tap water, and drinking water and wastewater treatment plants.

The OMPs detection analysis results in the Biobío river, tap water, DWTP and WWTP are shown in Figure 4. It is important to highlight that the methodology to determine the OMPs concentration does not consider the residence time in the DWTP and WWTP, because the objective was only to detect their presence. Figure 4a depicts the amount of ATZ, CAF, DCL and TCS found in Lonquimay (S1), at the intake of Concepción's DWTP (S3), between different stages in Concepción's DWTP (after flocculation and coagulation, S4.1, after filtration, S4.2, and tap water in the DWTP, S4.3), and tap water taken in Concepción city (S5) (Figure 1 and Table 3). It can be observed that the targeted OMPs were found in all sampling points, even in S1 where the human activity is scarce and can be associated to tourism, agriculture, forestry, animal husbandry and small rural communities' runoffs. It is well known that CAF is a good indicator of anthropogenic impact, especially for wastewater effluents (Nakada *et al.*, 2008; Montagner *et al.*, 2014). It is important to point out that forestry and agriculture activities in the studied area still use ATZ, therefore the occurrence of this EDC in the Biobío river basin is expected.

This study results show that even after water treatment (S4.3 and S5) the four OMPs remain with a concentration between 14 ± 1.6 and 46 ± 9 ng L⁻¹. Previous publications described a similar behavior (Boleda *et al.*, 2011; Daneshvar *et al.*, 2012; Ziylan and Ince, 2011). Figure 4b shows the OMPs concentration in two WWTPs equipped with activated sludge as part of the process: (1) Hualqui (S2) serving a population of 23,000 inhabitants approximately and, (2) Hualpén (S6) that serves around 500,000 inhabitants. The studied OMPs were found in both WWTPs in all the evaluated treatment stages and even in the plant effluent. Therefore, the activated sludge was found not able to completely eliminate the OMPs as reported in numerous publications (Blair *et al.*, 2015; Petrie *et al.*, 2014; Stamatis *et al.*, 2013).

In a comprehensive evaluation of the concentrations detected in this study, it is important to compare these values with the ones found in other countries. Considering that CAF is a good indicator for OMPs, Montagner *et al.* (2014) evaluated several sources of surface water in Brazil and found values in the range of 300-11000 ng L⁻¹. Boleda *et al.* (2011) reported CAF in surface raw water influent of a DWTP in Spain with concentrations between 291-526 ng L⁻¹, Stackelberg *et al.* (2004) found values ca. 50-100 ng L⁻¹ in finished drinking water in USA and Daneshvar *et al.* (2012) reported in Canada maximum values around 781, 47,730 and 34,354 ng L⁻¹ for source water, raw sewage and treated WW, respectively. The concentration ranges found in the present study are lower than the previous reported values because it considers the combination of a low population effluent discharge with a high dilution factor in the Biobío river.

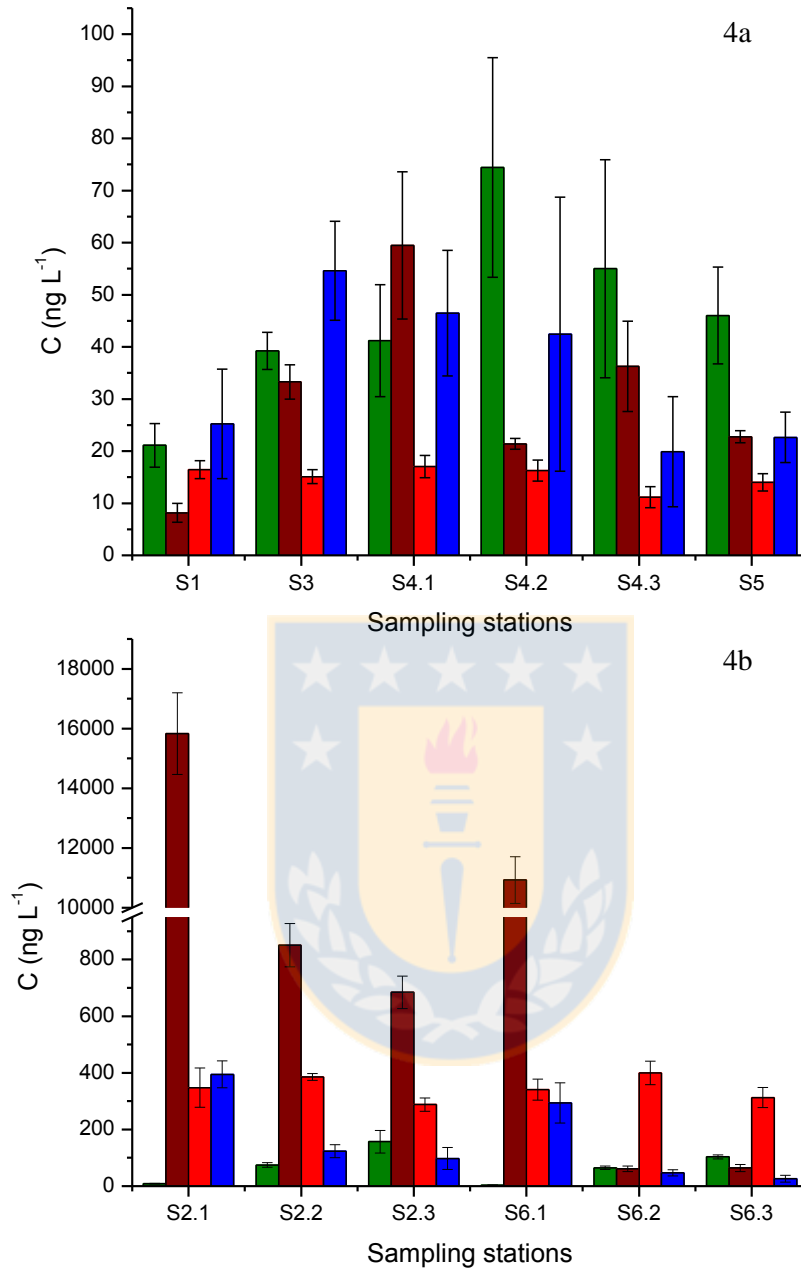


Fig. 4. Determination of ATZ (green), CAF (brown), DCL (red) and TCS (blue) in Lonquimay (S1), raw water collected at the intake of DWTP (S3), stages of DWTP (S4.1, S4.2, S4.3) and tap water (S5), 4a, and stages of wastewater treatment plant for Hualqui (S2.1, S2.2, S2.3) and Hualpén (S6.1, S6.2, S6.3), 4b.

3.2 OMPs transformation with UV and UV/H₂O₂ treatments.

The OMPs transformation extent during UV and UV/H₂O₂ treatments for ATZ, CBZ, DCL and TCS are presented in Figure 5. The experiments were carried out using ultrapure water for individual compounds (UPW.Ind.) and mixture (UPW.Mix), as well as mixture in natural water (NW.mix) to determine the matrix effect. ATZ, DCL and TCS were strongly affected by UV irradiation, being DCL the most degraded OMP with values over than 50% at a 100 mJ cm⁻² dose (Canonica *et al.*, 2008; Lekkerkerker-Teunissen *et al.*, 2012; Sanches *et al.*, 2010; Snyder *et al.*, 2007; Vogna *et al.*, 2004^a). On the contrary, CBZ was not modified by UV irradiation (Kim and Tanaka, 2009; Lekkerkerker-Teunissen *et al.*, 2012; Pereira *et al.*, 2007^b; Vogna *et al.*, 2004^b), even at doses over 900 mJ cm⁻². These results agree with Pereira *et al.* (2007^a) that reported UV doses over 20,000 mJ cm⁻² to reach over 50% CBZ degradation. When hydrogen peroxide was added to the reaction, the contribution of the HO[•] in the degradation profile was only significant for ATZ and CBZ. For an 80% removal in UPW.Ind. a UV dose equal to 200 and 390 mJ cm⁻² was necessary, for ATZ and CBZ, respectively. To evaluate the competition of OMPs, the results in ultrapure water mixture (UPW.Mix) showed that for an 80% removal the UV doses increased to 334 and 607 mJ cm⁻², for ATZ and CBZ, respectively. While in the presence of radical scavengers contained in natural water the UV doses for ATZ and CBZ degradation increased to 738 and 991 mJ cm⁻², respectively. In the case of DCL degradation, the addition of OH[•] did not affect DCL removal, being UV the governing mechanism for molecule breakage. A similar behavior was observed for TCS transformation. This was explained by the different absorbance spectrum of single solute OMPs, OMPs in UPW.Mix and OMPs in NW.Mix (Figure 3) where UPW.Mix and NW.Mix presented the highest absorbance and an increasing difficulty for radiation path through the medium (Lekkerkerker *et al.*, 2012; Pereira *et al.*, 2007^b; Wols *et al.*, 2013). Considering UV/H₂O₂ oxidation, chemical species known as HO[•] scavengers (Table 2) (e.g., NOM, CO₃⁻², NO₃⁻, NO₂⁻) decrease the efficiency of the chemical degradation process (Canonica *et al.*, 2008; Wols *et al.*, 2013). The significant degradation of OMPs in this study can be explained due to water matrix features. The Biobío river natural water did not severely interfere with the OMPs oxidation process because of its low DOC, low alkalinity and low anions concentration (Table 2). Considering typical disinfection doses, up to 100 mJ cm⁻² (Snyder *et al.*, 2007) and an initial H₂O₂ concentration of 10 mg L⁻¹, the degradation extent of the studied OMPs was the following: DCL (80%) > TCS (60%) > ATZ (40%) > CBZ (30%).

Regarding ATZ oxidation extent, the UV doses required in this study were comparable with typical practice of already installed DWTPs (Cunningham, 2004; Kruithof *et al.*, 2007). Baeza and Knappe (2011) stated that for UV doses over 1000 mJ cm^{-2} the electrical consumption is beyond economic feasibility. Within the results of this study, CBZ complete transformation was not achieved at doses below 1000 mJ cm^{-2} .

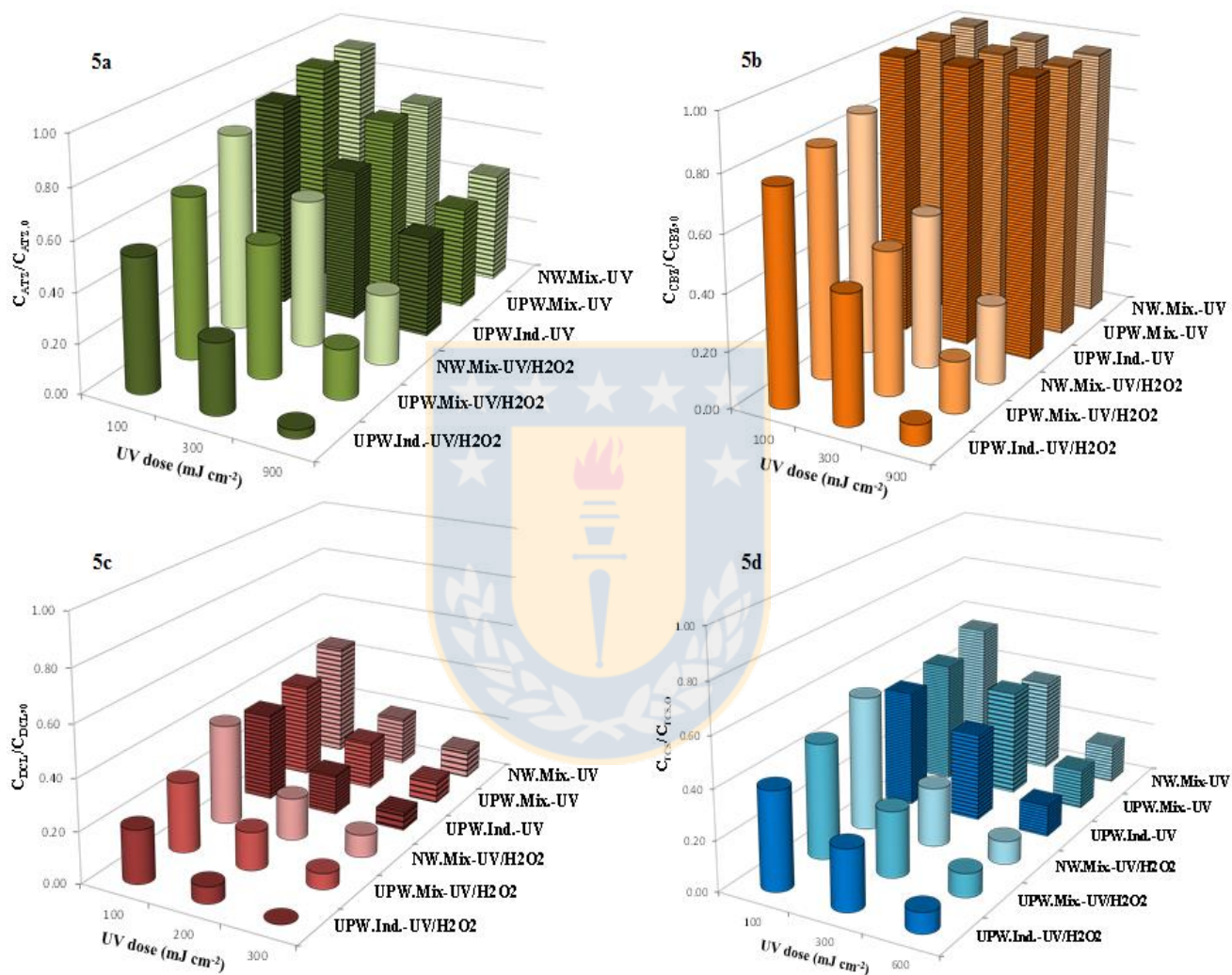


Fig. 5. Transformation of ATZ (5a), CBZ (5b), DCL (5c) and TCS (5d), with UV (cube) and UV/H₂O₂ (cylinder) treatment. All UV/H₂O₂ experiments were performed with an initial H₂O₂ concentration of 10 mg L^{-1} . UPW (ultrapure water), NW (natural water), Ind. (individual) and Mix (mixture of the four targeted compounds studied). UV and UV/H₂O₂ experiments was performed at least in triplicate.

3.3 Toxicity evaluation using *Daphnia magna*.

Table 5 shows the evaluation of LC₅₀ with *D. magna* of each parent compound in UPW before treatment. The toxicity test results, considering the maximum soluble concentration in water of each compound, showed that no LC₅₀ was observed for ATZ and CBZ, which is slightly different than the data found in literature, where Palma *et al.* (2008) found a LC₅₀ for ATZ in the range of 26.3 to 44.7 mg L⁻¹. Ferrari *et al.* (2003) indicated that the LC₅₀ for CBZ is >13.8 mg L⁻¹. Results obtained for DCL showed that the LC₅₀ for 48 h was attained at a concentration of 18.8 ± 7.7 mg L⁻¹, which is within the range of those reported by Ferrari *et al.* (2003) and Haap *et al.* (2008). The antimicrobial TCS presented the highest toxicity effect among the compounds studied with LC₅₀ for 24 and 48 h of 0.35 ± 0.08 and 0.19 ± 0.05 mg L⁻¹, respectively (Table 5).

Figure 6 shows the toxicity assays of Mix.A (ATZ, CBZ and DCL) and Mix.B (ATZ, CBZ, DCL and TCS) in UPW treated with UV/H₂O₂ at an initial H₂O₂ concentration of 10 mg L⁻¹ to assess the degradation of OMPs mixtures and the potential formation of intermediates with higher toxicity during UV/H₂O₂ treatments.

Mix.A without UV irradiation (untreated solution) presents a *D. magna* immobilization of 5 and 28% for 24 and 48h, respectively. The response of *D. magna* exposed to the OMPs sample treated with a UV dose of 300 mJ cm⁻² described a raise on toxicity reaching *D. magna* immobilization values of 30 and 55% for 24 and 48h, respectively. When the treatment increased to UV doses over 900 mJ cm⁻² a decreased in toxicity was observed. Reaching % of *D. magna* immobilization values of 8 and 18% for 24 and 48h, respectively, at 1200 mJ cm⁻². These toxicity changes throughout the UV/H₂O₂ treatment may indicate intermediates formation with higher toxicity than the parent compounds. Toxic byproducts formation in UV/H₂O₂ treatments and the increase on toxicity, tested with *D. magna*, was previously observed. However, most reported literature studied the treatment of these OMPs individually. Choi *et al.* (2013) identified ATZ toxic byproducts during UV/H₂O₂ treatment. Czech *et al.* (2014) and Rizzo *et al.* (2009) showed toxic intermediates when daphnia magna bioassays were performed in the course of DCL oxidation by TiO₂ photocatalysis treatment. Vogna *et al.* (2004^b) detected intermediate species more toxic and hazardous than the parent pollutant in the oxidation of CBZ by UV/H₂O₂.

Results obtained for Mix.B are shown in Figure 6. The untreated solution (zero UV dose) showed higher *D. magna* sensitivity than Mix.A with a 100% immobilization, due to the presence of TCS. At a UV dose of 300 mJ cm⁻² no decrease on toxicity was observed. Results at 900 mJ cm⁻² showed that the % of mobility inhibition declined to 35 and 52% for 24 and 48h, respectively. And at a UV dose of 1200 mJ cm⁻² the toxicity of Mix.B decreased to 25 and 42% for 24 and 48h, respectively. The slow *D. magna* immobilization reduction may pose concern with regards to byproducts (Latch *et al.*, 2005) and TCS presence (<LOQ) (Orvos *et al.*, 2002). Finally, this research has showed that at UV doses over 1200 mJ cm⁻², oxidation byproducts can further be transformed to less toxic compounds.

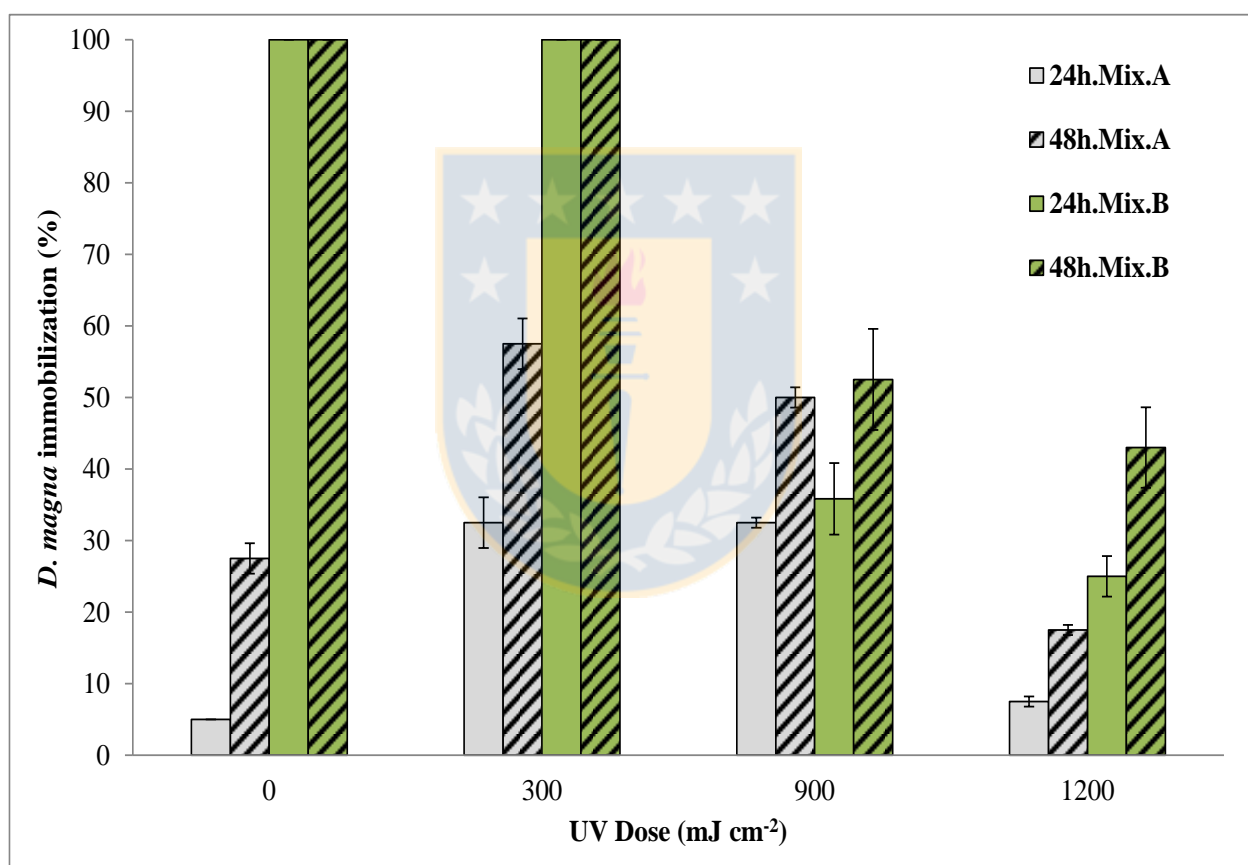


Fig. 6. Changes in *D. magna* toxicity (evaluated for 24 and 48 h) in ultrapure water OMPs mixtures treated with UV/H₂O₂ process. OMPs mixtures consisted in (1) Mix.A containing ATZ, CBZ and DCL, and (2) Mix.B containing ATZ, CBZ DCL and TCS.

