

ELIMINACIÓN DE FÁRMACOS MEDIANTE HUMEDALES BIOELECTROQUÍMICOS METLAND®

1. INTRODUCCIÓN A LOS CONTAMINANTES EMERGENTES

1.1. Relevancia de los contaminantes emergentes

1.1.1> Generalidades

Muchas de las comodidades de la vida moderna dependen del conocimiento de la química para sintetizar nuevos compuestos, ofreciendo nuevos materiales, cosméticos, formas de producción y conservación de alimentos y medicamentos. Gracias a esto, el nivel de vida y la longevidad experimentaron un aumento sin precedentes a lo largo del siglo XX en muchas partes del mundo, permitiendo un aumento de la población y creando nuestro mundo actual.

Lamentablemente, el destino de estos compuestos tras su uso no fue una consideración habitual en su diseño. Propiedades como resistencia al ataque bacteriano, larga duración o alta potencia terapéutica, deseables en un producto de consumo, pasan a ser serios inconvenientes en un residuo, haciendo de él un contaminante en potencia [12]. La mayoría de las normas medioambientales vigentes son consecuencia de los efectos imprevistos de productos

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN A LOS CONTAMINANTES EMERGENTES

- 1.1 Relevancia de los contaminantes emergentes
- 1.2 Eliminación de CE
- 1.3 Potencial de las TEM para tratamiento de EC

2. ESTUDIOS REALIZADOS

- 2.1 Sistemas estudiados
- 2.2 Aguas de trabajo
- 2.3 Gestión de flujos

3. RESULTADOS OBTENIDOS

- 3.1 Depuración básica
- 3.2 Eliminación de emergentes
- 3.3 Ecotoxicidad

4. CONCLUSIONES

5. REFERENCIAS

AUTORES

Álvaro Pun García¹

Karina Boltes Espinola^{1,2}

Abraham Esteve-Núñez^{1,2}

¹Grupo Bioe. Ingeniería Química.
UNIVERSIDAD DE ALCALÁ, ALCALÁ
DE HENARES, MADRID (ESPAÑA).

²Instituto IMDEA Agua.
ALCALÁ DE HENARES, MADRID
(ESPAÑA).

diseñados para nuestro beneficio, por lo general al pasar al medioambiente tras su vida útil (DDT, CFCs, plásticos) o por residuos generados por su uso (CO₂, combustibles con plomo). Inicialmente considerados inocuos, su acumulación tanto en la naturaleza como en los seres vivos demostró ser un problema grave, dando lugar entre otras a la lista de compuestos orgánicos persistentes aprobada en la convención de Estocolmo (UN 2004). Como consecuencia, en la UE se estableció en el Consejo Europeo de Niza (diciembre 2000) el principio de precaución en materia medioambiental, con el que se pretende adelantarse a nuevos problemas.

El avance de en técnicas de análisis (cromatografía, espectroscopía de masas, ensayos inmunológicos) del siglo XXI ha puesto de manifiesto que nuestra huella en el medioambiente es mayor de lo que se pensaba anteriormente, ya que nos ha permitido detectar trazas de compuestos ligados a actividades humanas hasta en los lugares más recónditos del planeta [8]. La relativa novedad de estas técnicas hace que el efecto de estos compuestos aún sea desconocido, ya que frecuentemente no se disponen de suficientes datos para ligarlos a efectos perjudiciales, o determinar cuál de entre los compuestos detectados resulta ser el/los responsable/s. Esto da lugar a la denominación de contaminantes emergentes (CE): compuestos detectables por nuestras técnicas de análisis, que por su naturaleza o propiedades se sospecha puedan tener efectos medioambientales adversos, y por lo tanto conviene sean monitorizados. Estos CE no tienen límites de vertido, ya que al no tener efectos adversos confirmados no hay forma de establecer concentraciones seguras [9].

1.1.2> Fármacos

Entre estos compuestos producidos por la industria farmacéutica cabe destacar los medicamentos y productos de cuidado personal (PCPs), ya que por su propia función se diseñan para interferir en funciones biológicas, como bloquear funciones vitales en bacterias patógenas, regular niveles de colesterol en sangre, protección frente a UV, o eliminar la grasa del cuero ca-

belludo. Al liberarse al medio esto supone un riesgo medioambiental al actuar en condiciones y sobre organismos para los que no estaban inicialmente pensados [5].

La complejidad de los organismos vivos y su interacción con el entorno dificulta el estudio de los efectos de los CE sobre ellos. Son particularmente preocupantes los disruptores endocrinos, sustancias que interfieren con la regulación hormonal de animales y plantas, ya que al actuar sobre procesos de control de sistemas no requieren grandes dosis para tener efectos importantes [11]. Aunque muchos de estos compuestos son degradables, la constancia de su uso hace que se encuentren en los cauces alimentados por aguas residuales de forma sostenida, dando lugar a regiones donde su presencia es una constante.

1.1.3> Ecotoxicidad

La diversidad de los CE hace muy difícil su seguimiento en conjunto, ya que la mayoría de los métodos analíticos dependen de las propiedades físico-químicas de los compuestos a estudiar. La bibliografía existente es buena prueba de ello, con la mayoría de estudios siguiendo un solo compuesto o un grupo de una misma familia química [21,9]. Además su degradación da lugar a metabolitos, frecuentemente siguiendo rutas no descritas, que no siempre son detectables con los mismos análisis que los compuestos de partida, dificultando su seguimiento. Estos metabolitos pueden seguir suponiendo un riesgo al mantener propiedades farmacológicas del compuesto original.

Estas dificultades de seguimiento de los CE y sus potenciales efectos tóxicos se pueden sortear empleando una prueba no específica: la ecotoxicidad. En esta prueba se expone a un organismo representativo del ecosistema acuático de interés, que sabemos es muy susceptible a variaciones medioambientales, a la muestra a estudiar y comparamos su comportamiento con el observado en condiciones no tóxicas. A la diferencia entre ambos se le denomina ecotoxicidad y se

cuantifica en términos de inhibición de alguna señal biológica en respuesta a la presencia de contaminantes en la muestra. La ecotoxicidad actúa como parámetro global para evidenciar el efecto negativo de un efluente sobre el medioambiente. Su generalidad permite el estudio de combinaciones de CE cuya interacción se hace difícil de predecir, y permite comprobar si la desaparición de un compuesto supone realmente la desaparición del riesgo asociado o simplemente su transformación a un metabolito no identificado que mantiene sus efectos medioambientales. Debido a la diversidad de los organismos vivos y sus diferentes vulnerabilidades es recomendable realizar pruebas de ecotoxicidad con varios organismos diferentes para disponer de una visión más amplia de los potenciales efectos medioambientales de los CE.

1.2. Eliminación de CE

1.2.1> Problemáticas de eliminación

Los sistemas de depuración de aguas clásicos se diseñaron para eliminar la carga orgánica de las aguas, en particular desechos humanos y restos de alimentos, y no con los CE en mente, por lo que no están optimizados para su eliminación [15]. Debido a su propia definición, son compuestos de muy diversa naturaleza, con variedad de propiedades físico-químicas, lo que dificulta encontrar un método universal para su eliminación. Resultan además ser componentes minoritarios en las aguas, por lo que debe reducirse el resto de los contaminantes presentes a fin de poder aplicar tratamientos específicos.

1.2.2> Eficiencia de los sistemas actuales

Los sistemas de depuración basados en transferencia de materia se limitan a separar los contaminantes del agua, concentrando contaminantes en una fase y dejando otra depurada. En los tratamientos de membrana como la ultrafiltración y la ósmosis ambas fases son líquidas: un eluyente limpio y un

eluyente muy contaminado. En los procesos de adsorción sobre materiales sólidos la contaminación queda retenida en el sustrato adsorbente, siendo necesario destruir el material o regenerarlo después, con el consiguiente el gasto de energía y agentes químicos y generando un residuo en el que se han concentrado los contaminantes. Tanto la tecnología de membranas como la adsorción son ampliamente utilizados como tratamientos terciarios para eliminar microcontaminantes, ya que la ausencia de los contaminantes mayoritarios, previamente retirados del agua en etapas anteriores del proceso de depuración, facilita su actuación. Los residuos generados como resultado de aplicar membranas o adsorbentes deben tratarse a posteriori, generalmente mediante otros procesos químicos (por ejemplo, oxidación avanzada, pirólisis), a menudo difícil de aplicar a las aguas originales por los volúmenes en juego. Se pueden generar así aguas de gran calidad, pero estos procesos tienen un alto coste de operación, tanto en energía como en materiales [3].

Por otra parte, se tienen los sistemas de tratamiento tratamientos biológicos, generalmente fangos activados. Estos procesos de biomasa en suspensión se basan en el aprovechamiento de la actividad y crecimiento de microorganismos aerobios para consumir la materia orgánica de las aguas, generándose compuestos minerales y otros compuestos orgánicos inocuos. Las bajas concentraciones de los CE dificultan el crecimiento de bacterias que los usen como alimento principal, por lo que su degradación biológica se debe mayoritariamente a procesos de detoxificación (sus efectos perjudiciales favorecen la supervivencia de organismos que puedan eliminarlos) o cometa-bolismo (degradados por su similitud a otro compuesto). Este último se ve incrementado por una mayor diversidad de microorganismos al aumentar la cantidad de rutas metabólicas disponibles y con ello el número de compuestos a los que los CE puedan asemejarse [22,13]. Por desgracia, estos sistemas se diseñan para mantener condiciones óptimas para cierto tipo de microorganismo, lo que implica una limitación de biodiversidad presente ante la falta de nichos ecológicos. Su funcionamiento genera además abundantes lodos como residuo, que llevan asociados numerosos contaminantes adsorbidos a su

matriz orgánica, entre los que pueden hallarse CE en función de sus propiedades físico-químicas. El tratamiento posterior de estos fangos es aún un problema por resolver, ya que su uso como enmienda agrícola no hace sino facilitar la llegada de CE al medioambiente [4].