4. Conclusions

In this study, we have investigated the existence of various OMPs in natural water, drinking water and wastewater treatment plants within the Biobío river basin. Additionally, the transformation of various OMPs by UV/H₂O₂ oxidation processes was accomplished and *D. magna* resulted a valuable bioassay tool to evaluate the toxicity of the treated solutions. The following conclusions can be arrived based on our investigation:

1. The OMPs omnipresence in the Biobío river water suggests anthropogenic contamination even in places where the human activity is scarce.
2. Conventional drinking water and wastewater treatment plants placed in the Biobío river are not efficient for the removal of ATZ, CAF, DCL and TCS.
3. Considering the studied OMPs, in mixture in natural water, for UV/H₂O₂ treatments the 80% of DCL and TCS oxidation was achieved with a UV dose below 200 mJ cm⁻². For ATZ and CBZ de 80% degradation was achieved at a UV dose around 740 and 990 mJ cm⁻², respectively. CBZ was not affected by direct photolysis and the main oxidation mechanism was driven by hydroxyl radical.
4. Toxicity tests using *D. magna* showed to be a useful tool to evaluate the toxicity during the oxidation of the parent compounds and intermediates. Mix.A (mixture of ATZ, DCL and CBZ) showed an increase of toxicity in the UV/H₂O₂ treatment during the initial 300 mJ cm⁻² indicating higher toxicity of the degradation byproducts, followed by their decrease after higher UV doses. In Mix.B (mixture of ATZ, CBZ, DCL and TCS) the high initial toxicity decline after a UV dose of 300 mJ cm⁻², and was mainly determined by the presence of residual TCS.

5. Acknowledgements

The authors thanks to Conicyt (Chile, grant N° 21110123), Fondecyt (Chile, grant N° 1110606), Conicyt/FONDAP (Chile, grant N° 15110019), and REDOC (UdeC) for their financial support.

6. References

- Baeza, C. and Knappe, D.R.U., 2011. Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV Photolysis and UV/H₂O₂ advanced oxidation processes. *Water Research* 45, 4531-4543.
- Benotti, M.J., Trenholm, R.A., Vanderford, B.J., Holady, J.C., Stanford, B.D., Snyder S.A., 2009. Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water. *Environmental Science & Technology* 43, 597-603.
- Birnbaum, L.S. and Fenton, S.E., 2003. Cancer and Developmental Exposure to Endocrine Disruptors. *Environmental Health Perspectives* 111, 389-394.
- Blair, B., Nikolaus, A., Hedman, C., Klaper, R., Grundl, T., 2015. Evaluating the degradation, sorption, and negative mass balances of pharmaceuticals and personal care products during wastewater treatment. *Chemosphere* 134, 395-401.
- Boleda, M.R., Galceran, M.T., Ventura, F., 2011. Behavior of pharmaceuticals and drugs of abuse in a drinking water treatment plant (DWTP) using combined conventional and ultrafiltration and reverse osmosis (UF/RO) treatments. *Environmental Pollution* 159, 1584-1591.
- Bolton, J.R. and Linden, K.G., 2003. Standardization of Methods for Fluence (UV dose) Determination in Bench-Scale UV Experiments. *Journal of Environmental Engineering* 129, 209-215.
- Campbell, C.G., Borglin, S.E., Green, F.B., Grayson, A., Wozei, E., Stringfellow, W.T., 2006. Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: A review. *Chemosphere* 1265-1280.
- Canonica S., Meunier, L., von Gunten, U., 2008. Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Research* 42, 121-128.
- Carlson, J.C., Stefan, M.I., Parnis J.M., Metcalfe, C.D., 2015. Direct UV photolysis of selected pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors in aqueous solution. *Water Research* 84, 350-361.
- Chiang, G., Munkittrick, K.R., McMaster, M.E., Barra, R., Servos, M., 2014. Regional Cumulative Effects Monitoring Framework: Gaps and Challenges of the Biobío River Basin in South Central Chile. *Gayana* 78, 109-119.

- Choi, H., Kim, D., Lee, T., 2013. Photochemical degradation of atrazine in UV and UV/H₂O₂ process: pathways and toxic effects of products. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 48, 927-934.
- Crane, M., Watts, C., Boucard, T., 2006. Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals. *Science of the Total Environment* 367, 23-41.
- Cunningham, D., 2004. "First-Of-Its-Kind Water Treatment Plant Opens in the Netherlands." *Water Conditioning and Purification* 46, 21-22.
- Czech, B., Josko, I., Oleszczuk, P., 2014. Ecotoxicological evaluation of selected pharmaceuticals to *Vibrio fischeri* and *Daphnia magna* before and after photooxidation process. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 104, 247-253.
- Daneshvar, A., Aboufadi, K., Viglino, L., Broséus, R., Sauvé, S., Madoux-Humery, A., Weyhenmeyer, G.A., Prévost, M., 2012. Evaluating pharmaceuticals and caffeine as indicators of fecal contamination in drinking water sources of the Greater Montreal region. *Chemosphere* 88, 131-139.
- Díaz-Cruz, M.S., López de Alda, M.J., Barceló, D., 2003. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *Trends in Analytical Chemistry* 22, 340-351.
- Ferrari, B., Paxéus, N., Lo Giudice, R., Pollio, A., Garric, J., 2003. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 55, 359-370.
- Gao, Y., Ji, Y., Li, G., An, T., 2014. Mechanism, kinetics and toxicity assessment of OH-initiated transformation of triclosan in aquatic Environments. *Water Research* 49, 360-370.
- Haap, T., Triebkorn, R., Köhler, H., 2008. Acute effects of diclofenac and DMSO to *Daphnia magna*: Immobilisation and hsp70-induction. *Chemosphere* 73, 353-359.
- Habit, E., Belk, M.C., Tuckfield, R.C., Parra, O., 2006. Response of the fish community to human-induced changes in the Biobío River in Chile. *Freshwater Biology* 51, 1-11.
- Kim, I. and Tanaka, H., 2009. Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment. *Environment International* 35, 793-802.

- Klassen, N.V., Marchington, D., McGowan, H.C.E., 1994. H₂O₂ Determination by the I₃⁻ Method and by KMnO₄ Titration. *Analytical Chemistry* 66, 2921-2925.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D., 2009. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International* 35, 402-417.
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T., 2002. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology* 36, 1202-1211.
- Kruithof, J.C., Kamp, P.C., Martijn, B.J., 2007. UV/H₂O₂ Treatment: A Practical Solution for Organic Contaminant Control and Primary Disinfection. *Ozone: Science & Engineering* 29, 273-280.
- Kümmerer, K., 2009. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management* 90, 2354-2366.
- Latch, D.E., Packer, J.L., Stender, B.L., Vanoverbeke, J., Arnold, W.A., McNeill, K., 2005. Aqueous photochemistry of triclosan: formation of 2,4-dichlorophenol, 2,8-dichlorodibenzo-p-dioxin, and oligomerization products. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24, 517-525.
- Lekkerkerker-Teunissen, K., Benotti, M.J., Snyder, S.A., van Dijk, H.C., 2012. Transformation of atrazine, carbamazepine, diclofenac and sulfamethoxazole by low and medium pressure UV and UV/H₂O₂ treatment. *Separation and Purification Technology* 96, 33-43.
- Loyola-Sepúlveda, R., Lopez-Leal, G., Muñoz, J., Bravo-Linares, C., Mudge, S.M., 2009. Trihalomethanes in the drinking water of Concepción and Talcahuano, Chile. *Water and Environment Journal* 23, 286-292.
- Meredith-Williams, M., Carter, L.J., Fussel, R., Raffaelli, D., Ashauer, R., Boxall, A.B.A., 2012. Uptake and depuration of pharmaceuticals in aquatic invertebrates. *Environmental Pollution* 165, 250-258.
- Mohapatra, D.P., Brar, S.K., Tyagi, R.D., Picard, P., Surampalli, R.Y., 2014. Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine. *Science of the Total Environment* 470-471, 58-75.

- Montagner, C.C., Jardim, W.F., Von der Ohe, P.C., Umbuzeiro, G.A., 2014. Occurrence and potential risk of triclosan in freshwaters of São Paulo, Brazil - the need for regulatory actions. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 1850-1858.
- Nakada, N., Kiri, K., Shinohara, H., Harada, A., Kuroda, K., Takizawa, S., Takada, H., 2008. Evaluation of Pharmaceuticals and Personal Care Products as Water-soluble Molecular Markers of Sewage. *Environmental Science & Technology* 42, 6347-6353.
- NCh 2083.Of. 1999. Bioensayos de Toxicidad aguda mediante la determinación de la inhibición de la movilidad de *Daphnia magna* o *Daphnia pulex* (Crustacea, Cladocera).
- Oaks, J.L., Gilbert, M., Virani, M.Z., Watson, R.T., Meteyer, C.U., Rideout, B.A., Shivaprasad, H.L., Ahmed, S., Chaudhry, M.J., Arshad, M., Mahmood, S., Ali, A., Khan, A.A., 2004. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature* 427, 630-633.
- Olmez-Hanci, T., Arslan-Alaton, I., Dursun, D., 2014. Investigation of the toxicity of common oxidants used in advanced oxidation processes and their quenching agents. *Journal of Hazardous Materials* 278, 330-335.
- Orvos, D.R., Versteeg, D.J., Inauen, J., Capdevielle, M., Rothenstein, A., Cunningham, V., 2002. AQUATIC TOXICITY OF TRICLOSAN. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21, 1338-1349.
- Palma, P., Palma V.L., Fernandes R.M., Soares, A.M.V.M., Barbosa, I.R., 2008. Acute Toxicity of Atrazine, Endosulfan Sulphate and Chlorpyrifos to *Vibrio fischeri*, *Thamnocephalus platyurus* and *Daphnia magna*, Relative to Their Concentrations in Surface Waters from the Alentejo Region of Portugal. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 81, 485-489.
- Parra, O., Valdovinos, C., Habit, E., Figueroa, R., 2009. Long term study of the Biobío River: a complex multiuse fluvial system in Chile. *Proceedings of the 7th ISE & 8th HIC Joint Meeting*. Concepción, Chile.
- ^aPereira, V.J., Linden, K.G., Weinberg, H.S., 2007. Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water. *Water Research* 41, 4413-4423.

- ^bPereira, V.J., Weinberg H.S., Linden K.G., Singer P.C., 2007. UV Degradation Kinetics and Modeling of Pharmaceutical Compounds in Laboratory Grade and Surface Water via Direct and Indirect Photolysis at 254 nm. *Environmental Science & Technology* 41, 1682–1688.
- Petrie, B., McAdam, E.J., Lester, J.N., Cartmell, E., 2014. Obtaining process mass balances of pharmaceuticals and triclosan to determine their fate during wastewater treatment. *Science of the Total Environment* 497-498, 553-560.
- Postigo, C. and Richardson, S.D., 2014. Transformation of pharmaceuticals during oxidation/disinfection processes in drinking water treatment. *Journal of Hazardous Materials* 279, 461-475.
- Rizzo, L., Meric, S., Kassinos, D., Guida, M., Russo, F., Belgiorno, V., 2009. Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays. *Water Research* 43, 979-988.
- Rodriguez-Mozaz, S. and Weinberg, H.S., 2010. Meeting Report: Pharmaceuticals in Water – An Interdisciplinary Approach to a Public Health Challenge. *Environmental Health Perspectives* 118, 1016-1020.
- Sanches, S. Barreto Crespo, M.T., Pereira, V.J., 2010. Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes. *Water Research* 44, 1809-1818.
- Snyder, S.A., Wert, E.C., Lei, H., Westerhoff, P., Yoon, Y., 2007. Removal of EDCs and Pharmaceuticals in Drinking and Reuse Treatment Process. AWWA Research Foundation.
- Sodré, F.F., Locatelli, M.A.F., Jardim, W.F., 2010. Occurrence of Emerging Contaminants in Brazilian Drinking Waters: A Sewage-to-Tap Issue. *Water Air & Soil Pollution* 206, 57-67.
- Stackelberg, P.E., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Henderson, A.K., Reissman, D.B., 2004. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Science of the Total Environment* 329, 99-113.
- Stamatis, N.K. and Konstantinou, I.K., 2013. Occurrence and removal of emerging pharmaceutical, personal care compounds and caffeine tracer in municipal sewage treatment plant in Western Greece. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 48, 800-813.

- Ternes, T., Joss, A., Oehlmann, J., 2015. Occurrence, fate, removal and assessment of emerging contaminant in water in the water cycle (from wastewater to drinking water). *Water Research* 72, 1-2.
- Vieno, N. and Sillanpää, M., 2014. Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant - A review. *Environment International* 69, 28-39.
- ^aVogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., Andreozzi, R., d'Ischia, M., 2004. Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone. *Water Research* 38, 414-422.
- ^bVogna, D., Marotta, R., Andreozzi, R., Napolitano, A., d'Ischia, M., 2004. Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine. *Chemosphere* 54, 497-505.
- Wang, X., Liu, Z., Yan, Z., Zhang, C., Wang, W., Zhou, J., Pei, S., 2013. Development of aquatic life criteria for triclosan and comparison of the sensitivity between native and non-native species. *Journal of Hazardous Materials* 260, 1017-1022.
- Wols, B.A. and Hofman-Caris, C.H.M., 2012. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water Research* 46, 2815-2827.
- Wols, B.A., Hofman-Caris, C.H.M., Harmsen, D.J.H., Beerendonk, E.F., 2013. Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H₂O₂. *Water Research* 47, 5876-5888.
- Ziylan, A. and Ince, N.H., 2011. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. *Journal of Hazardous Materials* 187, 24-36.

CAPÍTULO IV: Organic Micropollutants (OMPs) oxidation by Ozone: Effect of activated carbon on toxicity abatement

Artículo enviado a la revista Science of the Total Environment el 23 de septiembre del 2016.

Oscar Rozas ^{a, b,*}, Carolina Baeza ^a, Katherine Núñez ^a, Alfred Rossner ^c, Roberto Urrutia ^a, Héctor D. Mansilla ^{b**}

^aFacultad de Ciencias Ambientales, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

^bFacultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, concepción, Chile

^cCentro de Biotecnología, Universidad de Concepción, Chile



Abstract

Oxidation and removal of organic micropollutants (OMPs) on ultrapure (UPW) and natural water (NW) by ozone (O_3) and ozone/powdered activated carbon (O_3/PAC) have been studied. The OMPs atrazine (ATZ, herbicide), carbamazepine (CBZ, anticonvulsant), diclofenac (DCL, anti-inflammatory) and triclosan (TCS, antimicrobial) are incorporated continuously and uncontrolled on water treatment systems (e.g., drinking water treatment plants, wastewater treatment plants). These pollutants have recalcitrant properties and conventional treatments as coagulation-flocculation, filtration, chlorination and activated sludge are inefficient.

Batch experiments on ultrapure and natural water showed that ATZ treated with O_3 and O_3/PAC has the slowest transformation rate (>90% at 30 min reaction) while CBZ, DCL and TCS were oxidized very fast (>90% at ~5 min). The radical scavenger tert-Butyl alcohol (TBA) was used to evaluate the contribution of HO^\bullet on the OMPs oxidation. TBA experiments confirmed the role of HO^\bullet in the oxidation of ATZ. On the contrary, CBZ, DCL and TCS were removed by direct reaction with ozone. Infrared analysis (FTIR) showed changes in the PAC surface functional groups of the carbon exposed to ozone, decreasing its basic properties.

The acute toxicity assays of the OMPs mixture dissolved in UPW performed with *D. magna* was significantly reduced by ozonation. The addition of PAC to the ozonation process, strongly improved the acute toxicity removal.

Key words: Activated carbon, advanced oxidation process, *Daphnia magna*, emerging contaminants, organic micropollutants, ozone

Corresponding author *

Corresponding author **

E-mail addresses: orozas@udec.cl (O. Rozas); hmansill@udec.cl (H.D. Mansilla)

1. Introduction

Recently there has been concern about the effects on aquatic organisms and the unknown human risk due to the presence, at very low concentration (ng L^{-1}), of several organic micropollutant (OMPs) residues in the environment (soil, surface and ground water) (Gavrilescu et al., 2015). These became widespread due to their continuous and uncontrolled release (e.g., via excretion and productive activities). Also, pollution in the aquatic environment is an important issue to consider and study, because natural water like surface or groundwater is widely used as water source for human consumption (Machado et al., 2016).

Presence and determination of OMPs in complex samples nowadays is possible because the analytical chemistry technology and extraction methods like solid phase extraction (SPE) have improved and the detection limits of different compounds are in the range of $\mu\text{g L}^{-1}$ or ng L^{-1} levels (Vanderford and Snyder, 2006). Different kind of OMPs have been detected in freshwaters worldwide, these include plasticizers and psychotropics (Sodré et al., 2010; Kolpin et al., 2002), pesticides (Albuquerque, et al., 2016), pharmaceuticals and personal care products components (PPCPs) (Benotti et al., 2009), among others. These contaminants are mainly incorporated to the environment by transport (e.g., runoff and leaching) through the soil (Xu, et al., 2009) and by effluents from wastewater treatment plants (Chen et al., 2011; Rozas et al., 2016).

Investigations have indicated that some OMPs cause a toxic impact on terrestrial and aquatic organisms like birds (Oaks et al., 2004), algae, bacteria, invertebrates (Michael et al., 2014; Hernando et al., 2006; Brausch and Rand, 2011) and fishes (Schwaiger et al., 2004; Crane et al., 2006). In the case of human beings, some researches indicated that OMPs may cause a low risk, but this effect depends of the physical-chemical properties of each individual compound and their mixture, long-term exposure, global changes (e.g., population growth, weather) among others (Gerbersdorf et al., 2015; Cunningham et al., 2009).

PPCPs have emerged as a novel class of water contaminants of public and scientific concern. Also, represent an important issue for environmental regulation in the USEPA and EU (Mestankova et al., 2016; Barbosa et al., 2016). These new contaminants are important because many of them are not degraded under typical treatments applied in drinking and wastewater treatment plants. Additionally, because of the high polarity and low volatility of these OMPs they are likely to be transported to the water compartment, and will represent a continuous input into the environment. Recently, the Directive 2013/39/EU of the European Parliament updated the water framework policy, which included various contaminants like the herbicide, atrazine and the analgesic, diclofenac (Ribeiro et al., 2015).

Conventional treatment processes include physical-chemical and biological as some of the major steps during water treatment. Principally, these processes are designed to eliminate organic matter and finally prevent outbreaks of infectious waterborne diseases by applying chlorination in the final step. Researches have shown that many OMPs are not completely removed during conventional drinking (Stackelberg et al., 2007; Solano et al., 2015) or wastewater (Martín et al., 2012; Nakada et al., 2008) treatments. As a result, their occurrence has been reported in wastewater effluents, surface water, and groundwater. Some treatment options using activated carbon (AC) as adsorbent have been studied previously for drinking water. Rossner et al., (2009) stated that a commercial granular activated carbon (GAC) was capable to remove several OMPs in mixture. These include ATZ, CBZ, DCL and TCS, with a ~50, ~65, ~20 and >95 % removal, respectively. Snyder et al., (2007^b) also reported ATZ, CBZ, DCL and TCS removals with a powdered activated carbon (PAC) of >60, >75, >86 and >90 %, respectively. The difference on the percentage of adsorption between the compounds differs principally on their molecular properties.

Therefore, the research of adequate alternative processes in the removal and oxidation of refractory compounds is important. Today advanced oxidation processes (AOPs) are listed as an appropriate tool in the transformation and degradation of several water pollutants and have been continuously investigated to develop new water treatment technologies to deal with such contaminants. These processes are useful as pre or post treatments on biological (activated sludge) (Schaar, et al., 2010; Margot, et al., 2013) and physical-chemical stages (coagulation/flocculation, filtration, chlorination) (Nakada, et al., 2007; Broséus, et al., 2009).

AOPs are physical-chemical technologies that involve the use of powerful short-lived oxidizing intermediates (e.g., the hydroxyl radical, HO•) that can oxidize and degrade primarily organic pollutants from contaminated air and water (Collins and Bolton, 2016). Different AOPs have been successfully used to degrade many OMPs (Ribeiro, et al., 2015). Ozone (O₃) participates in AOPs reactions depending on the aqueous treatment media (e.g., alkaline, H₂O₂, UV radiation) and has been effective on the removal of non-biodegradable compounds, reacting by direct reactions with O₃ and reactions through HO• achieving high removal of the pollutants and mineralization of the by-products formed (Westerhoff, et al., 2005; Vieno, et al., 2007).

In the last years the combined use of O₃ and AC has been developed for the treatment of toxic effluents to improve the removal effectiveness of OMPs that were not eliminated by an individual treatment like AC alone (Valdés and Zaror 2006, Rivera-Utrilla, et al. 2011). There is evidence that the presence of AC enhance the removal of the contaminant through the transformation of O₃ into more reactive species (i.e., HO• / HO₂•) and/or through the adsorption and reaction of pollutants on the surface of the AC (Guzman-Perez, et al., 2011).

Unfortunately, the partial oxidation of organic contaminants may result in the formation of intermediates more toxic than the parent compounds. In order to avoid this drawback, AOPs are expected to be monitored, and toxicity tests have been used (Rizzo, 2011).

The aim of this research was to evaluate the oxidation of atrazine (ATZ, herbicide), carbamazepine (CBZ, anticonvulsant), diclofenac (DCL, anti-inflammatory) and triclosan (TCS, antimicrobial) by ozonation and ozonation/powdered activated carbon. To assess the degradation extent, experiments were carried out for individual compounds and in mixture using both ultrapure and Biobío river natural water. Additionally, tracking of the OMPs mineralization and identification of some oxidized by-products was performed. Moreover, toxicity tests with *Daphnia magna* were performed to assess the toxicity effects of the O₃ and O₃/PAC treatment in OMPs mixtures.

2. Material and methods

2.1 Materials and chemicals

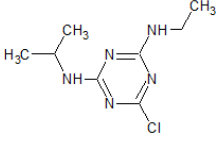
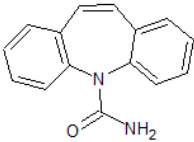
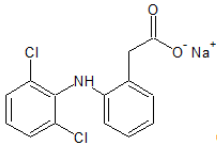
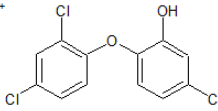
Atrazine standard (98.8% purity) was purchased from Pestanal[®], Fluka (Germany) and the oxidation experiments with atrazine were performed using Atranex (90% purity, Agan Chemical Manufacturers Ltd.). Carbamazepine (≥98% purity), diclofenac (>98% purity) and triclosan (99.5% purity) were purchased from Sigma-Aldrich (USA), used as standards and for oxidation experiments. Table 1 shows physico-chemical properties of the OMPs studied.

Acetonitrile, methanol, tert-Butyl alcohol, nitric acid and sodium hydroxide were obtained from Lichrosolv, Merck (Germany). NaH₂PO₄ x 2H₂O and orthophosphoric acid 85% were purchased from Emsure[®] ISO, Merck (Germany).

Ozone was generated using an ozone generator (OZOCAV, Chile). Sodium bisulfite and sodium metabisulfite mixtures were purchased from Sigma Aldrich (USA). Merckoquant test sticks were purchased from Merck (Germany). Catalase was obtained from Sigma Aldrich (USA).

Commercial activated carbon (AC-1230, Siemens, USA) was used for adsorption and oxidation experiments. Textural properties of activated carbon are shown in Table 2.

Table 1. Physico-chemical and toxicity properties of atrazine (ATZ), carbamazepine (CBZ), diclofenac (DCL) and triclosan (TCS).

	Atrazine (ATZ)	Carbamazepine (CBZ)	Diclofenac (DCL)	Triclosan (TCS)
Structural formula				
Common use	Herbicide	Anticonvulsant	Analgesic, antipyretic anti-inflammatory	Antiseptic, disinfectant
Formula	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂
CAS No.	1912-24-9	298-46-4	15307-79-6	3380-34-5
Molecular weight g mol ⁻¹	215.7	236.3	318.1	289.5
Water solubility mg L ⁻¹	34.7 ^a	18 ^e	50000 ⁱ	10 ^e
Diameter (Å)	7.4 ^b	7.6 ^b	7.7 ^b	7.4 ^b
<i>K</i> (O ₃) M ⁻¹ s ⁻¹	6-7.9 ^c	~3 x 10 ⁵ ^d	6.8 x 10 ⁵ ^j	3.8 x 10 ⁷ ^l
<i>K</i> (HO) M ⁻¹ s ⁻¹	3 x 10 ⁹ ^d	8.8 x 10 ⁹ ^d	7.5 x 10 ⁹ ^d	5.4 (±0.3) x 10 ⁹ ^m
pKa	1.7 ^e	13.9 ^g	4.5 ^e	7.9 ^e
log Kow	2.6 ^e	2.45 ^e	4.51 ^h	4.8 ^c
EC _{50, 48 h} (mg L ⁻¹)	35.5 ^f	>13.8 ^h	18.8 ^k	0.19 ^k

^a (Bianchi, et al. 2006); ^b (Rossner et al., 2009); ^c (Westerhoff, et al. 2005); ^d (Huber, et al. 2003); ^e (Snyder et al. 2007^a); ^f (Palma, et al. 2008); ^g (Vieno, et al. 2007); ^h (Ferrari, et al. 2003); ⁱ (Pérez-Estrada, et al. 2005); ^j (Sein, et al. 2008); ^k (Rozas, et al. 2016); ^l (Suarez, et al. 2007); ^m (Latch, et al. 2005).

Table 2. Textural properties of activated carbon.

Activated carbon	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{me} (cm ³ g ⁻¹)	V _{mi} (cm ³ g ⁻¹)	pH _{PZC}	Acidic sites mmol g ⁻¹
AC-1230	978	0.02	0.43	9.7	0.25

V_{me}, mesopore volume; V_{mi}, micropore volume.

Ozone experiments were conducted in ultrapure (UPW) and natural water (NW). Ultrapure water was obtained from an Easy Pure II water purification system (Thermo Scientific, USA). Natural water refers to Biobío river water (Chile, 36°50' S - 73°03' W) sampled in November 2015. NW was stored at 4°C ± 1 and filtered (0.45 µm, PVDF, Durapore®, Merck, Ireland) prior use. NW physico-chemical characteristics are shown in Table 3.

Table 3. Physico-chemical parameters of Biobío river water collected on offspring season (November 2016).

Parameters	pH	DOC (mg L ⁻¹)	A ₂₅₄ (cm ⁻¹)	Alkalinity		NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	SO ₄ ⁻² (mg L ⁻¹)	Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	Br ⁻ (mg L ⁻¹)
				(mg L ⁻¹ as CaCO ₃)						
Value	7.5 ± 2	1.1 ± 0.2	0.02	30.2	0.49	<0.015	6.50	3.16	<0.04	

For the HPLC analysis of carboxylic acids, 96% sulfuric acid (Suprapure®, Merck) and ultrapure water were used in the preparation of the mobile phase. Oxalic (≥99%), maleic (≥99%), fumaric (≥99%), and acetic acid (glacial, 100%) standards were purchased from Merck (Germany). Oxamic acid (≥98%) was obtained from Sigma-Aldrich (Germany).

2.2 Ozonation and ozone/powdered activated carbon experiments

Ozonation (O₃) and ozone/powdered activated carbon (O₃/PAC) experiments were conducted in a 1 L borosilicate glass reactor containing a 500 mL UPW solution of the individual compounds (UPW.Ind.) or the mixture of the four analytes (UPW.Mix). To determine the matrix effects derived from naturally-occurring organic and inorganic species, oxidation experiments with OMPs mixture were performed in NW (NW.Mix). A schematic diagram of the ozonation experiments system is shown in Fig.1. Ozone was produced from pure oxygen in an OZOCAP ozone generator. The gas flow rate was 24 (±1) L h⁻¹ and the inlet and outlet ozone production was monitored by UV spectrophotometry (Spectronic Genesis 5) with a gas flow cell at 254 nm using the extinction coefficient of 3300 M⁻¹ cm⁻¹.

Ozone was continuously added to the glass reactor and the dissolved ozone concentration in the batch experiments was monitored by Indigo method during the course of the reaction. In this reaction system hydrogen peroxide could be formed by O_3 decomposition (Hoigné and Bader, 1983), therefore H_2O_2 was qualitatively detected in a range of 0.5 - 2.0 $mg L^{-1}$.

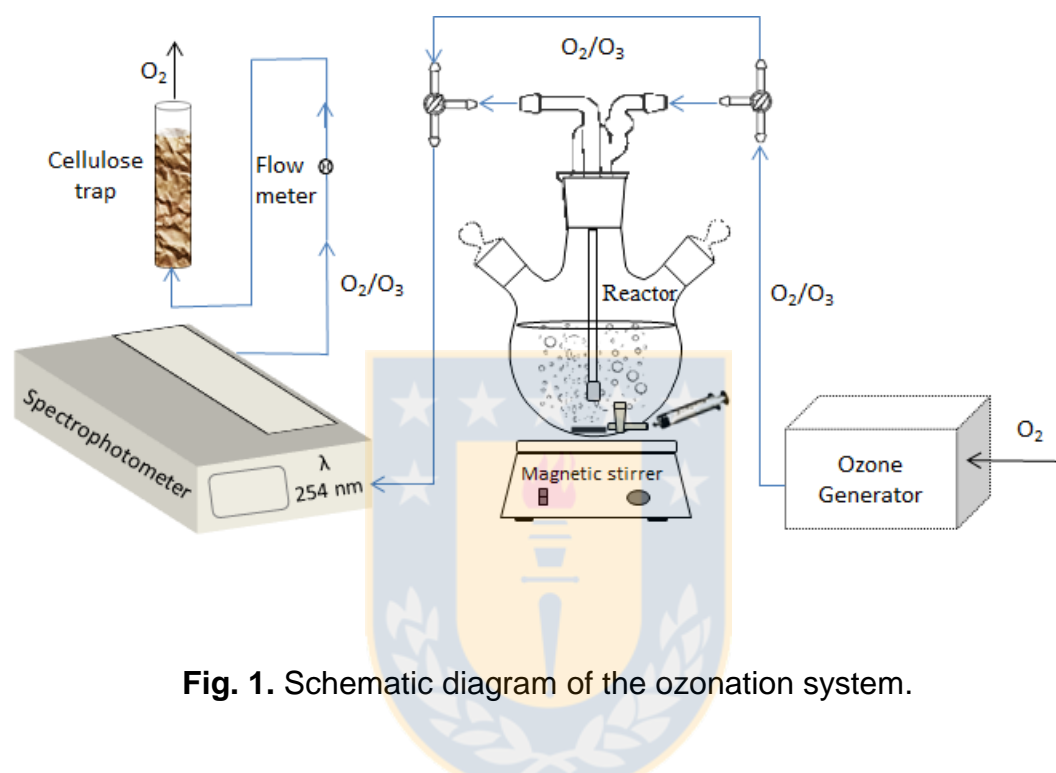


Fig. 1. Schematic diagram of the ozonation system.

OMP's initial concentration used in O_3 and O_3/PAC trials were 2.8 (± 1), 2.8 (± 1), 2.9 (± 1) and 2.3 (± 0.1) ($mg L^{-1}$) for ATZ, CBZ, DCL and TCS, respectively. Since the low water solubility of TCS, an ultrasonic bath (Branson 1510-MTH, 42 kHz) was utilized to enhance the solubility. The initial concentration used in the experiments was higher than that found in natural waters because the analytical methodology used here (HPLC-UV/VIS) requires higher concentrations to be accurate and to get a residual concentration higher enough for *D. magna* response. HNO_3 and $NaOH$ were used to adjust solution's initial pH to 7.5 (± 0.1). The solution pH was monitored during the reaction (Data not shown).

Furthermore, 0.1 mM tert-Butyl alcohol (TBA) ($k_{O_3} = \sim 3 \times 10^{-3} M^{-1}s^{-1}$; $k_{HO\cdot} = 5 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$) (Hoigné et al., 1983; Gu et al., 2008) was used as a hydroxyl radical scavenger in the UPW.Mix system.

For O₃/PAC trials, a dose of 20 mg L⁻¹ PAC was initially added. The activated carbon was sieved through a mesh No. 200 to obtain a 75 µm particle size. After sieving the PAC was washed with ultrapure water, oven-dried at 105 °C for 24 h (Memmert, UM 400) and stored in a desiccator until use.

The oxidation experiments were evaluated through the quantification of OMPs, total organic carbon (TOC) decay, identification of some degradation products and changes in toxicity by *D. magna* assays.

2.3 Toxicity test with *Daphnia magna*

For toxicity assays, 80 ml samples were collected in 100 ml glass bottles (Schott Duran, Germany). *D. magna* toxicity was evaluated at different reaction times for both O₃ and O₃/PAC reactions on UPW.Mix. Before the acute toxicity assays, residual ozone in solution was eliminated by bubbling N₂ for 5 min, and the H₂O₂ quenched with catalase (Rozas et al., 2016).

The culture method was performed according to NCh 2083 Of.1999. *D. magna* organisms were obtained from in-house cultures. Sterile plastic vessels (50 mL) filled up to 10 mL served as test chambers. All tests, including a control, consisted of four replicates with each replicate containing five organisms. Test solutions were not renewed and the organisms not fed during the experiments.

Toxicity assays were performed by exposing *D. magna* juveniles (age < 24 hours) to solutions treated with O₃ and O₃/PAC processes as previously described (Rozas et al., 2016). Toxicity was evaluated as % of immobilization of the organisms during the exposure to the treated solutions.

2.4 Analytical procedures

2.4.1 Activated carbon characterization.

BET surface area of the fresh AC-1230 was determined from nitrogen adsorption at 77 K. Adsorbent pore size distribution was obtained using the Density Functional Theory (DFT). Acidic sites and point of zero charge (pzc) was determined by titration using n-butylamine in acetonitrile (Table 2).

The PAC surface changes during ozonation were determined by FTIR analysis using a Nicolet Nexus instrument in transmittance mode on a transparent disk prepared with KBr.

The ozonated PAC sample obtained after 60 min contact time was filtered using 0.22 µm pore size membranes (PVDF, Durapore[®], Merck, Germany). Before FTIR analysis all samples were oven-dried at 105 °C for 24 h.

2.4.2 OMPs concentration

O₃ and O₃/PAC reactions on UPW.Ind, UPW.Mix and NW.Mix solutions were evaluated following the decay of OMPs concentration up to 30 min. The samples for HPLC analysis were collected in vials of 1.5 mL containing a slight excess of bisulfite to eliminate residual ozone and hydrogen peroxide.

The residual concentrations of ATZ, CBZ, DCL and TCS in aqueous solutions were determined as described previously (Rozas et al., 2016). A HPLC Elite Lachom (Merck-Hitachi) equipped with a UV-VIS detector and a Hibar[®] column (150 mm – 4.6mm Purospher[®] Star RP-18 endcapped, 5 µm) was used. CBZ was analyzed at 216 nm with a mobile phase of a mixture of acetonitrile: methanol: water at 20:35:45 (% v/v) at a flow rate of 1.1 mL min⁻¹. ATZ, DCL and TCS were determined with a phosphate buffer mobile phase (20 mM) at pH 2.5 ± 0.2 and methanol at 30:70 (% v/v). The flow rate was 1.0 mL min⁻¹ and the detection wavelengths for ATZ, DCL and TCS were at 222, 275 and 281 nm, respectively. The detection limits for ATZ, CBZ, DCL and TCS were 0.07, 0.04, 0.14 and 0.17 mg L⁻¹, respectively.

Samples for TOC analysis were collected in 10 mL amber glass vials containing a slight excess of bisulfite on both, O₃ and O₃/PAC reactions in UPW.Mix. TOC was determined in an Elementar Cube Vario TOC (Germany). Samples were filtered using 0.22 µm pore size membranes (PVDF, Durapore[®], Merck, Germany) previously washed with ultrapure water.

2.4.3 OMPs degradation products quantification

Five carboxylic acids (oxalic, maleic, oxamic, fumaric, and acetic) were identified as degradation products and quantified during the reaction at different experimental times. Determinations were performed using a HPLC Knauer model Smartline (Advanced Scientific Instruments, Germany) equipped with a Smartline 2500 UV detector (set at 210 nm). The mobile phase consisted in a 4 mM H₂SO₄ prepared with ultrapure water at a flow rate of 0.6 mL min⁻¹.

A biorad HPLC column Aminex HPX-87H (9 μm , 300 x 7.8 mm, Hercules, CA, USA) was maintained at 30 °C during the analysis. The injection volume used was 20 μL .

To increase the carboxylic acids identification sensitivity, samples were pre-concentrated by solid phase extraction (SPE) using commercial Oasis HLB (60 mg, 3 cc, Waters, USA) cartridges. Prior extraction, 10 mL aliquots of the water samples were acidified at pH 2 with 2 N HCl (Coelho et al., 2009). Cartridges were placed in a vacuum manifold (Fisher Scientific) and pre-conditioned with 3 mL methanol and 3 mL of acidified ultrapure water (at pH 2 with 2 N HCl). After pre-conditioned the samples were passed through the cartridges by gravity avoiding the cartridges to dry. The cartridges were then eluted using two times 2 mL methanol by gravity and evaporated under a gentle nitrogen stream. The dried samples were re-dissolved in 1 mL mobile phase (4 mM H_2SO_4) and filtered with 0.22 μm membranes prior HPLC determination.

2.4.4 Ozone and hydrogen peroxide solution concentration

Dissolved ozone concentration was measured based on the decoloration of the 5,5,7-indigo-trisulphonate (Bader and Hoigné, 1981). Hydrogen peroxide formation was determined by colorimetric Merckoquant tests (Merck, Chile).

2.4.5 Background water matrix

Dissolved organic carbon (DOC) was quantified in an Elementar Cube Vario TOC (Germany). Alkalinity was measured by titration concordant with the 2320 B Standard Methods. Chloride, nitrate, nitrite, sulfate and bromide were measured by ion chromatography according to the 4110 B Standard Methods (Table 3).

3. Results and discussion

3.1 OMPs transformation by ozone and ozone/powdered activated carbon

The transformation profile of ATZ, CBZ, DCL and TCS during ozonation and O₃/PAC are presented in Fig. 2. The reactions were performed in aqueous solutions of individual compounds (Ind) and in mixture (Mix) of the four studied OMPs using ultrapure water (UPW) and natural water (NW) at an initial pH of 7.5.

UPW.Ind experiments performed with O₃ showed an ATZ degradation of 98% at 30 min contact time (Fig. 2a). Previous studies performed by Adams and Randtke, (1992) showed a 95 and 100% transformation at pH 5 and 7, respectively, using 0.8 mg L⁻¹ of O₃ in aqueous solutions after 40 min reaction. Jiang and Adams, (2006), obtained a 95% ATZ degradation in distilled water after 30 min ozonation employing an initial O₃ stock solution of 5 mg L⁻¹ at pH 6. The oxidation extent of ATZ is in agreement with the low oxidation constant rate reported for ATZ reacting with ozone ($K_{O_3, ATZ} = 6.3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) (Westerhoff et al., 2005; Acero et al., 2000). The typical O₃ degradation mechanism involves the de-alkylation of the atrazine amino groups and/or atrazine hydroxylation via de-amination and/or de-chlorination without s-triazine ring opening (Bianchi et al., 2006; Acero et al., 2000).



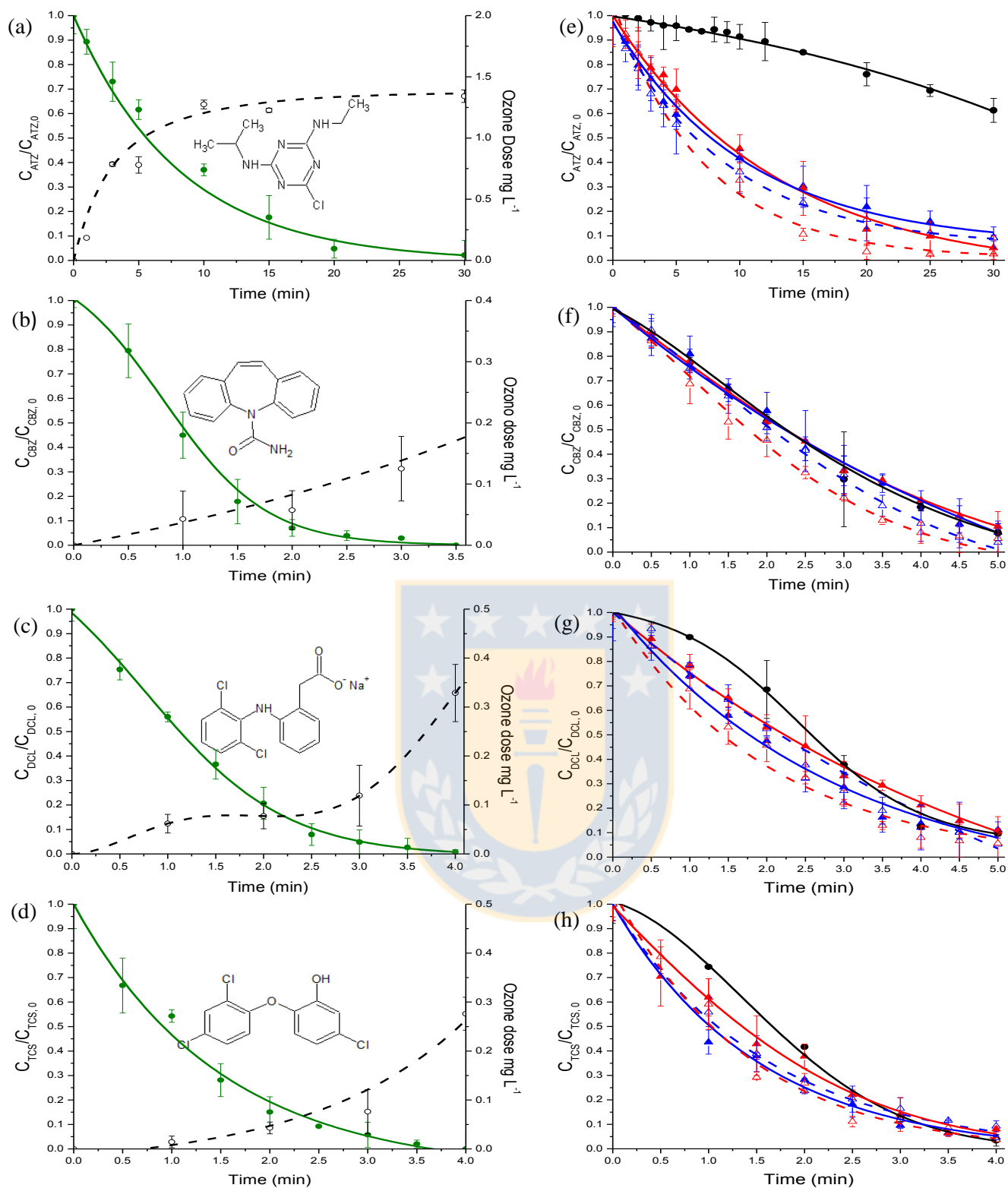


Fig. 2. Ozone transformation of individual compounds (UPW.Ind, green) (a) ATZ, (b) CBZ, (c) DCL and (d) TCS, and ozone solution concentration (black dash line). Degradation of each OMP in mixture for UPW.Mix (Blue) and NW.Mix (red) experiments with ozone (solid line) and ozone-PAC (dash line): (e) ATZ, (f) CBZ, (g) DCL and (h) TCS. The solid black line illustrates the effect of 0.1 mM TBA addition on the ozonation process for each compound on UPW.Mix.