Otros sistemas biológicos ampliamente empleados son los biofiltros, donde la biomasa se encuentra preferentemente en biopelículas. Esto favorece el metabolismo catabólico frente a la multiplicación celular, dando lugar a una menor generación de lodos. La mayor estabilidad de condiciones ambientales en las biopelículas promueve las interacciones dentro de las comunidades bacterianas, dando lugar a una mayor biodiversidad ante la formación de nuevos nichos ecológicos, que aumentan si se añaden vegetales como es el caso en los humedales construidos [23]. Como contrapartida, la circulación de nutrientes y contaminantes dentro de la biomasa se encuentra limitada por la difusión. Para compensarlo su diseño se centra en ofrecer soportes con grandes superficies en las que crezcan las biopelículas, a la vez que se mantienen abundantes poros que faciliten la circulación de nutrientes. Igualmente, la disponibilidad un aceptor final de electrones para el metabolismo bacteriano, como el oxígeno, en su interior depende de su configuración y modo de operación, y puede actuar como uno de los factores limitantes en estos sistemas.

1.3. Potencial de las TEM para tratamiento de EC

Las aplicaciones de las TEM en el tratamiento de aguas se han discutido en otros capítulos. Entre ellas, la disponibilidad de un mayor rango de potenciales de reducción-oxidación y eliminar la limitación de aceptores de electrones, llevando a una mayor actividad metabólica, son las principales ventajas. Varios sistemas TEM se han probado ya para la eliminación de diversos CE en suelos, llegando a alcanzar una degradación completa [19,7]. La presencia de materiales conductores favorece también la interacción entre microorganismos vía transferencia directa de electrones (DIET), lo que conlleva una

mayor viabilidad de las bacterias participantes y promueve diversidad de poblaciones [1,2,20]. Esto refuerza los efectos de cometabolismo del sistema al darle mayor robustez a múltiples rutas metabólicas.

La combinación de mayor actividad y mayor diversidad dan lugar a sistemas más eficientes, y más compactos, contrarrestando los problemas de área requerida habituales en otros sistemas de bajo coste energético, tales como los lagunajes, los biofiltros convencionales o los humedales construidos tradicionales

2. ESTUDIOS REALIZADOS

Las instalaciones de la Fundación Centro de las Nuevas Tecnologías del Agua (CENTA) en Carrión de los Céspedes (Sevilla, España) cuentan con unidades experimentales de tratamiento de aguas, entre los que se encuentran varios sistemas donde se aplican TEM. En particular, disponen de biofiltros y humedales construidos que incorporan materiales conductores basados en carbono como sustrato. En el Instituto IMDEA Agua, en el campus tecnológico de la Universidad de Alcalá, también se ensayan sistemas en otras configuraciones, a tamaño piloto, aprovechando las aguas residuales propias. Para complementar los estudios de esos sistemas se han diseñado modelos a escala de laboratorio para un estudio más detallado de las condiciones de funcionamiento.

2.1. Sistemas estudiados

Las instalaciones de CENTA disponen tanto de humedales artificiales convencionales como de la variedad METland®, donde se ensayan diversas formas de combinar ambas tecnologías. En este estudio se contemplan en particular los humedales de flujo subsuperficial, parcialmente plantados. Se alimentan con aguas residuales procedentes de la cercana localidad de Carrión de los Céspedes, tras un pretratamiento estándar y tratamiento primario en un tanque Imhoff.

Para la simulación de estos procesos en condiciones controladas a escala de laboratorio, se emplean biofiltros bioelectroquímicos (METland®) de 2 L de capacidad hidráulica en tanques rectangulares de polipropileno (315 × 215 × 155 mm). El biofiltro de control trabaja con grava silíceas como sustrato, similar a un sistema convencional de humedal artificial. En cambio, el sistema METland® emplea coque grafitizado como material conductor en todo su volumen [17].

Ambos sistemas se alimentan en paralelo desde un depósito común mantenido a 4 °C, mediante una bomba peristáltica, ajustando el caudal a los tiempos de retención hidráulica deseados (TRH). Se acondicionan los biofiltros mediante una inoculación inicial con un cultivo de *Geobacter sulfureducens*, incubada durante 3 semanas antes de realizar una segunda inoculación con agua residual real, dejando reposar otras 2 semanas. Tras esta fase se inicia la circulación, con un TRH de 1 día, manteniéndola 2 semanas para el establecimiento de las comunidades bacterianas antes de empezar con los estudios.

2.2. Aguas de trabajo

Las aguas residuales procedentes de Carrión de los Céspedes corresponden a aguas residuales de una pequeña población, por lo que para imitarlas en laboratorio se emplea un agua residual urbana sintética (SW) [14]. Una campaña de muestreo a lo largo de 6 meses de las aguas de CENTA dio como resultado una lista de los CE más abundantes presentes, y a partir de ella se elaboró un cóctel de fármacos y sus metabolitos que añadir a SW para obtener un agua tóxica equivalente (TW) que usar en los ensayos de laboratorio. En la mezcla final se añadieron: Ampirona (4-AA, 10 µg/L), N-acetil-4-aminoantipirina (4-AAA, 50 µg/L), Aminofenazona (4-DAA, 10 µg/L), N-formil-4-aminoantipirina (4-FAA, 25 µg/L), Paracetamol (PAR, 125 µg/L), Atenolol (ATE, 3,75 µg/L), Cafeína (CAF, 100 µg/L), Carbamazepina (CBZ, 0,5 µg/L), Cotinina (COT, 10 µg/L), Ketoprofeno (KET, 10 µg/L), Naproxeno (NPR, 17,5 µg/L), Paraxantina (PXA, 100 µg/L) y Sulfametoxazol (SMX, 0,6 µg/L).