On the other hand, CBZ (Fig. 2c), DCL (Fig. 2e) and TCS (Fig. 2g) achieved 100% degradation in less than 4 min. Oxidation of CBZ, DCL and TCS have been described by several authors observing analogous behaviors as the results presented here. García-Araya et al., (2010) observed that when O₃ was continuously bubbled into an aqueous DCL (31.8 mg L⁻¹) solution, 100% oxidation was achieved using an O₃ concentration of <1 mg L⁻¹ after 7 min reaction. Chen et al., (2012) showed a TCS oxidation greater than 94% with an O₃ stock dose of 1.1 and 1.7 mg L⁻¹. Andreozzi et al., (2002) observed a 100% transformation of CBZ (~0.8 mg L⁻¹) in less than 5 min reaction, employing a 1 mg L⁻¹ of initial O₃ dose. The high reactivity observed of these three OMPs with ozone are related to different functional groups of the compounds' molecules; ozone reacts with CBZ ($K_{O_3, CBZ} = \sim 3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) at the C=C double bond of the molecule (Huber et al., 2003; Andreozzi et al., 2002). For DCL ($K_{O_3, DCL} = 6.8 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) the main reaction sites are the aromatic amino groups leading to hydroxylated intermediates (Sein et al., 2008; Coelho et al., 2009). Finally, the oxidation of TCS ($K_{O_3, TCS} = 3.8 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) takes place in the aromatic ring with less chlorination, resulting in OH addition, forming hydroxyl-TCS followed by the ether bond breakage (Chen et al., 2012; Hernández-Leal et al., 2011).

The concentration of O₃ in solution during the experiments in UPW.Ind is shown in Fig. 2 (a-d, dash lines). During ATZ oxidation (Fig. 2a) a moderate initial consumption of ozone is observed which is in agreement to the low oxidation rates. In the fast transformation of CBZ (Fig. 2b), DCL (Fig. 2c) and TCS (Fig. 2d) O₃ is fully consumed at the beginning of the reaction and the ozone concentration increased in solution only after the complete consumption of the parent OMP. The ozone reaction with organic compounds is highly selective and occurs by electrophilic attack on activated aromatic rings, double bonds and amine groups. Additionally, the reaction rate can be affected by the presence of different organic compounds and natural organic matter (NOM) (Hoigné et al., 1983; von Gunten 2003).

In order to evaluate the effect of the OMPs mixture, the organic matter present in natural water and the influence of PAC in the ozonation experiments, OMPs oxidations were performed using ozone and O₃/PAC on UPW.Mix and NW.Mix. The results are shown in Fig. 2e-h, where the experiments in UPW are presented in blue lines, in NW in red lines, experiments with ozone alone in solid lines and with O₃/PAC in dashed lines. When ATZ is in mixture with the other three OMPs, the reaction (Fig. 2e) required over than 30 min to reach a removal of 90% in UPW and NW. The addition of PAC to the ozonation process showed a slight effect over the ATZ removal being more pronounced in the case of NW.Mix during the first 20 minutes of reaction.

These results are in agreement with those reported by Guzman-Perez et al., (2011) in the ATZ (10 mg L^{-1}) oxidation by O_3 and O_3/PAC (O_3 dose= 7.7 mg L^{-1} and 0.5 g L^{-1} of AC), obtaining removals of 55 and 80%, respectively. A possible explanation for the increase in ATZ removal due to PAC presence has been associated to direct adsorption of the compound on the carbon surface or to ozone decomposition on the carbon surface, forming HO^\bullet radicals (Valdés and Zaror 2006; Kasprzyk-Hordern et al., 2003; Sánchez-Polo et al., 2005).

In the ozonation process, ATZ removal can be attributed to direct ozonation or to the hydroxyl radical (HO^\bullet) attack. These radicals can be formed by decomposition of ozone which is dependent of the solution pH. In order to determine a possible mechanism, experiments with tert-Butyl alcohol (TBA) on UPW.Mix/ O_3 were performed (Fig. 2e). It is possible to observe a slower oxidation rate of ATZ in the presence of TBA compare to the ozone alone experiment, evidencing that HO^\bullet played an important role in the oxidation mechanism, as reported by Acero et al., (2000) and Guzman-Perez et al., (2011). It is important to point out that in the present work the initial pH in all the experiments was 7.6. In the reactions with NW.Mix it remained constant during all the ozonation reaction while in the UPW.Mix it dropped down to 4.5 which indicated that NOM is a natural buffer. In spite of this difference ATZ do not changed its oxidation behavior in NW compare to UPW.

On the other hand CBZ (Fig. 2f), DCL (Fig. 2g) and TCS (Fig. 2h) presented a high oxidation rate in both UPW and NW with a lower degradation effect by the addition of PAC corroborating the fast reaction of these OMPs with ozone. In the case of these OMPs, hydroxyl radicals do not have a clear role because the addition of TBA did not changed significantly the oxidation profile (Fig. 2f-h) (Huber et al., 2003). The oxidation of some OMPs with O_3/PAC has been reported previously with similar results to those described here. Beltrán et al., (2009) showed 100% degradation of 30 mg L^{-1} DCL with an O_3/AC ($20 \text{ mg L}^{-1}/20 \text{ g L}^{-1}$) process in ~10 min reaction. Snyder et al., (2006) oxidized 98% of the CBZ dissolved in natural water 2 min contact time using O_3 at a concentration of 2.5 mg L^{-1} . Several studies focused in the removal of individual OMPs in water using an O_3/PAC system (Sánchez-Polo et al., 2006; Hernández-Leal et al., 2011). However, until the end of this study, no previous work has been described for the degradation of OMPs in mixture with an O_3/PAC treatment considering an acute toxicity assessment.

The effect of O₃ on the PAC surface after 60 min ozone bubbling on UPW.Mix is shown in Fig. 3. The signals associated to C-OH stretching (1091 cm⁻¹), aromatic C=C (1555 cm⁻¹), carbonyl groups (1705 cm⁻¹) and hydroxyl groups (3437 cm⁻¹) were considerably modified after ozonation. This information strongly agrees with previous studies (Valdés et al., 2002; Gu et al., 2008). It has been reported that changes in the PAC surface can modify the hydroxyl radical generation (HO[•]) and the adsorption properties of the carbon (changes on pH_{PZC}) (Sánchez-Polo et al., 2005; Alvarez et al., 2006).

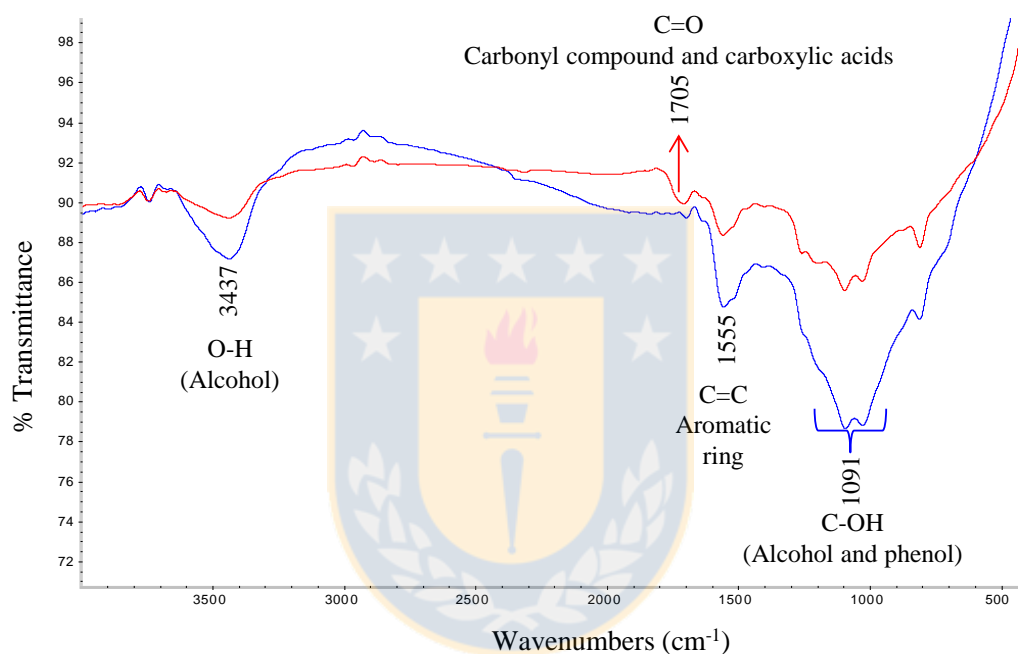


Fig. 3. FTIR spectra of the untreated PAC (Blue) and the O₃ 60 min treated PAC (red).

3.2 Identification of organic acid intermediates

In order to understand the oxidation pathways for the ozonation of UPW.Mix, some carboxylic acids were identified by ion chromatography. Fig. 4 shows that at least five organic acids: oxalic, fumaric, oxamic, maleic and acetic were formed in the ozonized mixture. These compounds have been previously identified in the ozonation of CBZ and DCL (Andreozzi et al., 2002; Coelho et al., 2009; Beltrán et al., 2009).

It was observed that, except for acetic acid, all the other acids were formed from the beginning of the reaction. The suggested pathways through carboxylic acids formation are a result of O_3 and HO^\bullet hydroxylation and ring opening reactions as reported by several authors (Aguinaco et al., 2012; Acero et al., 2000; Andreozzi et al., 2002; Chen et al., 2012). After 30 min ozonation, the concentration of all the carboxylic acids remained approximately constant, suggesting that the carbon load due to the formed refractory compounds did not change after 30 min (Faria et al., 2008). This fact was confirmed with the TOC profile shown in Fig. 5. Figure 5 also shows the effect of PAC presence in the UPW.Mix/ O_3 system. Apparently, the PAC helped with TOC removal by adsorption of degradation by-products or by HO^\bullet generation and an oxidation rate increase, as stated before.

It is important to remark that the carboxylic acids are recalcitrant compounds, however they present more biodegradable properties than the parent compounds (Kasprzyk-Hordern et al., 2003; Coelho et al., 2009).

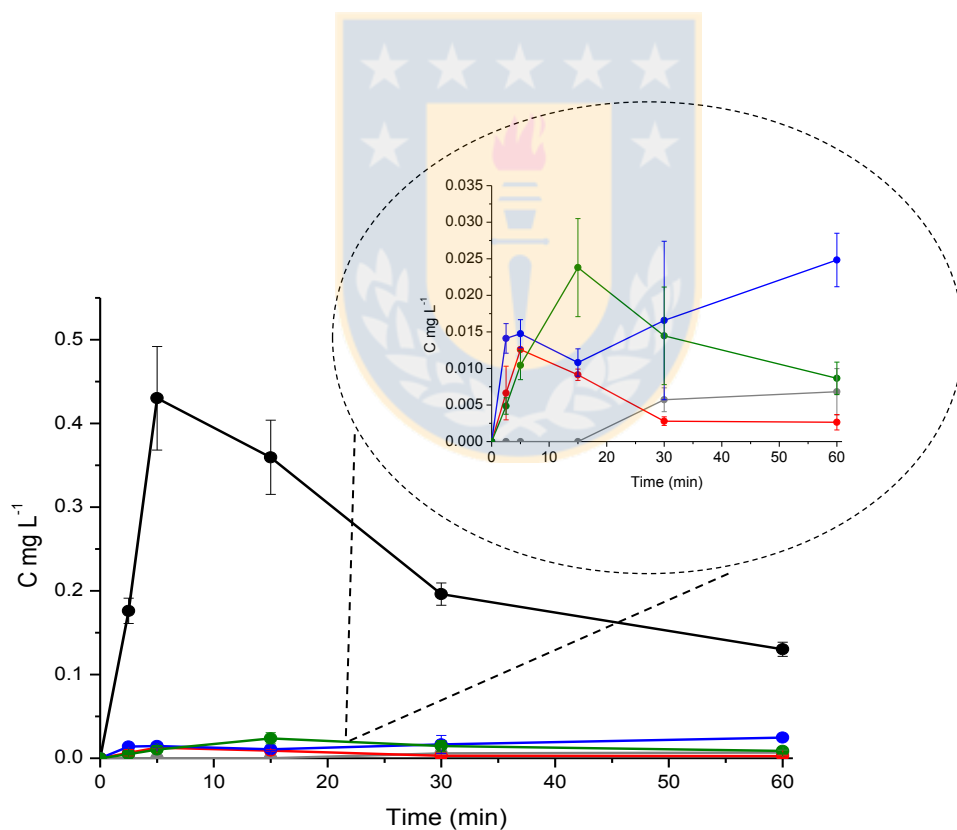


Fig. 4. Organic acids formation in the UPW.Mix/ O_3 reaction. Oxalic acid (black), fumaric acid (green), oxamic acid (blue), maleic acid (red) and acetic acid (grey).

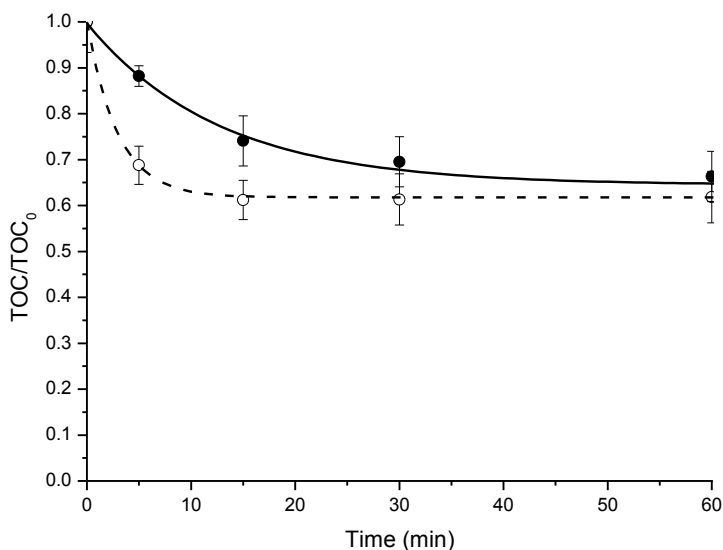


Fig. 5. TOC profile of UPW.Mix samples treated with ozone (•) and ozone-powdered activated carbon (○).

3.3 Toxicity evaluation using *Daphnia magna*

In the UPW.Mix experiments with O_3 and O_3/PAC (Fig. 2e-h) a fast oxidation of CBZ, DCL and TCS and a lower transformation of ATZ was observed. Furthermore, TOC profiles suggested a partial mineralization of the OMPs and by-products. However, the highest concern is related to the remaining by-products impact on the environment. Fig. 6 show the toxicity of oxidized solutions on *D. magna* neonates. The initial solution was highly toxic to *D. magna* ($t=0$), which can be associated to TCS presence. This compound presents the highest individual toxicity for *D. magna* ($LC_{50, 24 h, TCS} = 0.35 (\pm 0.08) \text{ mg L}^{-1}$) compared to ATZ, CBZ and DCL with $LC_{50,48 h}$ up to 11 mg L^{-1} (Rozas et al., 2016). During the OMPs mixture oxidation with O_3 and O_3/PAC the acute toxicity decreased slower with ozone alone compare to the O_3/PAC system. For instance, after 15 min of reaction the acute toxicity was reduced by 45 and 80% with the O_3 and O_3/PAC systems, respectively. The same trend was observed in toxicity measures up to 1 hour. Therefore, the most important effect observed of PAC presence in OMPs ozonation is the acute toxicity decrease. A possible explanation for these results is that the intermediates formed in the presence of PAC are different than those formed by ozone alone. TOC profiles present different behavior for O_3 and O_3/PAC systems supporting the idea of different reaction pathways.

The strong difference on toxicity abatement obtained with O₃/PAC compare to O₃ can be due to the additional generation of HO[•] and the PAC adsorption capacity, enhancing the chemical transformations and removal of the parent and recalcitrant by-products (Kasprzyk-Hordern et al., 2003). As a result, both processes have different mechanisms for the pollutants transformations and removal (von Gunten, 2003; Sánchez-Polo et al., 2005).

It has been reported that O₃ can decrease the *D. magna* toxicity response to DCL solutions in short periods of time (Aguinaco et al., 2012). Furthermore, Beltran et al., (2009) determined that ozonation of DCL solutions decreased the *D. magna* toxicity response and the PAC addition improved its results. It can be remarked that these studies have been conducted on individual compound solutions, while in the present work we report the acute toxicity response when the OMPs are in mixture.

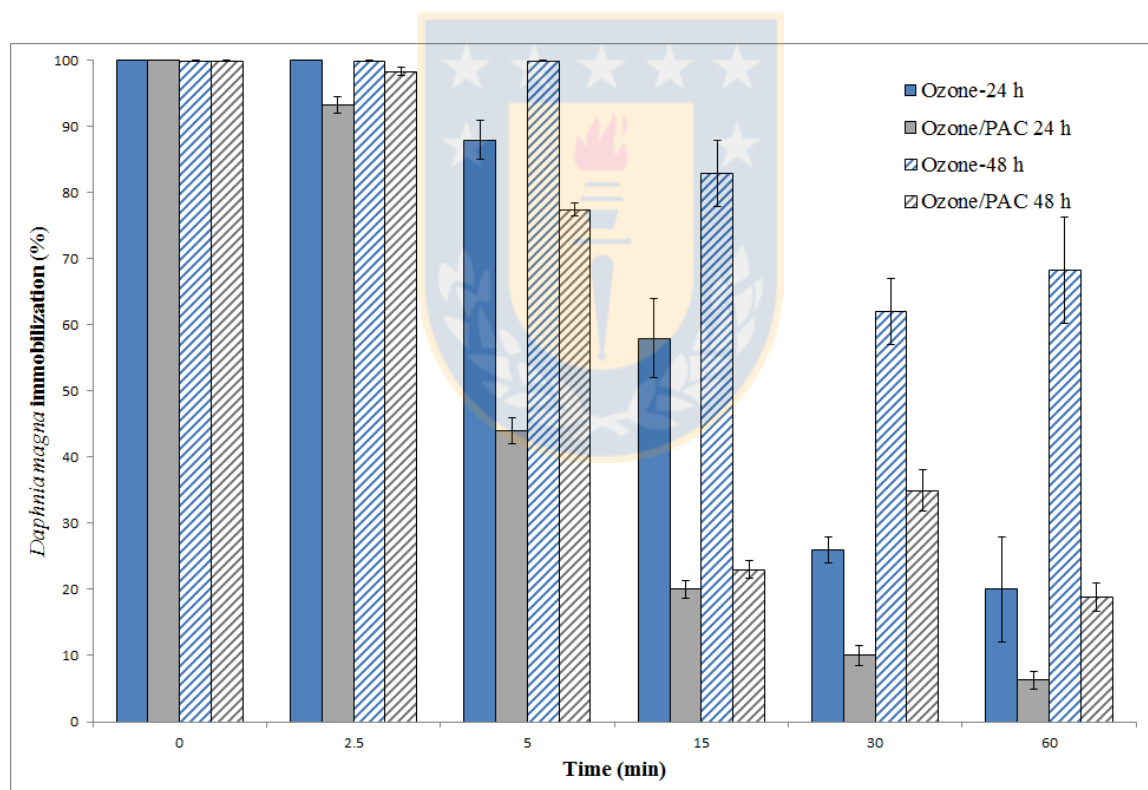


Fig. 6. Changes in *D. magna* toxicity evaluated for O₃ (blue) and O₃/PAC (grey) in UPW.Mix reactions. 24 h (solid color) and 48 h (dashed color).

4. Conclusions

Based on the experimental results, the most important conclusions can be summarized as follow:

1. Batch experiments on ultrapure water (UPW) showed that ATZ treatments with O_3 and O_3/PAC had the lower transformation rate (>90% at 30 min reaction), while CBZ, DCL and TCS were quickly oxidized (up to 90% in ~5 min).
2. Removal of OMPs mixture in natural water (NW) by ozonation was slightly increased by PAC addition.
3. The role of hydroxyl radical was demonstrated to be crucial in ATZ abatement. All the other OMPs studied were mainly removed by ozone direct attack.
4. TOC analysis and acute toxicity assays were utilized to assess the OMPs intermediates formed during both oxidation processes. This information helped to conclude that the ozone and ozone/PAC treatments have different responses: a higher TOC removal was observed within the first 15 min of reaction in the O_3/PAC experiments and the main effect of PAC addition in the ozonation process was to reduce the acute toxicity.
5. Carboxylic acids were identified as oxidized intermediates of OMPs reaction with ozone.

Acknowledgements

The authors thank CONICYT (Chile, grant No 21110123), Fondecyt (Chile, grant No 1110606), Conicyt/Fondap (Chile, grant No 15110019) and REDOC (UdeC) for their financial support. Dr. Urrutia thank to project Conicyt/FONDAP/15130015

References

- Acero, J., Stemmler, K., von Gunten, U., 2000. Degradation Kinetics of Atrazine and Its Degradation Products with Ozone and OH Radicals: A Predictive Tool for Drinking Water Treatment. *Environmental Science & Technology*, 34, 591-597.
- Adams, C.D., and Randtke, S.J., 1992. Ozonation Byproducts of Atrazine in Synthetic and Natural Waters. *Environmental Science & Technology*, 26, 2218-2227.
- Aguinaco, A., Beltrán, F., García-Araya, J., Oropesa, A., 2012. Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical diclofenac from water: Influence of variables. *Chemical Engineering Journal*, 189-190, 275-282.
- Albuquerque, A., Ribeiro, J., Kummrow, F., Nogueira, A., Montagner, C., Umbuzeiro, G., 2016. Pesticides in Brazilian freshwaters: a critical review. *Environmental Science Processes & Impacts*.
- Alvarez, P., García-Araya, J., Beltrán, F., Giráldez, I., Jaramillo, J., Gómez-Serrano, V., 2006. The influence of various factors on aqueous ozone decomposition by granular activated carbons and the development of a mechanistic approach. *Carbon*, 44, 3102-3112.
- Andreozzi, R., Marotta, R., Pinto, G., Pollio, A., 2002. Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water research*, 36, 2869-2877.
- Bader, H., and Hoigné, J., 1981. Determination of ozone in water by the indigo method. *Water Research*, 15, 449.
- Barbosa, M., Moreira, N., Ribeiro, A., Pereira, M., Silva, A., 2016. Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water research*, 94, 257-279.
- Beltrán, F., Pocostales, P., Alvarez, P., Oropesa, A., 2009. Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 768-778.

- Benotti, M., Trenholm, R., Vanderford, B., Holady, J., Stanford, B., Snyder, S., 2009. Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water. *Environmental Science & Technology*, 43, 597-603.
- Bianchi, C., Pirola, C., Ragaini, V., Selli, E., 2006. Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64, 131-138.
- Brausch, J., and Rand, G., 2011. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere*, 82, 1518-1532.
- Broséus, R., Vincent, S., Aboufadi, K., Daneshvar, A., Sauvé, S., Barbeau, B., Prévost, 2009. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water Research*, 43, 4707-4717.
- Chen, F., Ying, G.G., Kong, L.X., Wang, L., Zhao, J.L., Zhou, L.J., Zhang L.J., 2011. Distribution and accumulation of endocrine-disrupting chemicals and pharmaceuticals in wastewater irrigated soils in Hebei, China. *Environmental Pollution*, 159, 1490-1498.
- Chen, X., Richard, J., Liu, Y., Dopp, E., Tuerk, J., Bester, K., 2012. Ozonation products of triclosan in advanced wastewater treatment. *Water Research*, 46, 2247-2256.
- Coelho, A., Sans, C., Agüera, A., Gómez, M., Esplugas, S., Dezotti, M., 2009. Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: Intermediates, biodegradability and toxicity assessment. *Science of the Total Environment*, 407, 3572-3578.
- Collins, J., and Bolton, J., 2016. *Advanced Oxidation Handbook*.
- Crane, M., Watts, C., Boucard, T., 2006. Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals. *Science of the Total Environment*, 367, 23-41.
- Cunningham, V., Binks, S., Olson, M., 2009. Human health risk assessment from the presence of human pharmaceuticals in the aquatic environment. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 53, 39-45.
- Faria, P., Órfao, J., Pereira, M., 2008. Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids. *Applied Catalysis B: Environmental*, 79, 237-243.

- Ferrari, B., Paxéus, N., Lo Giudice, R., Pollio, A., Garric, J., 2003. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 55, 359-370.
- García-Araya, J., Beltrán, F., Aguinaco, A., 2010. Diclofenac removal from water by ozone and photolytic TiO₂ catalysed processes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85, 798-804.
- Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S., Fava, F., 2015. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*, 32, 1-10.
- Gerbersdorf, S., Cimadoribus, C., Class, H., Engesser, K.H., Helbich, S., Hollert, H., Lange, C., Kranert, M., Metzger, J., Nowak, W., Seiler, T.B., Steger, K., Steinmetz, H., Wieprecht, S., 2015. Anthropogenic Trace Compounds (ATCs) in aquatic habitats - Research needs on sources, fate, detection and toxicity to ensure timely elimination strategies and risk management. *Environment International*, 79, 85-105.
- Gu, L., Zhang, X., Lei, L., 2008. Degradation of Aqueous p-Nitrophenol by Ozonation Integrated with Activated Carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 6809-6815.
- Guzman-Perez, C., Soltan, J., Robertson, J., 2011. Kinetics of catalytic ozonation of atrazine in the presence of activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 79, 8-14.
- Hernández-Leal, L., Temmink, H., Zeeman, G., Buisman, C., 2011. Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon. *Water Research*, 45, 2887-2896.
- Hernando, M., Mezcuca, M., Fernández-Alba, A., Barceló, D., 2006. Environmental risk assessment of pharmaceutical residue in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 69, 334-342.
- Hoigné, J., and Bader, H. (1983). Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-i non-dissociating organic compounds. *Water Research*, 17, 173-183.
- Huber, M., Canonica, S., Park, G.Y., von Gunten, U., 2003. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology*(37), 1016-1024.

- Jiang, H., and Adams, C., 2006. Treatability of chloro-s-triazines by conventional drinking water treatment technologies. *Water research*, 40, 1657-1667.
- Kasprzyk-Hordern, B., Ziólek, M., Nawrocki, J., 2003. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46, 639-669.
- Kolpin, D., Furlong, E., Meyer, M., Thurman, E., Zaugg, S., Barber, L., Buxton, H., 2002. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, 36, 1202-1211.
- Latch, D., Packer, J., Stender, B., VanOverbeke, J., Arnold, W., McNeill, K., 2005. Aqueous photochemistry of triclosan: Formation of 2,4-dichlorophenol, 2,8-dichlorodibenzo-p-dioxin, and oligomerization products. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24, 517-525.
- Machado, K., Grassi, M., Vidal, C., Pescara, I., Jardim, W., Fernandes, A., Sodr e, F., Almeida, F., Santana, J., Canela, M., Nunes, C., Bichinho, K., Severo, F., 2016. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. *Science of the Total Environment*, 572, 138-146.
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L., Abegglen, C., Thonney, D., Ch evre, N., Sch arer, M., Barry, D., 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Science of the Total Environment*, 461-462, 480-498.
- Martín, J., Camacho-Mu noz, D., Santos, J., Aparicio, I., Alonso, E., 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: Removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal. *Journal of Hazardous Materials*, 239-240, 40-47.
- Mestankova, H., Parker, A., Bramaz, N., Canonica, S., Schirmer, K., von Gunten, U., Linden, K., 2016. Transformation of Contaminant Candidate List (CCL3) compounds during ozonation and advanced oxidation processes in drinking water: Assessment of biological effects. *Water Research*, 93, 110-120.
- Michael, I., Achilleos, A., Lambropoulou, D., Osorio Torrens, V., Pérez, S., Petrovic, M., Barcel o, D., Fatta-Kassinos, D., 2014. Proposed transformation pathway and evolution profile of diclofenac and ibuprofen transformation products during (sono) photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1015-1027.

- Nakada, N., Kiri, K., Shinohara, H., Harada, A., Kuroda, K., Takizawa, S., Takada, H., 2008. Evaluation of Pharmaceuticals and Personal Care Products as Water-soluble Molecular Markers of Sewage. *Environmental Science & Technology*, 42, 6347-6353.
- Nakada, N., Shinohara, H., Murata, A., Kentaro, K., Managaki, S., Sato, N., Takada, H., 2007. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Research*, 41, 4373-4382.
- NCh 2083 Of.1999. Bioensayos de Toxicidad aguda mediante la determinación de la inhibición de la movilidad de *Daphnia magna* o *Daphnia pulex* (Crustacea, Cladocera).
- Oaks, J., Gilbert, M., Virani, M., Watson, R., Meteyer, C., Rideout, B., Shivaprasad, H., Ahmed, S., Chaudhry, M., Arshad, M., Mahmood, S., Alí, A., Khan, A., 2004. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*, 630-633.
- Palma, P., Palma, V., Fernandes, R., Soares, A., Barbosa, I. 2008. Acute Toxicity of Atrazine, Endosulfan Sulphate and Chlorpyrifos to *Vibrio fischeri*, *Thamnocephalus platyurus* and *Daphnia magna*, Relative to Their Concentrations in Surface Waters from the Alentejo Region of Portugal. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 81, 485-489.
- Pérez-Estrada, L., Malato, S., Gernjak, W., Agüera, A., Thurman, E., Ferrer, I., Fernandez-Alba, A., 2005. Photo-Fenton Degradation of Diclofenac: Identification of Main Intermediates and Degradation Pathway. *Environmental Science & Technology*, 39.
- Ribeiro, A., Nunes, O., Pereira, M., Silva, A., 2015. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, 75, 33-51.
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Gómez-Serrano, V., Álvarez, P., Alvim-Ferraz, M., Dias, J., 2011. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. *Journal of Hazardous Materials*, 187, 1-23.

- Rizzo, L., 2011. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research*, 45, 4311-4340.
- Rossner, A., Snyder, S., Knappe, D., 2009. Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water Research*, 43, 3787-3796.
- Rozas, O., Vidal, C., Baeza, C., Jardim, W., Rossner, A., Mansilla, H., 2016. Organic micropollutants (OMPs) in natural waters: Oxidation by UV/H₂O₂ treatment and toxicity assessment. *Water Research*, 98, 109-118.
- Sánchez-Polo, M., Salhi, E., Rivera-Utrilla, J., von Gunten, U., 2006. Combination of Ozone with Activated Carbon as an Alternative to Conventional Advanced Oxidation Processes. *Ozone: Science and Engineering*, 28, 237-245.
- Sánchez-Polo, M., von Gunten, U., Rivera-Utrilla, J., 2005. Efficiency of activated carbon to transform ozone into \cdot OH radicals: Influence of operational parameters. *Water Research*, 39, 3189-3198.
- Schaar, H., Clara, M., Gans, O., Kreuzinger, N., 2010. Micropollutant removal during biological wastewater treatment and a subsequent ozonation step. *Environmental Pollution*, 158, 1399-1404.
- Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., Wintermayr, H., Negele, R., 2004. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology*, 68, 141-150.
- Sein, M. M., Zedda, M., Tuerk, J., Schmidt, T., Golloch, A., Von Sonntag, C., 2008. Oxidation of Diclofenac with Ozone in Aqueous solution. *Environmental Science & Technology*, 42, 6656-6662.
- Snyder, S., Adham, S., Redding, A., Cannon, f., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E., Yoon, Y., 2007. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202, 156-181.
- Snyder, S., Wert, E., Lei, H., Westerhoff, P., Yoon, Y., 2007. Removal of EDCs and Pharmaceuticals in Drinking and Reuse treatment Processes. *Awwa Research Foundation*.
- Snyder, S., Wert, E., Rexing, D., Zegers, R., Drury, D., 2006. Ozone Oxidation of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Surface Water and Wastewater. *Ozone: Science and Engineering*, 28, 445-460.

- Sodré, F., Locatelli, M. A., Jardim, W., 2010. Occurrence of Emerging Contaminants in Brazilian Drinking Waters: A Sewage-To-Tap Issue. *Water, Air, & Soil Pollution*, 206, 57-67.
- Solano, M., Montagner, C., Vaccari, C., Jardim, W., Anselmo-Franci, J., Carolino, R., Luvizutto, J., Umbuzeiro, G., de Camargo, J., 2015. Potential endocrine disruptor activity of drinking water samples. *Endocrine Disruptors*, 3, 1-12.
- Stackelberg, P., Gibs, J., Furlong, E., Meyer, M., Zaugg, S., Lippincott, R., 2007. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science of the Total Environment*, 377, 255-272.
- Standard Method for the Determination of Anion by Ion Chromatography, 4110 B, 2012. American Public Health Association.
- Standard Method for the Examination of Water and Wastewater, 2320, 2012. American Public Health Association.
- Suarez, S., Dodd, M., Omil, F., von Gunten, U., 2007. Kinetics of triclosan oxidation by aqueous ozone and consequent loss of antibacterial activity: Relevance to municipal wastewater ozonation. *Water Research*, 41, 2481-2490.
- Valdés, H., and Zaror, C., 2006. Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach. *Chemosphere*, 65, 1131-1136.
- Valdés, H., Sánchez-Polo, M., Zaror, C., 2002. Effect of Ozone Treatment on surface Properties of Activated Carbon. *Langmuir*, 18, 2111-2116.
- Vanderford, B., and Snyder, S., 2006. Analysis of Pharmaceuticals in Water by Isotope Dilution Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 40, 7312-7320.
- Vieno, N., Harkki, H., Tuhkanen, T., Kronberg, L., 2007. Occurrence of Pharmaceuticals in River Water and Their Elimination in a Pilot-Scale Drinking Water Treatment Plant. *Environmental Science & Technology*, 41, 5077-5084.
- von Gunten, U., 2003. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 37, 1443-1467.

Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., Wert, E., 2005. Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. *Environmental Science & Technology*, 39, 6649-6663.

Xu, J., Wu, L., Chang, A., 2009. Degradation and adsorption of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in agricultural soil. *Chemosphere*, 1299-1305.



CAPÍTULO V: DISCUSIÓN

1. De acuerdo al primer objetivo específico en esta tesis: “Determinar la presencia de microcontaminantes orgánicos en el agua del río Biobío y en etapas de los sistemas de tratamiento de agua potable y servidas”, se indica lo siguiente:

En la cuenca del río Biobío existen varias actividades antrópicas las cuales son significativas fuentes de contaminación. Principalmente, es importante nombrar las descargas de origen industrial (celulosa, agroindustria) a partir de la zona media del río y descargas de PTAS a lo largo de la cuenca. Además, existen otras fuentes provenientes de sectores de acopio de basura ilícitos, rellenos sanitarios y múltiples actividades productivas como la forestal, ganadera y la actividad de la agricultura. Todas estas fuentes eliminan ciertos compuestos químicos que por factores como infiltración, escorrentía, lixiviación, incluso mediante transporte atmosférico son distribuidos hacia los cauces superficiales y subterráneos.

En este objetivo se evaluaron dos sectores del cauce del río Biobío. Estos sectores se distancian entre ellos con el fin de evaluar la presencia de microcontaminantes orgánicos en áreas de:

- a. Escasa influencia de actividades antrópicas: el punto de muestreo seleccionado fue el sector de Lonquimay (Figura 1, S1, capítulo III), zona donde nace el río Biobío cuyas aguas son de excelente calidad según lo informado en el programa de monitoreo del río Biobío (PMBB, 1994-2004).
- b. Gran influencia de actividades antrópicas esta zona de muestreo corresponde a la sección baja del lecho del río, ubicada desde la comuna de Hualqui hasta la comuna de Hualpén (Figura 1, S2-S4, y Tabla 3, capítulo III).

Se realizó una metodología rigurosa de obtención de muestras (incluyendo replicas), extracción y cuantificación a través de HPLC-MS/MS. Los resultados de los análisis indicaron la presencia de variados microcontaminantes orgánicos en ambas zonas del muestreo.

En la Tabla 1, se indican los valores de los OMPs detectados en las aguas del río Biobío y sistemas de tratamiento de agua potable y servidas.

Tabla 1. Detección de microcontaminantes orgánicos en el río Biobío y sistemas de tratamientos de agua potable y servidas. Fuente: elaboración propia.

Muestreo		Concentración ng L ⁻¹								
		ATZ	BPA	CAF	DCL	E3*	PhPh	Prog*	TCS	TTN*
Zona Alta	río Biobío	21 (±4)	84 (±33)	8 (±2)	16 (±2)	N.D.	N.D.	N.D.	25 (±10)	N.D.
	río Biobío	39 (±3)	91 (±17)	33 (±3)	15 (±1)	N.D.	N.D.	N.D.	54 (± 9)	N.D.
Tramo final	PTAP	41 (±11) –	65 (±7) –	21 (±1) –	11 (±2) –	N.D.	N.D.	N.D.	20 (±10) –	N.D.
		74 (±21)	147 (±19)	59 (±14)	17 (±2)				46 (±12)	
	PTAS	3 (±1) –	247 (±13) –	60 (±9) –	288 (±23) –	274 (±27) –	38 (±3) –	25 (±2) –	26 (±12) –	23 (±1) –
		157 (±40)	1047 (±120)	15830 (±1300)	399 (±41)	1047 (±120)	283 (±36)	26 (±3)	395 (±47)	35 (±5)

Atrazina (ATZ), bisfenol A (BPA), cafeína (CAF), diclofenaco (DCL), estriol (E3), fenolftaleína (PhPh), progesterona (Prog), triclosán (TCS), testosterona (TTN).

Valores en paréntesis corresponde a la desviación estándar (4 réplicas).

N.D.= compuesto no detectado.

*=solo detectado en el influente, PTAS

Los compuestos químicos que fueron utilizados en esta tesis para evaluar la presencia de OMPs en agua natural y plantas de tratamiento de aguas fueron atrazina (ATZ), cafeína (CAF), diclofenaco (DCL) y triclosán (TCS).

De acuerdo a estos resultados, la primera gran observación es que a pesar de la diferente intensidad en actividades antrópicas, en ambas zonas del muestreo es posible identificar los mismos tipos de contaminantes (ATZ, CAF, DCL y TCS).

La presencia de compuestos en zonas aisladas como lo es el área de Lonquimay es motivo de preocupación ya que avala lo observado en otras regiones del mundo indicando que estos contaminantes, producto que las vías de difusión de estos compuestos son variadas y prácticamente incontroladas, están prácticamente omnipresentes en el entorno natural (Tabla 1, capítulo I).

Para el caso de la ATZ, se encontró un valor de $\sim 20 \text{ ng L}^{-1}$ (Fig. 4a, capítulo III) aguas arriba de la ciudad de Lonquimay. La procedencia de este compuesto podría estar relacionada a la baja actividad forestal presente en la zona y a pequeños cultivo de alfalfa, trébol rosado, avena y otros cereales (INE, 2007; Acevedo Opazo, 1998). En las comunas aledañas la actividad forestal es más intensa, por lo que una incorporación del herbicida por transporte atmosférico no se puede descartar (Yao, et al., 2007). Este herbicida tiene una alta persistencia en el medio natural y una gran movilidad originada por lluvias.

Aguas abajo del río, en el punto de muestreo ubicado en la zona de obtención de agua para la generación de agua potable (Fig. 1, S3, capítulo III), la presencia de ATZ también es confirmada, detectando una concentración $\sim 40 \text{ ng L}^{-1}$. Este aumento puede estar relacionado a la alta actividad forestal y agroindustrial en la región del Biobío, por ejemplo en los cultivos del maíz, donde la ATZ es uno de los principales herbicidas utilizados. Las propiedades físico-químicas de este compuesto tienen relación a su movilidad y persistencia, siendo esperado detectar su presencia. El valor obtenido en ambos puntos de muestreo es menor al valor máximo permitido por la legislación chilena, $2 \mu\text{g L}^{-1}$, pero su persistencia y omnipresencia, incluso a valores de ng L^{-1} , pudiera ser de riesgo para organismos como ranas.

La presencia de CAF, DCL y TCS en el sector de Lonquimay no se esperaba dado que este sector presenta baja actividad antrópica. Las únicas opciones de difusión parecen ser las descargas de aguas residuales desde el sector de Lonquimay (Laguna Galletué e Icalma y sus alrededores), principalmente producto de la actividad turística. Incluso los niveles de TCS pueden ser atribuidos a la presencia de este antibacteriano en múltiples productos de higiene (ropa, cremas). Otra fuente de difusión reportado en la literatura puede deberse si existe uso de lodo proveniente de PTAS que contienen OMPs, los que son utilizados como abono en actividades agrícolas.

La detección de CAF, compuesto utilizado como marcador de efluentes domiciliarios (Canela, et al., 2014), indica valores de $\sim 8 \text{ ng L}^{-1}$ aguas arriba, el cual aumentó a $\sim 35 \text{ ng L}^{-1}$ aguas abajo (Fig. 4a, capítulo III), lo que confirma la presencia de descargas de aguas domiciliarias, indicando una alta probabilidad de encontrar variados microcontaminantes orgánicos provenientes de este tipo de efluentes, a parte de los cuantificados en este trabajo.

Por otro lado, se analizó la presencia de ATZ, CAF, DCL y TCS en las PTAS ubicadas en las comunas de Hualqui y Hualpén, y en la PTAP, localizada en la comuna de Concepción (Fig. 1, tabla 3, capítulo III).

La detección de estos OMPs en el transcurso de las etapas de las PTAS (Fig. 4b, capítulo III) indican que estas tecnologías no están diseñadas para la remoción de este tipo compuestos químicos. Además, el uso masivo de estos microcontaminantes a los sistemas de tratamiento de aguas, permite que exista una alta presencia de estos compuestos. Los efluentes de ambas plantas de tratamiento indican valores entre $0,04$ y $15 \mu\text{g L}^{-1}$ para los OMPs estudiados. Esto permite entender la importancia en dirigir esfuerzos a la investigación in situ de sistemas de tratamientos más idóneos (Simazaki, et al., 2015).

La detección de estos compuestos químicos en los efluentes ubicados aguas arriba de lugares de captación de agua para la generación de agua potable permite evaluar la constante incorporación de OMPs en las PTAP. Escenario que se repite en todo el sistema del río Biobío. Si bien, el cauce tiene una gran capacidad de dilución y dentro de las características intrínsecas de un ambiente natural existe la degradación (biológica, fotodegradación), incorporación por especies biológicas y adsorción de estas sustancias (suelo, sedimento), la persistencia y constante incorporación de estos elementos químicos es un factor que debe ser evaluado.