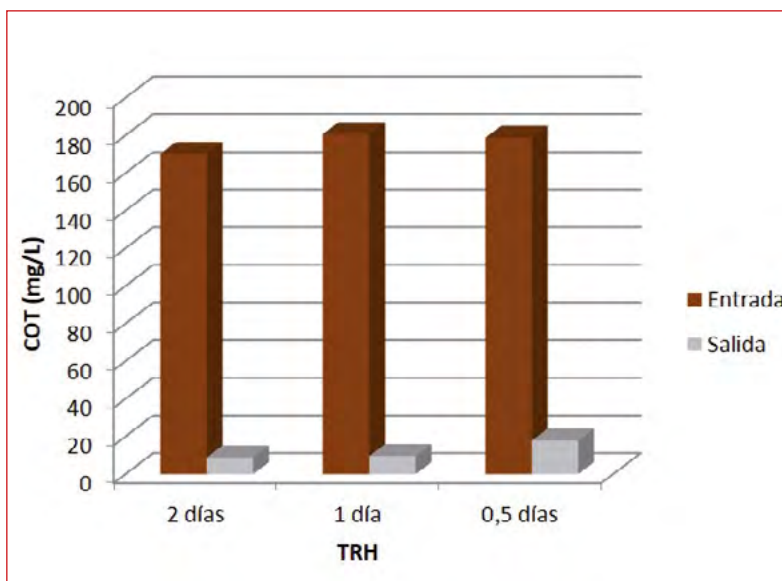
2.3. Gestión de caudales

A diferencia de lo hecho en CENTA, donde el suministro de agua real de caudal y composición variable restringe la posibilidad de estudiar en profundidad otras variables, en los ensayos de laboratorio se evaluaron diferentes TRH para comprobar las capacidades del sistema. Se ha comprobado el funcionamiento a TRH de 0,5; 1 y 2 días, inicialmente alimentados con SW, seguidos con TW y de nuevo con SW durante 6 meses.

3. RESULTADOS OBTENIDOS

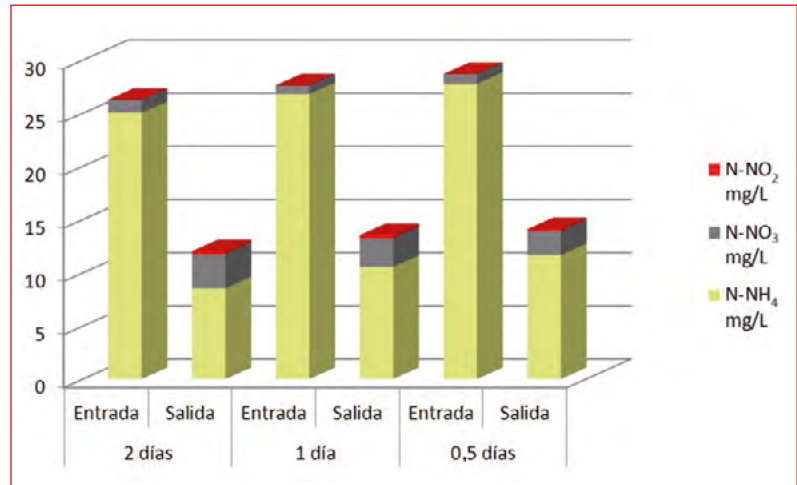
3.1. Depuración básica

A lo largo de todo el experimento el sistema mostró buenas eliminaciones de materia orgánica, medida como carbono orgánico total (COT), $92\pm 3\%$ respecto a los valores de entrada. Ésta se mantiene independientemente de la presencia o no de CE, sin cambios en el rango de TRH ensayado (**Figura 1**).



■ **Figura 1.** Eliminación del COT disuelto a distintos TRH.

Los cambios de las especies de nitrógeno estudiadas sí parecen verse más afectados por la reducción del TRH, en particular la eliminación del NH_4 , aunque se mantiene en el rango del 70 ± 10 %. Cabe destacar que se produce una significativa oxidación del NH_4 a NO_3 pese a las condiciones anaerobias del sistema (**Figura 2**).



■ **Figura 2.** Cambios en las especies de nitrógeno presentes a distintos tiempos de retención.