En tiempos actuales, considerando los escenarios de cambio climático en donde existen sectores con escasas hídrica, temáticas como la reutilización del agua son claves (Miller, 2006; Mompelat, et al., 2009). Por lo que prácticas orientadas al reuso del agua y al fomento en una adecuada educación respecto al uso y disposición de estos contaminantes emergentes es importante (Larsen, et al., 2004). Actualmente el Gobierno de Chile fomenta el uso racional de medicamentos (MINSAL, 2010).

En el caso de la PTAP se determinó la presencia de ATZ, CAF, DCL y TCS en todo el transcurso de las etapas de la planta (Fig. 4a, Capítulo III). Esto confirma que los tratamientos convencionales aquí utilizados no están diseñados para la adecuada remoción de este tipo de OMPs.

En la Tabla 3, capítulo I, se indica las constantes de velocidad con especies de cloro (ClO_2 , HOCl) para ATZ, CBZ, DCL y TCS, indicando las diferentes capacidades de interacción entre el desinfectante y los OMPs estudiados. Por lo que es importante destacar que, debido a la baja remoción de los OMPs y a las transformaciones generadas por el proceso de cloración, compuestos químicos y productos de desinfección son distribuidos en el agua potable, generando la ingesta involuntaria diaria.

Si bien es cierto, los valores de concentración están en el orden de ng L^{-1} , por lo que un efecto agudo no es considerado, las preguntas generadas a raíz de este escenario es ¿qué pasa con esta incorporación a largos periodos de tiempo?, el efecto crónico en la ingesta ¿es un riesgo para la salud humana? (Cunningham, et al., 2009; Touraud, et al., 2011).

Se ha comprobado que el efecto agudo en organismos acuáticos (CL_{50} , 24 y 48 h) puede variar de una especie a otra (crustáceos, algas, peces, bacterias) dependiendo principalmente de la concentración del compuesto, propiedades físico-químicas, tiempo de exposición y características metabólicas del organismo. Barata et. al., (2008) indica que es posible observar un efecto sub-letal a los mismos tiempos de exposición y concentraciones utilizadas en ensayos agudos. Es por esto que en este estudio, aunque no fue incluido como resultado en los capítulos III y IV, se realizaron observaciones bajo el microscopio de *D. magna* expuestas a las soluciones tratadas con los sistemas $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3 y O_3/CAP . En esta observación se pudo determinar que los organismos, aunque no pierden su capacidad de movilidad, si tienen alteraciones en su estructura biológica (p.e., espina caudal, crecimiento abdominal). Sumado a esto, los efectos que puedan ser observados con ensayos crónicos son determinados a concentraciones menores ($\mu\text{g L}^{-1}$, ng L^{-1}) a los utilizados en los ensayos agudos (mg L^{-1}), y en periodos de exposición más prolongados (p.e., 21 días). Esto permite entender que es posible obtener variados resultados a partir de la metodología utilizada para evaluar la toxicidad, por lo que el debate en el riesgo a la exposición de este tipo de sustancias en la biota natural y en el ser humano aún es extenso.

2. El segundo objetivo específico en esta tesis: “Estudiar la oxidación y/o transformación individual y en mezcla de los compuestos modelos atrazina, carbamazepina, diclofenaco y triclosán, realizando experimentos a escala de laboratorio en agua ultrapura y agua natural del río Biobío utilizando el sistema UV₂₅₄ y el proceso de oxidación avanzado UV/H₂O₂”, se indica lo siguiente:

Según la literatura, las tecnologías de tratamiento convencionales como las utilizadas en PTAS y PTAP en Chile no están diseñadas para eliminar variados microcontaminantes orgánicos siendo descargados en las aguas superficiales. Además la presencia de estos contaminantes en el medio natural es perjudicial para variados tipos de organismos, y en el ser humano aún es incierto.

El resultado presentado en el objetivo 1 permite comprobar el carácter recalcitrante de compuestos como la atrazina, diclofenaco y triclosán, junto a su omnipresencia. Este tipo de resultados permite visualizar que es necesaria la búsqueda de adecuados procesos de tratamiento de aguas que puedan ser capaces de transformar y eliminar variados tipos de OMPs. Tecnologías fotoquímicas son indicadas como una apropiada opción para la remoción de variados OMPs (Tabla 6, capítulo I).

El comportamiento de los contaminantes ATZ, CBZ, DCL y TCS en el sistema UV y UV/H₂O₂ (Fig. 5, capítulo III) indicó marcadas diferencias en el transcurso de su transformación, producto de sus propiedades químicas e interacción con la materia orgánica natural presente (MON).

Al utilizar solo el sistema UV₂₅₄ en agua ultrapura es posible observar que las especies químicas DCL y TCS son las más afectadas logrando una transformación ~90% a 300 mJ cm⁻² para DCL y 600 mJ cm⁻² para TCS. ATZ necesita dosis de UV ~900 mJ cm⁻² para lograr una remoción de ~60%. La incorporación de MON en el sistema UV origina que los valores de dosis de UV aumenten, afectando la eficiencia de la reacción. Esto es debido a que el paso de los fotones es alterado por la presencia de especies químicas fotosensibles en el agua natural (p.e., ácidos húmicos, fúlvicos, NO₃⁻, CO₃⁻²). El anticonvulsivo CBZ no se ve afectado por la incidencia de los fotones en su estructura química, permaneciendo inalterada por sobre los 900 mJ cm⁻² en todos los casos de reacción con UV.

En el caso del sistema UV/H₂O₂, que inicia con una concentración de 10 mg L⁻¹ de H₂O₂, la generación de especies HO[•] producto del rompimiento de la molécula de peróxido de hidrógeno mejora sustancialmente la remoción de ATZ y CBZ. En el caso de DCL y TCS, la incorporación del oxidante al sistema no afecta la velocidad en su transformación, dado que ambos compuestos son lábiles a ser fotodegradados. Principalmente en aquellos experimentos realizados en presencia de MON, es posible obtener altos valores de transformación con el sistema UV/H₂O₂ a dosis menores de UV a las utilizadas solo en el sistema UV₂₅₄, obteniendo un orden en las degradaciones de DCL>TCS>ATZ>CBZ.

Considerando concentraciones reales de los microcontaminantes en aguas de abastecimiento para la generación de agua potable (ng L⁻¹) y a las dosis UV utilizadas en sistemas de tratamiento que incorporan técnicas fotoquímicas para la desinfección de aguas (40 y 100 mJ cm⁻²) (Kruithof, et al., 2007) los compuestos DCL y TCS serían los más factibles en ser eficientemente transformados. Por otro lado, en condiciones típicas de tratamientos con UV/H₂O₂ (540 mJ cm⁻², 6 mg L⁻¹ de H₂O₂ iniciales) las dosis de UV son mayores, y la incorporación de H₂O₂ permite la generación de especies radicales (HO[•]), lo que permite mejores condiciones en la eliminación de este tipo de OMPs (Baeza y Knappe, 2011, Kruithof, et al., 2007).

3. Respecto al tercer objetivo específico en esta tesis: “Estudiar el perfil de oxidación y/o transformación individual y en mezcla de los compuestos modelos atrazina, carbamazepina, diclofenaco y triclosán, realizando experimentos a escala de laboratorio en agua ultrapura y agua natural del río Biobío utilizando ozono (O₃) y combinando O₃ con carbón activado en polvo (O₃/CAP)”, se indica lo siguiente:

La presencia de OMPs en las aguas del río Biobío y su ineficiente remoción a través de los sistemas actuales de tratamiento de aguas (potable y servida) obliga a la continua búsqueda de convenientes tecnologías de tratamiento.

El sistema de ozono, si bien se ha indicado que ha sido utilizado por décadas, solo algunos países lo integran dentro de las etapas de tratamiento (Camel y Bermond, 1998). Por otro lado la combinación de ozono/carbón activado en polvo (O₃/CAP) es un proceso que en el último tiempo ha sido ampliamente estudiado a escala de laboratorio principalmente con compuestos recalcitrantes a los tratamientos convencionales (p.e., benzotiazol, atrazina, diclofenaco).

La importancia del proceso O_3/CAP es que permite la rápida generación de especies radicales (HO^\bullet), simultáneamente la adsorción de los compuestos presentes y la oxidación directa con O_3 (Valdés y Zaror, 2006; Gu, et al., 2008).

La oxidación individual o en mezcla de ATZ, CBZ, DCL y TCS con O_3 y O_3/CAP en agua ultrapura y agua natural (Fig. 2, capítulo IVI), indicó que ATZ es el compuesto con menor velocidad de transformación en ambos sistemas, logrando un valor de transformación $>80\%$ en 30 min de reacción. En cambio CBZ, DCL y TCS son rápidamente transformados, obteniendo un valor $>90\%$ de oxidación en ~ 5 min de reacción.

Estas diferencias en las velocidades son debido a las características químicas de cada compuesto (Tabla 3, capítulo I). Según las constantes de velocidad de ozono (k_{O_3}), las especies químicas TCS, DCL y CBZ son las más lábiles a ser oxidadas con el sistema O_3 debido a que presentan anillos aromáticos activados, doble enlaces y grupos amino. La ATZ, a pesar de reaccionar con O_3 generando la N-desalquilación en las cadenas alifáticas, el anillo heterocíclico le confiere mayor estabilidad ante los medios de oxidación.

Al adicionar CAP a la reacción, la velocidad de transformación de ATZ se ve ligeramente favorecida dada la formación de HO^\bullet . Esto puede observarse de manera más significativa al estar presente la MON. Para los compuestos CBZ, DCL y TCS la adición de CAP no mejora la eficiencia en su degradación, manteniendo un comportamiento similar al tratamiento solo con O_3 .

La transformación de compuestos orgánicos por procesos de oxidación está acompañada por la formación de estructuras químicas intermediarias. Dependiendo de la capacidad del sistema utilizado y a las propiedades químicas del compuesto, es posible generar compuestos oxidados en las últimas etapas de oxidación, previo a su mineralización (CO_2 y H_2O). En este trabajo se pudo cuantificar la formación de compuestos intermediarios ácidos de cadena corta como el ácido oxálico, fumárico, oxámico, maleico y acético (Fig. 4, capítulo IV). Esto permite establecer la capacidad de oxidación que tiene el sistema utilizado y la disposición de transformación del compuesto evaluado.

Una de las características del sistema O_3 , dependiendo del pH, es su dualidad para oxidar los compuestos presentes, la cual puede ser directa o a través de la generación de especies altamente reactivas como los HO^\bullet . La evaluación de cada vía, O_3 o radicales hidroxilo, puede observarse al adicionar un atrapador de radicales como el tert-butanol (TBA) en el transcurso de la reacción.

Los resultados de estos experimentos sugieren que la ATZ es principalmente transformada cuando están presentes especies HO^\bullet , en cambio para la oxidación de los compuestos CBZ, DCL y TCS, la oxidación directa con ozono es la dominante.

Por otro lado, el estudio del sistema O_3/CAP es atractivo debido a las propiedades adsorptivas del carbón, a la oxidación directa del O_3 y a la rápida generación de HO^\bullet al entrar en contacto con la superficie del CAP, lo que le confiere mayores vías para la oxidación y remoción de una especie química. Esta ventaja puede ser observada en el perfil de la carga orgánica total (COT) (figura 5, capítulo IV). En esta figura es posible observar el rápido decaimiento del COT utilizando el sistema O_3/CAP , mejorando la transformación y remoción de los OMPs en los primeros 30 minutos, en comparación a la reacción solo con O_3 .

Las reacciones llevadas a cabo por el O_3 en la superficie del CA, origina que los grupos funcionales ahí presentes sean modificados. En este caso, las características básicas del CAP utilizado (Tabla 2, capítulo IV) disminuyen en el transcurso de la reacción (Figura 3, capítulo IV). Este cambio en sus propiedades iniciales tiene una gran importancia si uno de los objetivos fuese reutilizar el carbón.

Por lo tanto al hablar de la transformación y remoción de los cuatro OMPs estudiados es posible indicar que ambos sistemas son eficientes, pero que el proceso combinado de O_3/PAC permite la oxidación de especies más recalcitrantes como el caso de la ATZ.

4. De acuerdo al cuarto objetivo específico en esta tesis: “Evaluar la toxicidad de los compuestos padres en mezcla y en el transcurso de la reacción con los sistemas de $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3 y O_3/CAP utilizando ensayos de toxicidad con *D. magna*”, se indica lo siguiente:

Se ha descrito en el transcurso de este documento que sistemas de tratamiento como $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, (capítulo III), O_3 y O_3/CAP (capítulo IV), son eficientes en la transformación, oxidación y remoción de atrazina (ATZ), carbamazepina (CBZ), diclofenaco (DCL) y triclosán (TCS).

La degradación parcial o total de cada compuesto químico está relacionada con su transformación en el sistema utilizado, en el que muchas veces el compuesto intermediario es más perjudicial que el original.

Con el fin de evaluar la toxicidad de estas transformaciones se han indicado varios ensayos con diferentes organismos (Rizzo, 2011), en donde estudios de toxicidad utilizando *D. magna* es una de las técnicas más utilizadas en sistemas de O_3 y en procesos de oxidación avanzados.

Autores han indicado que en el tratamiento individual de ATZ, CBZ, DCL y TCS con los sistemas evaluados en este trabajo, es posible generar variados compuestos intermediarios (Coelho, et al., 2009; Andreozzi, et al., 2002; Chen, et al., 2012; Chen, et al., 2009; Choi, et al., 2013; Aguinaco, et al., 2012) en los que, en algunos escasos, incrementa la toxicidad de la solución estudiada.

En el sistema UV/ H_2O_2 (Fig. 6, capítulo III) es posible observar que la mezcla de ATZ, CBZ, DCL y TCS en agua ultrapura, previo a que comience el tratamiento, indica una mortalidad del 100% en los neonatos de *D. magna* expuestos.

Es importante recordar que la toxicidad experimental evaluada para cada compuesto (Tabla 5, capítulo III), solo entrega valores de CL_{50} (24 y 48h) para DCL y TCS de 18,8 y 0,2 mg L^{-1} , respectivamente. Por lo que la toxicidad inicial de la mezcla de los cuatro OMPs modelos, principalmente, podría estar originada por estos dos compuestos, siendo TCS el más tóxico. Para diferenciar esto, se preparó una solución sin TCS (ATZ, CBZ, DCL) en agua ultra pura (Figura 6, capítulo III, color gris). Esto permitió observar que, a pesar que es posible generar una toxicidad inicial de ~5 y ~30% para 24 y 48 h, la solución sin TCS presenta una gran diferencia respecto a la solución con este componente.

En el transcurso de la reacción con el sistema UV/ H_2O_2 , en donde se incorporan 10 mg L^{-1} de H_2O_2 iniciales, en la mezcla con TCS (color verde) se puede observar que a medida que incrementa la dosis de UV, existe una disminución en la toxicidad inicial, producto de la transformación de los OMPs presentes, obteniendo, a 1200 mJ cm^{-2} , ~25 y ~45% de toxicidad final para el ensayo de 24 y 48 h, respectivamente. Si recordamos la figura 5 del capítulo III, la transformación con UV/ H_2O_2 en mezcla para DCL y TCS en agua ultrapura es >90% a dosis de UV de 300 y 600 mJ cm^{-2} , respectivamente. En cambio para CBZ y ATZ, es necesaria una dosis de 900 mJ cm^{-2} para logra una degradación >80%. Comparando estos valores de transformación, y los de toxicidad en la figura 6, capítulo III, podríamos indicar que a 300 mJ cm^{-2} para ATZ y CBZ solo se obtiene ~50% de transformación. En el caso del antiinflamatorio DCL y el antibacteriano TCS, ambos se encuentran altamente oxidado, pero por parte del TCS aún queda un 20% de su concentración inicial, correspondiente a ~0,4 mg L^{-1} . A este valor aun es altamente tóxico para *D. magna*. Es por esto que en 300 mJ cm^{-2} de dosis UV aún se puede observar una mortalidad del 100%.

Posteriormente, a los 900 mJ cm^{-2} , el DCL se encuentra totalmente degradado y para TCS se espera un valor de transformación cercano a 100%. ATZ y CBZ, se encuentran $>80\%$ de transformación. Por lo tanto en este punto de la reacción solo queda un 20% de los compuestos padres de ATZ y CBZ, junto a los productos intermediarios generados por los cuatro OMPs. La toxicidad observada a 900 mJ cm^{-2} disminuyó a valores de $\sim 35\%$ y $\sim 55\%$ para 24 y 48 h, respectivamente. Al llegar a 1200 mJ cm^{-2} de dosis de UV se espera que para ATZ y CBZ los valores de degradación sean cercanos a 100%, por lo tanto predominan solo los productos de transformación, los cuales arrojan una toxicidad de $\sim 25\%$ y $\sim 40\%$ para 24 y 48 h, respectivamente.

A pesar que podríamos decir que a 1200 mJ cm^{-2} principalmente el valor de toxicidad es indicado por productos de transformación, este experimento solo nos permite aseverar que es factible el decaimiento en la toxicidad de los OMPs padres, pero no permiten hacer una adecuada diferencia en cuanto a la toxicidad de los intermediarios tóxicos.

Es por esto que se evaluó la toxicidad de la mezcla de OMPs en agua ultrapura sin TCS (Fig. 6, capítulo III, color gris). Observándose que en el transcurso de la transformación de ATZ, CBZ y DCL existe un leve aumento en la toxicidad, en los valores de dosis de UV de 300 y 900 mJ cm^{-2} , disminuyendo al final del tratamiento con 1200 mJ cm^{-2} . Esto es reflejo de la formación de intermediarios tóxicos provenientes de la mezcla de ATZ, CBZ y DCL. Además se puede indicar que la toxicidad de la mezcla inicial de los cuatro OMPs estaba dominada fuertemente por la toxicidad del TCS (Tabla 5, capítulo III).

En los sistemas de O_3 (azul) y O_3/CAP (gris) (Fig. 6, capítulo IV) fue evaluado la disminución de la toxicidad de la mezcla en agua ultrapura de los cuatro OMPs estudiados.

En términos generales se puede observar que en el transcurso del tiempo de reacción en ambos sistemas la toxicidad disminuye en los ensayos agudos para 24 y 48 h.

Si recordamos la figura 2 del capítulo IV, la oxidación de los OMPs en mezcla con agua ultrapura utilizando los sistemas O_3 y O_3/CAP indican una lenta oxidación por parte de la ATZ, obteniendo $>90\%$ de transformación en 30 minutos. En el caso de CBZ, DCL y TCS, la oxidación fue mucho más rápida logrando una degradación $>90\%$ en ~ 5 minutos.

La Fig. 6, capítulo IV, nos indica que utilizando el proceso de O₃ (azul) la toxicidad comienza a disminuir desde los 5 min logrando un paulatino decaimiento, finalmente, en 60 min de reacción, es posible reducir en ~80 y ~40% para 24 y 48 h, respectivamente. Este decaimiento en la toxicidad, que comienza desde los 5 minutos, se debe a que uno de los principales compuestos tóxicos, el TCS, a los 2,5 minutos disminuyó su valor inicial (~2 mg L⁻¹) a ~0,4 mg L⁻¹, manteniendo su elevada toxicidad (Tabla 1, capítulo IV). Posterior a los 5 minutos solo los productos de oxidación de CBZ, DCL y TCS, más la ATZ, que aún no ha sido completamente degradada, están presentes.

Al adicionar CAP al sistema de O₃ (Fig. 6, capítulo IV, color gris) es posible observar una disminución en la toxicidad desde los 2.5 minutos de reacción. Además la caída en la toxicidad es bastante marcada en comparación al sistema solo de O₃, logrando una marcada diferencia en todo el proceso, siendo más importante dentro de los primeros 15 minutos. Al llegar a los 60 minutos se logra una disminución en la toxicidad del 95% y ~80%, en 24 y 48 h, respectivamente.

En este tipo de sistema, se puede observar que la capacidad de adsorción y oxidación por parte del O₃ y los HO[•] formados permite que la transformación de los OMPs sea muy superior al sistema de O₃ solo. Esto además puede observarse en la rápida caída del carbono orgánico total (COT) en los primeros 15 minutos (Fig. 5, capítulo IV). Además de el poder oxidante del sistema, esta rápida disminución en la toxicidad puede deberse a que el proceso de O₃/CAP adsorbe en mayor medida al compuesto TCS (log Kow= 4,8) y DCL (log Kow= 4,5) valor superior al de los otros dos compuestos (log Kow <2,6). Ambos compuestos, DCL y TCS, son los únicos que podrían presentar toxicidad a los valores de concentración estudiados (~2-3 mg L⁻¹) como compuestos padres.

Finalmente podemos indicar que al utilizar ensayos de toxicidad con la especie cladóceros *D. magna*, permite monitorear los cambios en la toxicidad generados en el transcurso de la transformación de los OMPs modelos estudiados para los sistemas UV/H₂O₂, O₃ y O₃/CAP.

CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES FINALES

Especies químicas como atrazina, cafeína, diclofenaco y triclosán, están omnipresentes en el ecosistema del río Biobío debido a la amplia gama de actividades antrópicas desarrolladas y a las crecientes zonas urbanas y rurales.

Las herramientas actuales para el tratamiento de aguas, sea potable o servidas, no permite una adecuada eliminación de microcontaminantes orgánicos. Por lo que es imperativo investigar la incorporación de sistemas de tratamientos, ya evaluados (p.e., a escala de laboratorio, planta piloto) y puestos en marcha en otros países, con el fin de obtener etapas de remoción diseñadas para este tipo de compuestos.

Entidades internacionales de USA y la Unión Europea están constantemente trabajando en el estudio de contaminantes presentes en el medio natural que puedan ser incluidos en las actuales regulaciones referentes a la normativa de agua para consumo humano, por lo que Chile, en un futuro cercano, se verá en la obligación a tomar medidas al respecto.

Los sistemas de UV/H₂O₂ y O₃/CAP son técnicas de mecanismos complejos que necesitan un adecuado manejo de múltiples parámetros (p.e., pH, presencia de materia orgánica, características químicas del agua, etc), especialmente si es necesario analizar una propuesta para implementar estas tecnologías en los sistemas de tratamientos actuales. Pero es una real alternativa si se busca la oxidación y/o mineralización de especies químicas recalcitrantes.

En todo proceso de tratamiento, es posible encontrar desventajas, especialmente si son generados productos de transformación con características tóxicas, por lo que herramientas de bioensayos en los que se incluyan, por ejemplo *D. magna*, son importantes en un sistema de tratamiento.

Como recomendaciones finales, sería adecuado proponer un monitoreo de OMPs en las aguas continentales superficiales en Chile principalmente aquellas directamente relacionadas a la obtención de agua para la generación de agua potable. Además analizar las aguas de los sistemas de tratamiento con el fin de obtener una información más completa de los tipos de compuestos químicos presentes. Finalmente, visualizando futuras regulaciones que incorporen variados tipos de OMPs para las aguas de consumo humano, es importante que las empresas sanitarias generen un pronto esfuerzo en la comprensión y posibles abatimientos de este tipo de contaminantes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aceró, J., Stemmler, K., & von Gunten, U. (2000). Degradation Kinetics of Atrazine and Its Degradation Products with Ozone and OH Radicals: A Predictive Tool for Drinking Water Treatment. *Environmental Science & Technology*, 34, 591-597.
- Acevedo Opazo, C. A. (1998). *Residualidad de atrazina en el suelo franco arcilloso, cultivado con diferente número de años, sobre germinación y crecimiento de trigo candeal, ballica perenne y trébol rosado*. Tesis para optar al título de Ingeniero Agrónomo, Universidad de Talca.
- Adams, C. D., & Randtke, S. J. (1992). Ozonation Byproducts of Atrazine in Synthetic and Natural Waters. *Environmental Science & Technology*, 26, 2218-227.
- Adams, C., Wang, Y., Loftin, K., & Meyer, M. (2002). Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, 128, 253-260.
- Aguinaco, A., Beltrán, F., García-Araya, J., & Oropesa, A. (2012). Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical diclofenac from water: Influence of variables. *Chemical Engineering Journal*, 189-190, 275-282.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, 51-59.
- Andreozzi, R., Marotta, R., Pinto, G., & Pollio, A. (2002). Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water research*, 36, 2869-2877.
- Andreozzi, R., Raffaele, M., & Nicklas, P. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50, 1319-1330.
- Aranami, K., & Readman, J. (2007). Photolytic degradation of triclosan in freshwater and seawater. *Chemosphere*, 66, 1052-1056.
- Baeza, C., & Knappe, D. (2011). Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV Photolysis and UV/H₂O₂ advanced oxidation processes. *Water Research*, 45, 4531-4543.

- Barata, C., Alañon, P., Gutierrez-Alonso, S., Riva, M.C., Fernández, C., & Tarazona, J. V. (2008). A *Daphnia magna* feeding bioassay as a cost effective and ecological relevant sublethal toxicity test for Environmental Risk Assessment of toxic effluents. *Science of Total Environment*, 405, 78-862.
- Barra, R., Castillo, C., & Machado Torres, J. P. (2007). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the South American Environment. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 191, 1-22.
- Barra, R., Colombo, J., Eguren, G., Gamboa, N., Jardim, W., & Mendoza, G. (2006). Persistent Organic Pollutants (POPs) in Eastern and Western South American Countries. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 185, 1-33.
- Bautista, P., Mohedano, A., Casas, J., Zazo, J., & Rodriguez, J. (2008). Review. An Overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 1323-1338.
- Behera, S., Oh, S.-Y., & Park, H.-S. (2010). Sorption of triclosan onto activated carbon, kaolinite and montmorillonite: Effects of pH, ionic strength, and humic acid. *Journal of Hazardous Materials*, 179, 684-691.
- Beltrán, F., Pocostales, P., Alvarez, P., & Oropesa, A. (2009). Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 768-776.
- Beltrán, F., Rivas, J., Álvarez, P., & Montero-de-Espinosa, R. (2002). Kinetics of Heterogeneous Catalytic Ozone Decomposition in Water on an Activated Carbon. *Ozone Science & Engineering*, 24, 227-237.
- Benotti, M., Trenholm, R., Vanderford, B., Holady, J., Stanford, B., & Snyder, S. (2009). Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water. *Environmental Science & Technology*, 43, 597-603.
- Bergman, A., Heindel, J., Jobling, S., Kidd, K., & Zoeller, T. (2012). *State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals - 2012*. World Health Organization.
- Bester, K. (2003). Triclosan in a sewage treatment process - balances and monitoring data. *Water Research*, 37, 3891-3896.
- Bhargava, H., & Leonard, P. (1996). Triclosan: Applications and safety. *American Journal of Infection Control*, 24, 209-218.

- Bianchi, C., Pirola, C., Ragaini, V., & Selli, E. (2006). Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64, 131-138.
- Birnbaum, L., & Fenton, S. (2003). Cancer and Developmental Exposure to Endocrine Disruptors. *Environmental Health Perspectives*, 111, 389-394.
- Bolton, J. (1999). Terms and Definitions in Ultraviolet Disinfection.
- Bolton, J. (2001). *Ultraviolet Applications Handbook*.
- Bolton, J. (2005). Fundamentals of Ultraviolet Treatment: Terms and Definitions do Matter! *Water Conditioning and Purification*.
- Brausch, J., & Rand, G. (2011). A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere*, 82, 1518-1532.
- Broséus, R., Vincent, S., Aboufadi, K., Daneshvar, A., Sauvé, S., Barbeau, B., Prévost, M. (2009). Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water Research*, 43, 4707-4717.
- Buser, H.-R., Poiger, T., & Müller, M. (1998). Occurrence and Fate of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in surface Waters: Rapid Photodegradation in a Lake. *Environmental Science & Technology*, 3449-3456.
- Calisto, V., M. Domingues, M., Erny, G., & Esteves, V. (2011). Direct photodegradation of carbamazepine followed by micellar electrokinetic chromatography and mass spectrometry. *Water Research*, 45, 1095-1104.
- Camacho-Muñoz, D., Martín, J., Santos, J., Aparicio, I., & Alonso, E. (2010). Occurrence, temporal evolution and risk assessment of pharmaceutically active compounds in Doñana Park (Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 183, 602-608.
- Camel, V., & Bermond, A. (1998). The Use of Ozone and Associated Oxidation Processes in Drinking Water treatment. *Water Research*, 32, 3208-3222.
- Campbell, C., Borglin, S., Green, F., Grayson, A., Wozel, E., & Stringfellow, W. (2006). Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: A review. *Chemosphere*, 65, 1265-1280.

- Campo, J., Masiá, A., Blasco, C., & Picó, Y. (2013). Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four Mediterranean River Basins. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 146-157.
- Canela, M., Jardim, W., Sodr , F., & Grassi, M. (2014). *Cafeína em  guas de abastecimento p blico no Brasil*.
- Canosa, P., Morales, S., Rodríguez, I., Rub , E., Cela, R., & Gómez, M. (2005). Aquatic degradation of triclosan and formation of toxic chlorophenols in presence of low concentrations of free chlorine. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383, 1119-1126.
- Censo. (2002). *Comisión Nacional del XVII Censo de Población y VI de Vivienda, Chile*. Instituto Nacional de Estadística.
- CEPAL. (2009). *La economía del Cambio Climático en Chile. Síntesis*. Comisión Económica para América Latina y el Caribe.
- Chen, C., Yang, S., Guo, Y., Sun, C., Gu, C., & Xu, B. (2009). Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: Products and pathways. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 675-684.
- Chen, F., Ying, G.-G., Kong, L.-X., Wang, L., Zhao, J.-L., Zhou, L.-J., et al. (2011^a). Distribution and accumulation of endocrine-disrupting chemicals and pharmaceuticals in wastewater irrigated soils in Hebei, China. *Environmental Pollution*, 159, 1490-1498.
- Chen, X., Lund Nielsen, J., Furgal, K., Liu, Y., Bishara Lolas, I., & Bester, K. (2011^b). Biodegradation of triclosan and formation of methyl-triclosan in activated sludge under aerobic conditions. *Chemosphere*, 84, 452-456.
- Chen, X., Richard, J., Liu, Y., Dopp, E., Tuerk, J., & Bester, K. (2012). Ozonation products of triclosan in advanced wastewater treatment. *Water Research*, 46, 2247-2256.
- Choi, H.-J., Kim, D., & Lee, T.-J. (2013). Photochemical degradation of atrazine in UV and UV/H₂O₂ process: pathways and toxic effects of products. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 48, 927-934.
- Chowdhury, S., Rodriguez, M., & Sadiq, R. (2011). Disinfection byproducts in Canadian provinces: Associated cancer risks and medical expenses. *Journal of Hazardous Materials*, 187, 574-584.

- Coelho, A., Sans, C., Agüera, A., Gómez, M., Esplugas, S., & Dezotti, M. (2009). Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: Intermediates, biodegradability and toxicity assessment. *Science of the Total Environment*, 407, 3572-3578.
- Collins, J., & Bolton, J. (2016). *Advanced Oxidation Handbook, First Edition*. American Water Works Association.
- Conama. (2007). *Estudio de la variabilidad climática en Chile para el Siglo XXI*. Comisión Nacional del Medio Ambiente.
- Crane, M., Watts, C., & Boucard, T. (2006). Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals. *Science of the Total Environment*, 367, 23-41.
- Cunningham, V., Binks, S., & Olson, M. (2009). Human health risk assessment from the presence of human pharmaceuticals in the aquatic environment. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 53, 39-45.
- Deborde, M., & von Gunten, U. (2008). Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and Mechanisms: A critical review. *Water Research*, 42, 13-51.
- Delpla, I., Jung, A., Baures, E., Clement, M., & Thomas, O. (2009). Impacts of climate change on surface water quality in relation to drinking water production. *Environmental International*, 35, 1225-1233.
- Díaz-Cruz, M., López de Alda, M., & Barceló, D. (2003). Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *Trends in Analytical Chemistry*, 22, 340-351.
- Directive 518. (2004). *Directive 518 of the Brazilian Ministry of Health Relative to the Quality of Waters for Human Use, Brazil*.
- Dodgen, L., Ueda, A., Wu, X., Parker, D., & Gan, J. (2015). Effect of transpiration on plant accumulation and translocation of PPCP/EDCs. *Environmental Pollution*, 198, 144-153.
- Decreto supremo 735. (1969). *Reglamento de los Servicios de Agua Destinados al Consumo Humano, modificado el 30-07-2010 (decreto 76)*.
- Esplugas, S., Bila, D. M., Krause, L. G., & Dezotti, M. (2007). Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 631-642.

- EU. (2000). *Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy.*
- EU. (2005). *Regulation (EC) 396/2005 of the European Parliament and of the Council.*
- EU. (2013). *Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council.*
- Evgenidou, E., Konstantinou, I., & Lambropoulou, D. (2015). Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review. *Science of the total Environment, 505*, 905-926.
- FAO. (2014). *Statistical Yearbook. Latin America and the Caribbean Food and Agriculture.*
- FAO. (2016). *Food and Agriculture Organization of the United Nations, Statistic Division [online].*
- Faria, P., Órfao, J., & Pereira, M. (2008). Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids. *Applied Catalysis B: Environmental, 79*, 237-243.
- Ferrari, B., Mons, R., Vollat, B., Fraysse, B., Paxéus, N., Lo Giudice, R., Antonino, P., Garric, J. (2004). Environmental Risk Assessment of Six Human Pharmaceuticals: Are the Current Environmental Risk Assessment Procedures Sufficient for the Protection of the Aquatic Environment? *Environmental Toxicology and Chemistry, 23*, 1344-1354.
- Ferrari, B., Paxéus, N., Lo Giudice, R., Pollio, A., & Garric, J. (2003). Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. *Ecotoxicology and Environmental Safety, 55*, 359-370.
- Fiss, E., Rule, K., & Vikesland, P. (2007). Formation of chloroform and other chlorinated byproducts by chlorination of triclosan-containing antibacterial products. *Environmental Science & Technology, 41*, 2387-2394.
- Flaherty, C., & Dodson, S. (2005). Effects of pharmaceuticals on *Daphnia* survival, growth, and reproduction. *Chemosphere, 61*, 200-207.
- Gagnon, C., Lajeunesse, A., Cejka, P., Gagné, F., & Hausler, R. (2008). Degradation of Selected Acidic and Neutral Pharmaceutical Products in a Primary-Treated Wastewater by Disinfection Processes. *Ozone: Science and Engineering, 30*, 387-392.

- García-Araya, J., Beltrán, F., & Aguinaco, A. (2010). Diclofenac removal from water by ozone and photolytic TiO₂ catalysed processes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85, 798-804.
- GEO5. (2012). *Perspectivas del Medio Ambiente Mundial*. Global Environment Outlook, United Nations Environment Programme.
- Gibs, J., Stackelberg, P., Furlong, E., Meyer, M., Zaugg, S., & Lee Lippincott, R. (2007). Persistence of pharmaceuticals and other organic compounds in chlorinated drinking water as a function of time. *Science of the Total Environment*, 373, 240-249.
- Glaze, H. (1986). Reaction Products of Ozone: A Review. *Environmental Health Perspectives*, 69, 151-157.
- Glaze, W., Kang, J.-W., & Chapin, D. (1987). The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone Science & Engineering*, 9, 335-352.
- Glynn, H., & Gary W., H. (1999). *Ingeniería Ambiental* (Segunda Edición ed.). Prentice Hall.
- Gopal, K., Tripathy, S., Bersillon, J., & Dubey, S. (2007). Chlorination by products, their Toxicodynamics and removal from Drinking Water. *Journal of Hazardous Materials*, 140, 1-6.
- Gottschalk, C., Libra, J., & Saupe, A. (2000). *Ozonation of Water and Waste Water*. WILEY-VCH.
- Gu, L., Zhang, X., & Lei, L. (2008). Degradation of Aqueous p-Nitrophenol by Ozonation Integrated with Activated Carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 6809-6815.
- Guzman-Perez, C., Soltan, J., & Robertson, J. (2011). Kinetics of catalytic ozonation of atrazine in the presence of activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 79, 8-14.
- Heberer, T., Reddersen, K., & Mechlinski, A. (2002). From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceuticals residues in the aquatic environment in urban areas. *Water Science and Technology*, 46, 81-88.
- Hernández García, M. T. (2010). Study of microbial communities in simazine treated agricultural soils and their biotechnological potential. Tesis para optar al grado académico de Doctor en Ciencias en Recursos Naturales.

- Hernández-Leal, L., Temmink, H., Zeeman, G., & Buisman, C. (2011). Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon. *Water Research*, 45, 2887-2896.
- Hernando, M., Mezcuca, M., Fernández-Alba, A., & Barceló, D. (2006). Environmental risk assessment of pharmaceutical residue in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 69, 334-342.
- Herrmann, J., Duchamp, C., Karkmaz, M., Hoai, B. T., Lachheb, H., Puzenat, E., Guillard, C. (2007). Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 624-629.
- Hoigné, J., & Bader, H. (1983). Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-i non-dissociating organic compounds. *Water Research*, 17, 173-183.
- Huber, M. M. (2004). Elimination of Pharmaceuticals during Oxidative Treatment of Drinking Water and Wastewater: Application of Ozone and Chlorine Dioxide.
- Huber, M., Canonica, S., Park, G.-Y., & von Gunten, U. (2003). Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology*(37), 1016-1024.
- Huber, M., Korhonen, S., Ternes, T., & von Gunten, U. (2005). Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide. *Water Research*, 39, 3607-3617.
- Ikehata, K., Naghashkar, N. J., & El-Din, M. G. (2006). Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Science and Engineering*, 28, 353-414.
- Imamura, S., Umena, H., Kawabat, N., & Teramoto, M. (1982). Ozonation of Organic Compounds in Alkaline Aqueous Media. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 60, 853-858.
- INE. (2007). *Censo Agropecuario y Forestal 2007*. Instituto Nacional de Estadística.
- INE. (2012). *XVIII Censo de Población y VII de Vivienda, Chile*. Instituto Nacional de Estadística.
- ISP. (2016). *ISP advierte sobre el efectos adversos de los 20 medicamentos más vendidos en Chile*. Instituto de Salud Pública (ISP) de Chile.
- Jablonowski, N., Schäffer, A., & Burauel, P. (2011). Still present after all these years: persistence plus potential toxicity raise questions about the use of atrazine. *Environmental Science and Pollution Research*, 18, 328-331.

- Jiang, H., & Adams, C. (2006). Treatability of chloro-s-triazines by conventional drinking water treatment technologies. *Water Research*, 40, 1657-1667.
- Kaptijn, J. (1997). The ecoclear process. Results from full-scale installations. *Ozone: Science & Engineering*, 19, 297-305.
- Karnjanapiboonwong, A., Chase, D., Cañas, J., Jackson, W., Maul, J., Morse, A., et al. (2011). Uptake of 17 α -ethynylestradiol and triclosan in pinto bean, *Phaseolus vulgaris*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74, 1336-1342.
- Kasprzyk-Hordern, B., Ziólek, M., & Nawrocki, J. (2003). Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46, 639-669.
- Kim, I., & Tanaka, H. (2009). Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment. *Environment International*, 35, 793-802.
- Kim, I., Yamashita, N., & Tanaka, H. (2009^a). Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1134-1140.
- Kim, I., Yamashita, N., & Tanaka, H. (2009^b). Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H₂O₂. *Chemosphere*, 77, 518-525.
- Kim, S., Cho, J., Kim, I., Vanderford, B., & Snyder, S. (2007). Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research*, 41, 1013-1021.
- Kleywegt, S., Pileggi, V., Yang, P., Hao, C., Zhao, X., Rocks, C., et al. (2011). Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada - Occurrence and treatment efficiency. *Science of The Total Environment*, 409, 1481-1488.
- Kolpin, D., Furlong, E., Meyer, M., Thurman, E., Zaugg, S., Barber, L., Buxton, H. (2002). Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, 36, 1202-1211.
- Kosjek, T., Andersen, H., Kompare, B., Ledin, A., & Heath, E. (2009). Fate of Carbamazepine during Water Treatment. *Environmental Science & Technology*, 43, 6256-6261.

- Kruithof, J., Kamp, P., & Martijn, B. (2007). UV/H₂O₂ Treatment: A Practical Solution for Organic Contaminant control and Primary Disinfection. *Ozone: Science and Engineering*, 29, 273-280.
- Kümmerer, K. (2009). The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management*, 90.
- Larsen, T., Lienert, J., Joss, A., & Siegrist, H. (2004). How to avoid pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Biotechnology*, 113, 295-304.
- Latch, D., Packer, J., Stender, B., VanOverbeke, J., Arnold, W., & McNeill, K. (2005). Aqueous photochemistry of triclosan: Formation of 2,4-dichlorophenol, 2,8-dichlorodibenzo-p-dioxin, and oligomerization products. 24, 517-525.
- Lee, Y., & von Gunten, U. (2010). Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrateVI, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical). *Water Research*, 44, 555-566.
- Legrini, O., Oliveros, E., & Braun, A. (1993). Photochemical Processes for Water Treatment. *Chemical Reviews*, 93, 671-698.
- Lekkerkerker-Teunissen, K., Benotti, M., Snyder, S., & van Dijk, H. (2012). Transformation of atrazine, carbamazepine, diclofenac and sulfamethoxazole by low and medium pressure UV and UV/H₂O₂ treatment. *Separation and Purification Technology*, 96, 33-43.
- Lindström, A., Buerge, I., Poiger, T., Bergqvist, P.-A., Müller, M., & Buser, H.-R. (2002). Occurrence and Environmental Behavior of the Bactericide Triclosan and Its Methyl Derivative in Surface Waters and in Wastewater. *Environmental Science & Technology*, 36, 2322-2329.
- Logemann, F., & Anne, J. (1997). Water treatment with a fixed bed catalytic ozonation process. *Water Science and Technology*, 35, 353-360.
- Lopez-Avila, V., & Hites, R. (1980). Organic Compounds in an Industrial Wastewater. Their Transport into Sediments. *Environmental Science and Technology*, 14, 1382-1390.