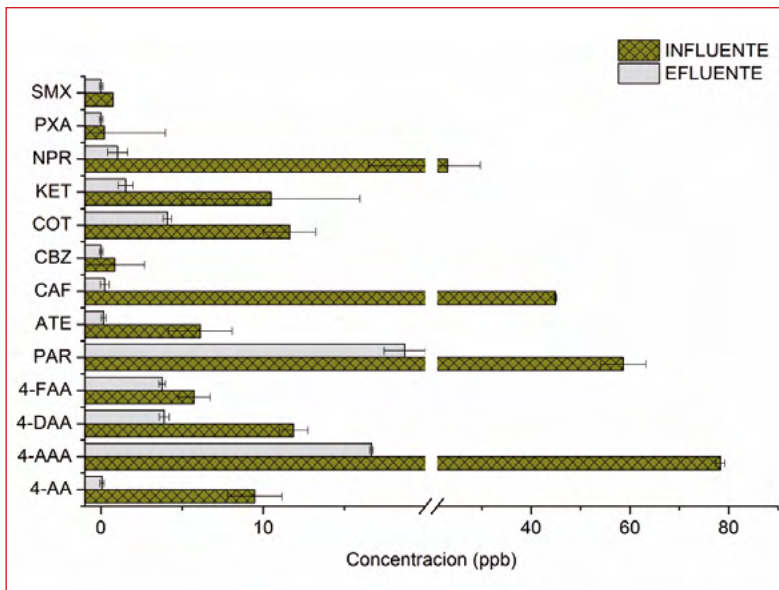
Estos resultados se ajustan a lo descrito en trabajos anteriores [1,18] y muestran rendimientos por encima de lo descrito en biofiltros convencionales construidos con materiales inertes, con eliminaciones de carga orgánica del 60-80 %, y en el mismo rango de eliminación de N-NH_4 que otros sistemas similares con base de materiales carbonosos [6]. Los biofiltros bioelectroquímicos son por tanto sistemas robustos, con un mejor rendimiento que la mayoría de los convencionales.

3.2. Eliminación de contaminantes emergentes

Las pruebas de la campaña de análisis en CENTA mostraron una eliminación generalmente mayor de los CE en el humedal con TEM comparado con uno convencional, en la mayoría de los casos los CE son eliminados por encima del 95 %. Las mayores

ventajas se observaron para el antidepresivo COT, el antibiótico SMX y los antiinflamatorios KET y NPR. Por el contrario, tanto el anticonvulsivo CBZ como los metabolitos del Metamizol (Nolotil) 4-AAA y 4-FAA mostraron valores de eliminación algo peores que en los sistemas convencionales. Dadas las rutas de degradación descritas [16] esto no resulta particularmente sorprendente ya que ambos se consideran metabolitos finales de la degradación en aguas superficiales, con cierto grado de persistencia.

En los sistemas a escala de laboratorio la eliminación de contaminantes emergentes se mantuvo en niveles altos durante todo el experimento, incluso bajo las condiciones de TRH más bajo (**Figura 3**). Aún partiendo de concentraciones medidas en ppbs, 5 fármacos se eliminan por encima del 99 % (SMX, PXA, CBZ, CAF y 4-AA) y otros 2 por encima del 95 % (ATE, NPR). El resto se eliminan también en altos porcentajes (85 % para KET, 79 % para 4-AAA) o al menos medios-altos del 65-70 % (PAR, 4-DAA, COT). Sólo un compuesto, de nuevo 4-FAA, se elimina en un ratio bajo del 34 %.



■ **Figura 3.** Diferencias en las concentraciones de CE al menor tiempo de retención (0,5 días).

Cabe destacar que SMX, KET y CBZ son considerados compuestos difíciles de eliminar en sistemas puramente biológicos, y aunque hay descritos tratamientos que los eliminan en igual o mayor medida, se trata de sistemas que requieren polarización, bombeo intenso o exposición a la luz (para KET) lo que implica una ventaja en simplicidad de los METland®.

Compuestos interrelacionados por rutas metabólicas deben estudiarse en conjunto para considerar tanto la entrada al sistema como la generación de parte de los metabolitos CE al degradarse los precursores. El caso del metabolito PXA, eliminado en su totalidad pese a la importante entrada y degradación de su precursor CAF, sugiere un metabolismo muy activo en el biofiltro, capaz de seguir progresando en la ruta de degradación de CAF. La ruta del metamizol (4-DAA, 4-AA, 4-FAA y 4-AAA), estudiada previamente en un biofiltro convencional [16] con peores resultados, sugiere nuevamente que la degradación está acelerada en nuestro sistema, debido a la reducción de todos los compuestos incluso el final de la ruta (4-FAA), considerado recalcitrante.

Otros ensayos con aguas reales en el mismo sistema (pendientes de publicación) mostraron mucho mejores eliminaciones de COT y su precursor nicotina, sugiriendo que la baja eliminación se debe a una falta de las poblaciones bacterianas adecuadas en el ensayo anterior, debido a una limitada inoculación. Fármacos de uso común (PAR, NPR e ibuprofeno) mejoraron su total eliminación pese a las fluctuaciones propias de un agua real, confirmando la robustez del sistema.

Hormonas humanas y sus metabolitos, así como otros fármacos (citalopram, diclofenaco, flecainida, metronidazol y valsartan) resultan indetectables en la salida pese a partir en algunos casos de concentraciones varios cientos de veces superiores al límite de detección del aparato (0,5 ppt). La ruta del metamizol se estudió de nuevos con las aguas reales, confirmando los resultados anteriores.

En un estudio en METland® operado en flujo vertical descendente (pendiente de publicación) se comprobó que acoplado a

los procesos de eliminación tenían lugar cambios de estereoisometría en una familia de herbicidas, procesos que sólo se dan por actividades microbianas. Comparado con resultados del control, se observaron cambios del orden de 4 veces superiores en los sistemas basados en microorganismos electroactivos, demostrando el incremento del metabolismo bacteriano que promueven estas tecnologías.

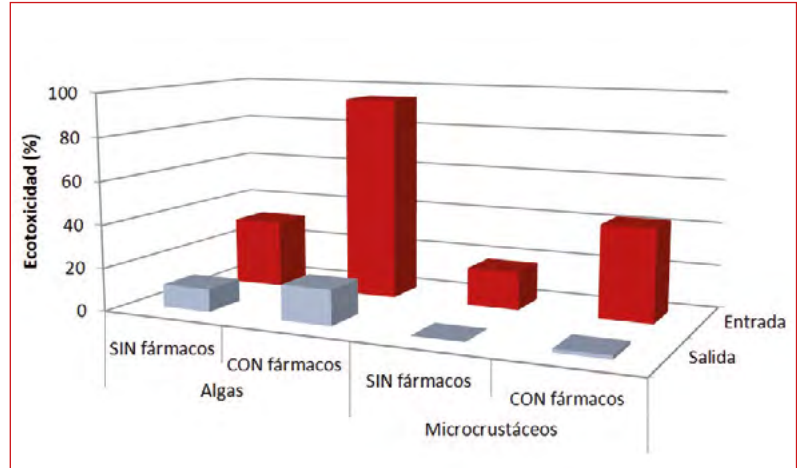
En resumen, el material electroconductor promueve un metabolismo más activo en las comunidades bacterianas que realizan las labores de degradación en el biofiltro, acelerando con ello la degradación en general y de la mayoría de los EC en particular.

3.3. Ecotoxicidad

En este caso, los ensayos de ecotoxicidad empleados fueron de algas (*Raphidocelis subcapitata*) y microcrustáceos (*Daphnia magna*) considerados entre los primeros eslabones de las cadenas tróficas de aguas superficiales.

La ecotoxicidad de las aguas residuales de Carrión de los Céspedes mostró una alta variación en los ensayos con las algas. Alternando a la entrada del humedal entre valores bajos de inhibición (10 %, por debajo del umbral tóxico del ensayo) hasta altas estimulaciones al crecimiento, estas aguas no pueden considerarse tóxicas para *R. subcapitata*. Aunque a la salida se dieron episodios puntuales de toxicidad (hasta un 66 % de inhibición) las aguas salientes se mantuvieron principalmente no tóxicas para las algas, siendo más comunes efectos de estimulación. En cambio, los ensayos con *D. magna* sí mostraron caídas en la inhibición desde 60-70 % en la entrada a una ausencia total de toxicidad en la salida.

En los ensayos en el laboratorio (**Figura 4**) cabe diferenciar la ecotoxicidad del SW y la de TW, más parecida a lo que alimenta los sistemas de CENTA. Los ensayos con *R. subcapitata* mostraron como la toxicidad de base, para SW, era levemente superior al umbral de toxicidad de la prueba (35 % frente al 20 %). Con el paso a TW esta toxicidad aumento a valores del 80-95 %. Las aguas de salida, inicialmente con una toxicidad del 10 %,



■ **Figura 4.** Efectos sobre la toxicidad de las aguas sobre microcrustáceos (*D. magna*) y algas verdes (*R. subcapitata*) en ensayos de laboratorio.

subieron hasta valores punta del 48 % con el cambio a TW. Curiosamente, con el avance del experimento, la toxicidad de la fase final de TW cayó al 18 % pese a coincidir con el TRH de 0,5 días y por tanto la mayor carga contaminante. Esto sugiere una adaptación al cóctel tóxico de TW, mejorando las capacidades de detoxificación de la comunidad bacteriana. En conjunto, la toxicidad de la salida no superó el umbral de toxicidad quedando en el 16 % de media. El retorno a SW parece reforzar la idea de una adaptación a detoxificar, ya que la toxicidad de salida no volvió al 10 % inicial, sino que cayó hasta el 3 %. Los ensayos con *D. magna* mostraron que las aguas de salida se mantuvieron sin toxicidad significativa, a pesar de que el paso de SW a TW supuso un cambio en la toxicidad de entrada del 18 al 45 %, mostrando un buena detoxificación del sistema.