- López-Roldán, P., López de Alda, M., & Barceló, D. (2004). Simultaneous determination of selected endocrine disrupters (pesticides, phenol and phthalates) in water by in-field solid-phase extraction (SPE) using the prototype PROFEXS followed by on-line SPE (PROSPEKT) and analysis by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation-mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378, 599-609.
- Loyola-Sepulveda, R., Mudge, S., & Bravo-Linares, C. (2013). Seasonal Variation of Disinfection By-products in drinking Water in Central Chile. *Water Quality, Exposure and Health*, 5, 1-9.
- Lozano, N., Rice, C., Ramirez, M., & Torrents, A. (2010). Fate of triclosan in agricultural soils after biosolid applications. *Chemosphere*, 78, 760-766.
- Machado, K., Grassi, M., Vidal, C., Pescara, I., Jardim, W., Fernandes, A., Sodr e, F., Almeida, F., Santana, J., Canela M., Nunes, C., Bichinho, K., Severo, F. (2016). A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. *Science of the Total Environment*, 572, 138-146.
- Mack, J., & Bolton, J. (1999). Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 128, 1-13.
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L., Abegglen, C., Thonney, D., Ch evre, N., Sch arer, M., Barry, D. (2013). Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Science of the Total Environment*, 461-462, 480-498.
- Martín, J., Camacho-Muñoz, D., Santos, J., Aparicio, I., & Alonso, E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: Removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal. *Journal of Hazardous Materials*, 239-240, 40-47.
- McAvoy, D., Schatowitz, B., Jacob, M., Hauk, A., & Eckhoff, W. (2002). Measurement of Triclosan in Wastewater Treatment Systems. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21, 1323-1329.
- Meinel, F., Ruhl, A., Sperlich, A., & Zietzschmann, F. (2015). Pilot-Scale Investigation of Micropollutant Removal with Granular and Powdered Activated Carbon. *Water, Air & Soil Pollution*, 226, 1-10.

- Meredith-Williams, M., Carter, L., Fussel, R., Raffaelli, D., Ashauer, R., & Boxal, A. (2012). Uptake and depuration of pharmaceuticals in aquatic invertebrates. *Environmental Pollution*, 165, 250-258.
- Merényi, G., Lind, J., Naumov, S., & von Sonntag, C. (2010). Reaction of Ozone with Hydrogen Peroxide (Peroxone Process): A Revision of Current Mechanistic Concepts Based on Thermokinetic and Quantum-Chemical Considerations. *Environmental Science & Technology*, 44, 3505-3507.
- Mezcua, M., Gómez, M., Ferrer, I., Aguera, A., Henando, M., & Fernández-Alba, A. (2004). Evidence of 2,7/2,8-dibenzodichloro-p-dioxin as a photodegradation product of triclosan in water and wastewater samples. *Analytica Chimica Acta*, 524, 241-247.
- Miao, X.-s., Yang, J.-J., & Metcalfe, C. (2005). Carbamazepine and Its Metabolites in Wastewater and in Biosolids in a Municipal Wastewater Treatment Plant. *Environmental Science & Technology*, 39, 7469-7475.
- Michael, I., Achilleos, A., Lambropoulou, D., Osorio Torrens, V., Pérez, S., Petrovic, M., Barceló, D., Fatta-Kassinos, D. (2014). Proposed transformation pathway and evolution profile of diclofenac and ibuprofen transformation products during (sono) photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1015-1027.
- Miller, G. (2006). Integrated concepts in water reuse: managing global water needs. *Desalination*, 187, 65-75.
- MINSAL. (2010). *Uso Racional de Medicamentos: Una Tarea de Todos*. Ministerio de Salud.
- MMA. (2015). *Segundo Reporte del Estado del Medio Ambiente*. Ministerio del Medio Ambiente.
- Mompelat, S., Le Bot, B., & Thomas, O. (2009). Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environmental International*, 35, 803-814.
- Montagner, C., Jardim, W., Von der Ohe, P., & Umbuzeiro, G. (2014^a). Occurrence and potential risk of triclosan in freshwaters of Sao Paulo, Brazil-the need for regulatory actions. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 1850-1858.
- Montagner, C., Vidal, C., Acayaba, R., Jardim, W., Jardim, I., & Umbuzeiro, G. (2014^b). Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of Sao Paulo (Brazil) . *Analytical Methods*, 6, 6668-6677.

- Mudhoo, A., & Garg, V. (2011). Sorption, Transport and Transformation of Atrazine in Soils, Minerals and Composts: A Review. *Pedosphere*, 21, 11-25.
- Murray, K., Thomas, S., & Bodour, A. (2010). Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environmental Pollution*, 158.
- Nakada, N., Shinohara, H., Murata, A., Kentaro, K., Managaki, S., Sato, N., Takada, H. (2007). Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Research*, 41, 4373-4382.
- Norma chilena 409/1. (2005). *Norma de Calidad del Agua Potable*.
- Oaks, J., Gilbert, M., Virani, M., Watson, R., Meteyer, C., Rideout, B., Shivaprasad, H., Ahmed, S., Iqbal Chaudhry, M., Arshad, M., Mahmood, S., Ali, A., Khan, A. (2004). Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*, 630-633.
- Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatment for wastewater decontamination-A review. *Science of the Total Environment*, 409, 4141-4166.
- Palma, G., Sánchez, A., Olave, Y., Encina, F., Palma, R., & Barra, R. (2004). Pesticides levels in surface waters in an agricultural-forestry basin in Southern Chile. *Chemosphere*, 57, 763-770.
- Palma, P., Palma, V., Fernandes, R., Soares, A., & Barbosa, I. (2008). Acute Toxicity of Atrazine, Endosulfan Sulphate and Chlorpyrifos to *Vibrio fischeri*, *Thamnocephalus platyurus* and *Daphnia magna*, Relative to Their Concentrations in Surface Waters from the Alentejo Region of Portugal. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 81, 485-489.
- Palominos, R., Mondaca, M., Giraldo, A., Peñuela, G., Pérez-Moya, M., & Mansilla, H. (2009). Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO₂ and ZnO suspensions. *Catalysis Today*, 144, 100-105.
- Paranychianakis, N., Salgot, M., Snyder, S., & Angelakis, A. (2015). Water Reuse in EU States: Necessity for Uniform Criteria to Mitigate Human and Environmental Risks. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45, 1409-1468.

- Parra, O., Valdovinos, C., Habit, E., & Figueroa, R. (2009). Long term study of the Biobío river: a complex multiuse fluvial system in Chile. *Proceeding 7th International Symposium on Ecohydraulics, Concepción.*, (p. 23).
- Parsons, S., & Jefferson, B. (2006). *Introduction to Potable Water Treatment Processes*. Blackwell Publishing Ltd.
- Pereira, V., Weinberg, H., Linden, K., & Singer, P. (2007). UV Degradation Kinetics and Modeling of Pharmaceutical Compounds in Laboratory Grade and Surface Water via Direct and Indirect Photolysis at 254 nm. *Environmental Science & Technology*, 41, 1682-1688.
- Pérez-Estrada, L., Malato, S., Gernjak, W., Agüera, A., Thurman, E., Ferrer, I., Fernandez-Alba, A. (2005). Photo-Fenton Degradation of Diclofenac: Identification of Main Intermediates and Degradation Pathway. *Environmental Science & Technology*, 39.
- Petrovic, M., Gonzalez, S., & Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends in Analytical Chemistry*, 22, 685-696.
- PMBB. (1994-2004). *Programa de Monitoreo de la Calidad del Agua del Sistema Río Biobío*.
- Ramalho, R. (1996). *Tratamiento de Aguas Residuales*. Editorial Reverté, S.A.
- Reith, D., Togola, A., Brissaud, A., Seidel, F., Budzinski, J.-L., & Elbaz-Poulichet, F. (2006). Consequences of treated water recycling as regards pharmaceuticals and drugs in surface and ground water of a medium sized mediterranean catchment. *Environmental Science & Technology*, 40, 5282-5288.
- Reyes Coronata, A. J. (2006). *Evaluación de la mezcla de herbicidas glifosato, atrazina y acetocloro sobre el control de malezas en un cultivo de maiz forrajero (Zea mays L.) establecido con cero labranza*. Tesis para optar al grado de Licenciado en Agronomía, Universidad Austral de Chile.
- Ribaudo, M., & Bouzaher, A. (1994). *Atrazine: Environmental Characteristics and Economics of Management*. United States Department of Agriculture.
- Ribeiro, A., Nunes, O., Pereira, M., & Silva, A. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, 75, 33-51.
- Richardson, S., & Ternes, T. (2014). Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Analytical Chemistry*, 86, 2813-2848.

- Rizzo, L. (2011). Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research*, 45, 4311-4340.
- Rossner Campos, A. A. (1999). *Adsorción de Pirocatecol y Ácido Maleico en Carbón Activado, para Sistemas con Múltiples Solutos*. Informe de Memoria de Título para optar al Título de Ingeniero Civil Químico
- Rossner, A., Snyder, S., & Knappe, D. (2009). Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water Research*, 43, 3787-3796.
- Rozas, O., Contreras, D., Mondaca, M., Pérez-Moya, M., & Mansilla, H. (2010). Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 1025-1030.
- Rozas, O., Vidal, C., Baeza, C., Jardim, W., Rossner, A., & Mansilla, H. (2016). Organic micropollutants (OMPs) in natural waters: Oxidation by UV/H₂O₂ treatment and toxicity assessment. *Water Research*, 98, 109-118.
- Rule, K., Ebbett, V., & Vikesland, P. (2005). Formation of Chloroform and Chlorinated Organics by Free-Chlorine-Mediated Oxidation of Triclosan. *Environmental Science & Technology*, 39, 3176-3185.
- Saavedra M., M. (2015). *Evaluación de los efectos de efluentes de plantas tratamiento de aguas sobre Oncorhynchus mykiss mediante el uso de experimentos de laboratorio y terreno en la cuenca del río Biobío*. Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Ambientales mención Sistemas Acuáticos Continentales.
- SAG. (2001). *Declaración de Ventas de Plaguicidas de Uso Agrícola*. Servicio Agrícola y Ganadero.
- SAG. (2012). *Informe de venta de plaguicidas de uso agrícola en Chile*. Servicio Agrícola y Ganadero.
- SAG. (2014). *Lista de plaguicidas con autorización vigente*. Servicio Agrícola y Ganadero.
- Salazar, C., Contreras, N., Mansilla, H., Yañez, J., & Salazar, R. (2016). Electrochemical degradation of the antihypertensive losartan in aqueous medium by electro-oxidation with boron-doped diamond electrode. *Journal of Hazardous Materials*.
- Sanches, S., Barreto Crespo, M., & Pereira, V. (2010). Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes. *Water Research*, 44, 1809-1818.

- Sánchez-Polo, M., von Gunten, U., & Rivera-Utrilla, J. (2005). Efficiency of activated carbon to transform ozone into $\cdot\text{OH}$ radicals: Influence of operational parameters. *Water Research*, 39, 3189-3198.
- Sanchez-Prado, L., Llompart, M., Lores, M., García-Jares, C., Bayona, J., & Cela, R. (2006). Monitoring the photochemical degradation of triclosan in wastewater by UV light and sunlight using solid-phase microextraction. *Chemosphere*, 65, 1338-1347.
- Sandborgh-Englund, G., Adolfsson-Erici, M., Odham, G., & Ekstrand, J. (2006). Pharmacokinetics of Triclosan Following Oral Ingestion in Humans. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 69, 1861-1873.
- Sander, R. (2014). Compilation of Henry's law constants, version 3.99. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 29615-30521.
- Sass, J., & Colangelo, A. (2006). European Union bans Atrazine, While the United States Negotiates Continued Use. *International Journal of Occupational and Environmental Health*, 12, 260-267.
- Sathishkumar, P., Mangalaraja, R., Rozas, O., Vergara, C., Mansilla, H., Gracia-Pinilla, M., Anandan, S. (2016). Sonophotocatalytic mineralization of Norflurazon in aqueous environment. *Chemosphere*, 146, 216-225.
- Sawyer, C., McCarty, P., & Parkin, G. (2003). *Chemistry for Environmental Engineering and Science* (Fifth Edition ed.). McGraw-Hill.
- Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., Wintermayr, H., & Negele, R. (2004). Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology*, 68, 141-150.
- Seeger, B. (2007). Constantes de reacciones en solución acuosa, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Edición 2007.
- Sein, M. M., Zedda, M., Tuerk, J., Schmidt, T., Golloch, A., & Von Sonntag, C. (2008). Oxidation of Diclofenac with Ozone in Aqueous solution. *Environmental Science & Technology*, 42, 6656-6662.
- Shaner, D. L., & Henry, W. B. (2007). Field History and Dissipation of Atrazine and Metolachlor in Colorado. *Journal of Environmental Quality*, 36, 128-134.
- Shenker, M., Harush, D., Ben-Ari, J., & Chefetz, B. (2011). Uptake of carbamazepine by cucumber plants - A case study related to irrigation with reclaimed wastewater. *Chemosphere*, 82, 905-910.

- Simazaki, D., Kubota, R., Suzuki, T., Akiba, M., Nishimura, T., & Kunikane, S. (2015). Occurrence of selected pharmaceuticals at drinking water purification plants in Japan and implications for human health. *Water Research*, 76, 187-200.
- Sing Tan, E., Ho, Y., Zakaria, M. P., Latif, P. A., & Saari, N. (2015). Simultaneous extraction and determination of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in river water and sewage by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 95, 816-832.
- SISS. (2015). *Informe de Coberturas Sanitarias*. Superintendencia de Servicios Sanitarios.
- Snyder, S., Adham, S., Redding, A., Cannon, f., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E., Yoon, Y. (2007^a). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202, 156-181.
- Snyder, S., Vanderford, B., Drewes, J., Dickenson, E., Snyder, E., Bruce, G., Pleus, R. (2008). *State of Knowledge of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Drinking Water*. Awwa Research Foundation.
- Snyder, S., Wert, E., Lei, H., Westerhoff, P., & Yoon, Y. (2007^b). Removal of EDCs and Pharmaceuticals in Drinking and Reuse treatment Processes. *AWWA Research Foundation*.
- Snyder, S., Wert, E., Rexing, D., Zegers, R., & Drury, D. (2006). Ozone Oxidation of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Surface Water and Wastewater. *Ozone: Science and Engineering*, 28, 445-460.
- Spongberg, A., Witter, J., Acuña, J., Vargas, J., Murillo, M., Umaña, G., Gómez, E., Perez, G. (2011). Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters. *Water Research*, 45, 6709-6717.
- Stackelberg, P., Furlong, E., Meyer, M., Zaugg, S., Henderson, A., & Reissman, D. (2004). Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Science of the Total Environment*, 329, 99-113.
- Stackelberg, P., Gibs, J., Furlong, E., Meyer, M., Zaugg, S., & Lippincott, R. (2007). Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science of the Total Environment*, 377, 255-272.

- Staehelin, J., & Hoigné, J. (1982). Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide. *Environmental Science & Technology*, 16, 676-681.
- Stamatis, N., & Konstantinou, I. (2013). Occurrence and removal of emerging pharmaceutical, personal care compounds and caffeine tracer in municipal sewage treatment plant in Western Greece. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 48, 800-813.
- Stülten, D., Zühlke, S., Lamshöft, M., & Spiteller, M. (2008). Occurrence of diclofenac and selected metabolites in sewage effluents. *Science of the Total Environment*, 310-316.
- Stumpf, M., Ternes, T., Wilken, R.-D., Rodrigues, S., & Baumann, W. (1999). Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *The Science of the Total Environment*, 225, 135-141.
- Suarez, S., Dodd, M., Omil, F., & von Gunten, U. (2007). Kinetics of triclosan oxidation by aqueous ozone and consequent loss of antibacterial activity: Relevance to municipal wastewater ozonation. *Water Research*, 41, 2481-2490.
- Super Intendencia de Servicios Sanitarios (SISS) (2014). *Informe de Gestión del Sector Sanitario*. Gobierno de Chile
- Tang, W. (2004). *Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes*. Editorial CRC PRESS.
- Tatarazako, N., Ishibashi, H., Teshima, K., Kishi, K., & Arizono, K. (2004). Effects of Triclosan on Various Aquatic Organisms. *Environmental Sciences*, 11, 133-140.
- Teitelbaum, S., Belpoggi, F., & Reinlib, L. (2015). Advancing research on endocrine disrupting chemicals in breast cancer: Expert panel recommendations. *Reproductive Toxicology*, 54, 141-147.
- Ternes. (2004). *Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse*.
- Ternes, T., Janex-Habibi, M.-L., Knacker, T., Kreuzinger, N., & Siegrist, H. (2004). Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse. *Project Acronym POSEIDON*.

- Ternes, T., Meisenheimer, M., Mcdowell, D., Sacher, F., Brauch, H.-J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U., Zulei-Seibert, N. (2002). Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. *Environmental Science & Technology*, 36, 3855-3863.
- Touraud, E., Roig, B., Sumpter, J., & Coetsier, C. (2011). Drug residues and endocrine disruptors in drinking water: Risk for humans? *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214, 437-441.
- Trenholm, R., Vanderford, B., & Snyder, S. (2009). On-line solid phase extraction LC-MS/MS analysis of pharmaceutical indicators in water: A green alternative to conventional methods. *Talanta*, 79, 1425-1432.
- UNEP. (2008). *Vital Water Graphics*. United Nations Environment Programme.
- USEPA. (1994). *Pesticides Industry Sales And Usage*. United States Environmental Protection Agency.
- USEPA. (1999)^a. *Wastewater Technology Fact Sheet Ozone Disinfection*. United States Environmental Protection Agency.
- USEPA. (1999)^b. *Wastewater Technology Fact Sheet: Ultraviolet Disinfection*. United states Environmental Protection Agency.
- USEPA. (2006). *Ultraviolet Disinfection Guidance Manual for the Final Long Term 2 Enhanced Surface Water Treatment Rule*. United states Environmental Protection Agency.
- USEPA. (2011). *Pesticides Industry Sales and Usage, 2006 and 2007 Market Estimates*. United States Environmental Protection Agency.
- USEPA. (2015^a). *Contaminants of Emerging Concern including Pharmaceuticals and Personal Care Products*. United States Environmental Protection Agency.
- USEPA. (2015^b). *Drinking Water Contaminant Candidate List 4*. United States Environmental Protection Agency.
- Valdés, H., & Zaror, C. (2006). Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach. *Chemosphere*, 65, 1131-1136.
- Valdovino, C., & Parra, O. (2006). La cuenca del río Biobío. Historia natural de un ecosistema de uso múltiple. *Publicaciones Centro EULA*.

- Vanderford, B., & Snyder, S. (2006). Analysis of Pharmaceuticals in Water by Isotope Dilution Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 40, 7312-7320.
- Vieno, N., Harkki, H., Tuhkanen, T., & Kronberg, L. (2007). Occurrence of Pharmaceuticals in River Water and Their Elimination in a Pilot-Scale Drinking Water Treatment Plant. *Environmental Science & Technology*, 41, 5077-5084.
- Vieno, N., Tuhkanen, T., & Kronberg, L. (2006). Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: effect of chemical coagulation. *Environmental Technology*, 27, 183-192.
- Vione, D., Falletti, G., Maurino, V., Minero, C., Pelizzetti, E., Malandrino, M., et al. (2006). Sources and Sinks of Hydroxyl Radicals Upon Irradiation of Natural Water Samples. *Environmental Science & Technology*, 40, 3775-3781.
- Vogna, D., Marotta, R., Naplitano, A., Andreozzi, R., & d'Ischia, M. (2004). Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone. *Water Research*, 38, 414-422.
- von Gunten, U. (2003). Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 37, 1443-1467.
- Wade Miller, G. (2006). Integrated concepts in water reuse: managing global water needs. *Desalination*, 187, 65-75.
- Wang, X.-K., Jiang, X.-J., Wang, Y.-N., Sun, J., Wang, C., & Shen, T.-T. (2014). Occurrence, distribution, and multi-phase partitioning of triclocarban and triclosan in an urban river receiving wastewater treatment plants effluent in China. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 7065-7074.
- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., & Wert, E. (2005). Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. *Environmental Science & Technology*, 39, 6649-6663.
- WHO. (2011^a). *Atrazine and its metabolites in drinking water*. World Health Organization.
- WHO. (2011^b). *Pharmaceuticals in Drinking Water*. World Health Organization.
- Wols, B., & Hofman-Caris, C. (2012). Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water Research*, 46, 2815-2827.

- Wu, C., Spongberg, A., Witter, J., & Maruthi Sridhar, B. (2012). Transfer of wastewater associated pharmaceuticals and personal care products to crop plants from biosolids treated soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *85*, 104-109.
- Wu, J.-L., Lam, N., Martens, D., Kettrup, A., & Cai, Z. (2007). Triclosan determination in water related to wastewater treatment. *Talanta*, *72*, 1650-1654.
- Xu, J., Wu, L., & Chang, A. (2009). Degradation and adsorption of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in agricultural soil. *Chemosphere*, 1299-1305.
- Yao, C., & Haag, W. (1991). Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants. *Water Research*, *25*, 761-773.
- Yao, Y., Galarneau, E., Blanchard, P., Alexandrou, N., Brice, K., & Li, Y.-F. (2007). Atmospheric Atrazine at Canadian IADN Sites. *Environmental Science & Technology*, *41*, 7639-7644.
- Ying, G.-G., Yu, X.-Y., & Kookana, R. (2007). Biological degradation of triclocarban and triclosan in a soil under aerobic and anaerobic conditions and comparison with environmental fate modelling. *Environmental Pollution*, *150*, 300-305.
- Zhang, D., Gersberg, R., Jern Ng, W., & Keat Tan, S. (2014). Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: A review. *Environmental Pollution*, *184*, 620-639.
- Zhang, Y., & Geiben, S.-U. (2010). Prediction of carbamazepine in sewage treatment plant effluents and its implications for control strategies of pharmaceutical aquatic contamination. *Chemosphere*, *80*, 1345-1352.
- Zhang, Y., Geiben, S.-U., & Gal, C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, *73*, 1151-1161.
- Zhao, J.-L., Ying, G.-G., Liu, Y.-S., Chen, F., Yang, J.-F., & Wang, L. (2010). Occurrence and risks of triclosan and triclocarban in the Pearl River system, South China: From source to the receiving environment. *Journal of Hazardous Materials*, *179*, 215-222.
- Ziylan, A., & Ince, N. (2011). The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. *Journal of Hazardous Materials*, *187*, 24-36.