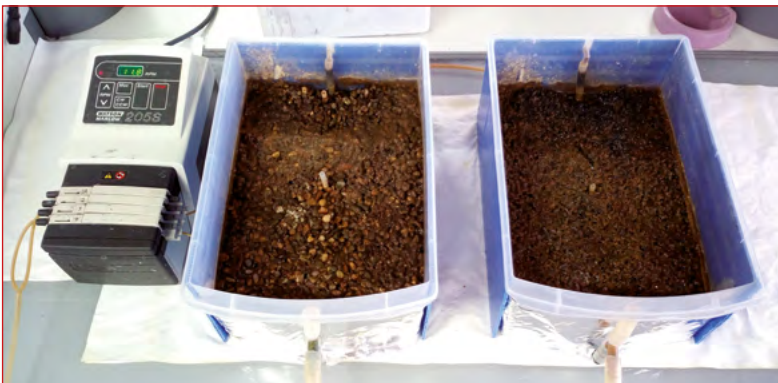
En experimentos con los mismos sistemas y otras combinaciones de CE se han visto resultados similares en la toxicidad de salida. En el caso de *R. subcapitata* esta muestra ciertas variaciones, con tendencia a reducirse a medida que el sistema se adapta a la mezcla tóxica, pero siempre supone una reducción importante respecto a la entrada. Para *D. magna*, en cambio, la salida aparece como no tóxica salvo contadas excepciones, que se han asociado a puntas de contaminación con insecticidas.

En conjunto, los sistemas de biofiltros METland® muestran excelentes aptitudes a la hora de reducir la ecotoxicidad de las aguas que tratan, eliminándola por completo en muchos casos y mostrando una capacidad de adaptación a las mezclas de CE para paliar sus efectos medioambientales.

4. CONCLUSIONES

Los biofiltros bioelectroquímicos METland® resultan eficaces en la eliminación de los fármacos estudiados, sin perder capacidad de depuración de la materia orgánica y amonio. Esto es posible gracias a la estimulación bioelectroquímica de los microorganismos naturales del agua residual, favoreciendo la creación de comunidades microbianas diversas más activas y con mejores opciones para la eliminación de CEs.

El diseño compacto, la facilidad de construcción y sencillez de operación, unidos a las excelentes tasas de eliminación de la materia orgánica y contaminantes emergentes, hacen de esta tecnología el candidato idóneo para tratar agua con cargas orgánicas altas o bajas, siempre con un bajo coste energético de operación y permitiendo incluso la detoxificación en la misma unidad de proceso. Estas características, hacen de los biofiltros electroactivos (METland®) una opción prometedora para pequeñas instalaciones y sitios aislados, como se está apreciando en las instalaciones laboratorio (**Figura 5**) y a escala real que existen ya en CENTA (**Figura 6**).



■ **Figura 5.** Biofiltros a escala de laboratorio.



■ **Figura 6.** Ejemplos de biofiltros a tamaño real.

5. REFERENCIAS

1. Aguirre-Sierra, A.; Bacchetti-De Gregoris, T.; Berná, A.; Salas, J. J.; Aragón, C.; Esteve-Núñez A. Microbial electrochemical systems outperform fixed-bed biofilters in cleaning up urban wastewater. *Environ. Sci. Water Res.* 2016, 2, 984-993. DOI: 10.1039/c6ew00172f
2. Aguirre-Sierra, A.; Bacchetti-De Gregoris, A.; Salas, J. J.; de Deus, A.; Esteve-Núñez A. A new concept in constructed wetlands: assessment of aerobic electroconductive biofilters. *Environ. Sci. Water Res.* 2020, 6, 1312-1323. DOI: 10.1039/c9ew00696f
3. Ahmed, M. B.; Zhou, J. L.; Ngo, H. H.; Guo, W.; Thomaidis, N. S.; Xu, J. Progress in the Biological and Chemical Treatment Technologies for Emerging Contaminant Removal from Wastewater: A Critical Review. *Journal of Hazardous Materials.* 2017, 323 274-98. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.045.
4. Buta, M.; Hubeny, J.; Zieliński, W.; Harnisz, M.; Korzeniewska, E. Sewage Sludge in Agriculture – the Effects of Selected Chemical Pollutants and Emerging Genetic Resistance Determinants on the Quality of Soil and Crops – a Review. *Ecotoxicology and Environmental Safety.* 2021, 214. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.112070.

5. Coimbra, R. N.; Escapa, C.; Otero, M. Removal of Pharmaceuticals from Water: Conventional and Alternative Treatments. *Water (Switzerland)*. 2021, 13, n° 4. <https://doi.org/10.3390/w13040487>.
6. Deng, S.; Chen, J.; Chang, J. Application of Biochar as an Innovative Substrate in Constructed Wetlands/Biofilters for Wastewater Treatment: Performance and Ecological Benefits. *Journal of Cleaner Production*. 2021, 293. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126156>.
7. Domínguez-Garay, A.; Esteve-Núñez, A. Designing strategies for operating Microbial Electrochemical Systems to clean up polluted soils under non-flooded conditions. *Bioelectrochemistry*. 2018, 124. 142-148. DOI: 10.1016/j.bioelechem.2018.03.006
8. Geissen, V.; Mol, H.; Klumpp, E.; Umlauf, G.; Nadal, M.; van der Ploeg, M.; van de Zee, S. E. A. T. M.; Ritsema, C. J. Emerging Pollutants in the Environment: A Challenge for Water Resource Management. *International Soil and Water Conservation Research*. 2015, 3, n° 1, 57-65. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>.
9. Gogoi, A.; Mazumder, P.; Kumar Tyagic, V.; Tushara Chamindad, G. G.; Kyoungjin Ane, A.; Kumarf, M. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review *Groundwater for Sustainable Development*. 2018, 6 169-180. DOI: 10.1016/j.gsd.2017.12.009
10. Jahangir, M. M. R.; Richards, K. G.; Healy, M. G.; Gill, L.; Müller, C.; Johnston, P.; Fenton, O. Carbon and nitrogen dynamics and greenhouse gas emissions in constructed wetlands treating wastewater: a review. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 2016, 20, 109–123. doi: 10.5194/hess-20-109-2016
11. Kubickova, B.; Ramwell, C.; Hilscherova, K.; Jacobs, M. N. Highlighting the Gaps in Hazard and Risk Assessment of Unregulated Endocrine Active Substances in Surface Waters: Retinoids as a European Case Study. *Environmental Sciences Europe*. 2021, 33, n° 1. <https://doi.org/10.1186/s12302-020-00428-0>.
12. Luo, Y.; Guo, W.; Ngo, H. H.; Nghiem, L. D.; Hai, F. I.; Zhang, J.; Liang, S. Wang, X. C. A Review on the Occurrence of Micropollutants in the Aquatic Environment and Their Fate and Removal During Wastewater Treatment. *Science of The Total Environment*. 2014, 473-474, 619-641. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>.
13. Mishra, S.; Lin, Z.; Pang, S.; Zhang, W.; Bhatt, P.; Chen.; S. Recent Advanced Technologies for the Characterization of Xenobiotic-Degrading Microorganisms and Microbial Communities. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2021, 9 (31). DOI: 10.3389/fbioe.2021.632059.
14. Osachoff, H.L., Mohammadali, M., Skirrow, R.C., Hall, E.R., Brown, L.L.Y., van Aggelen, G.C., Kennedy, C.J., Helbing, C.C. 2014. Evaluating the treatment of a synthetic wastewater containing a pharmaceutical and personal care product chemical cocktail: Compound removal efficiency and effects on juvenile rainbow trout. *Water Research*, 62, 271-280. DOI: 10.1016/j.watres.2014.05.057
15. Pereira, A.; Silva, L.; Laranjeiro, C.; Lino, C.; Pena, A. Selected Pharmaceuticals in Different Aquatic Compartments: Part I—Source, Fate and Occurrence. *Molecules*. 2020, 25, n° 5. <https://doi.org/10.3390/molecules25051026>.

16. Pieper, C.; Risse, D.; Schmidt, B.; Braun, B.; Szewzyk, U.; Rotard, W. Investigation of the microbial degradation of phenazone-type drugs and their metabolites by natural biofilms derived from river water using liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). *Water Research*. 2010, 44, 4559-4569. DOI: 10.1016/j.watres.2010.05.028
17. Pun, Á; Boltes, K.; Letón, P.; Esteve-Nuñez, A. Detoxification of Wastewater Containing Pharmaceuticals Using Horizontal Flow Bioelectrochemical Filter. *Bioresource Technology Reports*. 2019, 7. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100296>.
18. Ramírez-Vargas, C.; Arias, C.; Carvalho, P.; Zhang, L.; Esteve-Núñez, A.; Brix, H. Electroactive biofilm-based constructed wetland (EABB-CW): A mesocosm-scale test of an innovative setup for wastewater treatment. *Science of the Total Environment*. 2019, 659, 796-806. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.432
19. Rodrigo, J.; Boltes, K.; Esteve-Nuñez, A. Microbial-electrochemical bioremediation and detoxification of dibenzothiophene-polluted soil. *Chemosphere*. 2014, 101, 61-65. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.11.060
20. Rodrigo, J.; Domínguez-Garay, A.; Dörfler, U.; Schroll, R.; Esteve-Nuñez, A. Anodic shifting of the microbial community profile to enhance oxidative metabolism in soil. *Soil Biology & Biochemistry*. 2018, 116, 131-138. DOI: 10.1016/j.soilbio.2017.09.012
21. Taheran, M.; Naghdia, M.; Brara, S.; Vermaa, M.; Surampallib, R. Y. Emerging contaminants: Here today, there tomorrow!. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2018, 10, 122-126. DOI: 10.1016/j.enmm.2018.05.010
22. Tran, N. H., T. Urase, H. H. Ngo, J. Hu, and S. L. Ong. Insight into Metabolic and Cometabolic Activities of Autotrophic and Heterotrophic Microorganisms in the Biodegradation of Emerging Trace Organic Contaminants. *Bioresource Technology*. 2013, 146, 721-31. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.083>.
23. Viancelli, A.; Michelon, W.; Rogovski, P.; Cadamuro, R. D.; de Souza, E. B.; Fongaro, G.; Camargo, A. F.; et al. A Review on Alternative Bioprocesses for Removal of Emerging Contaminants. *Bioprocess and Biosystems Engineering*. 2020, 43 (12), 2117-29. <https://doi.org/10.1007/s00449-020-02410-9>.