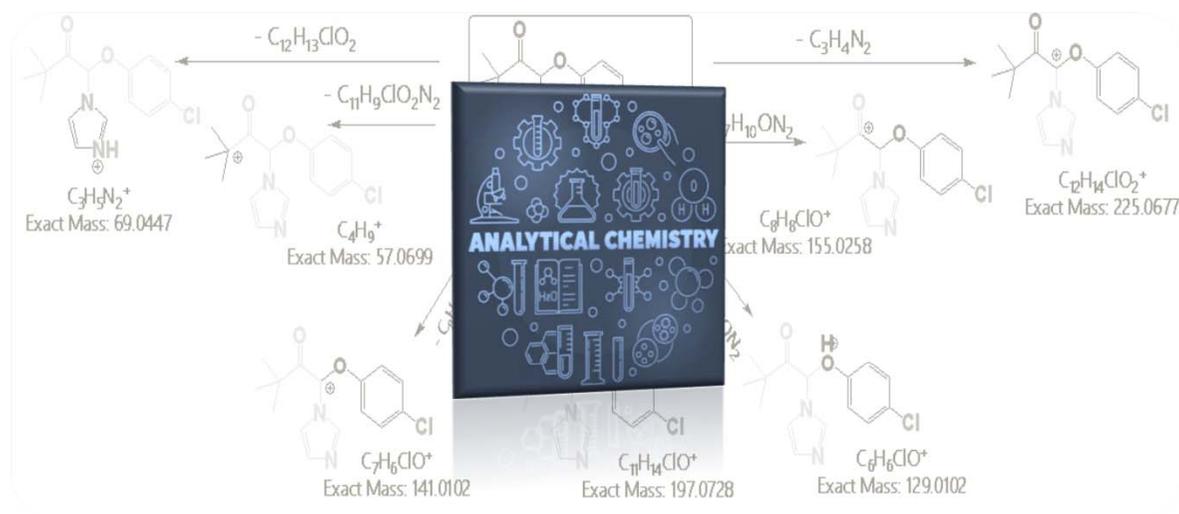


La Química Analítica avanzada como herramienta fundamental para el diseño de tratamientos de contaminantes de preocupación emergente en aguas

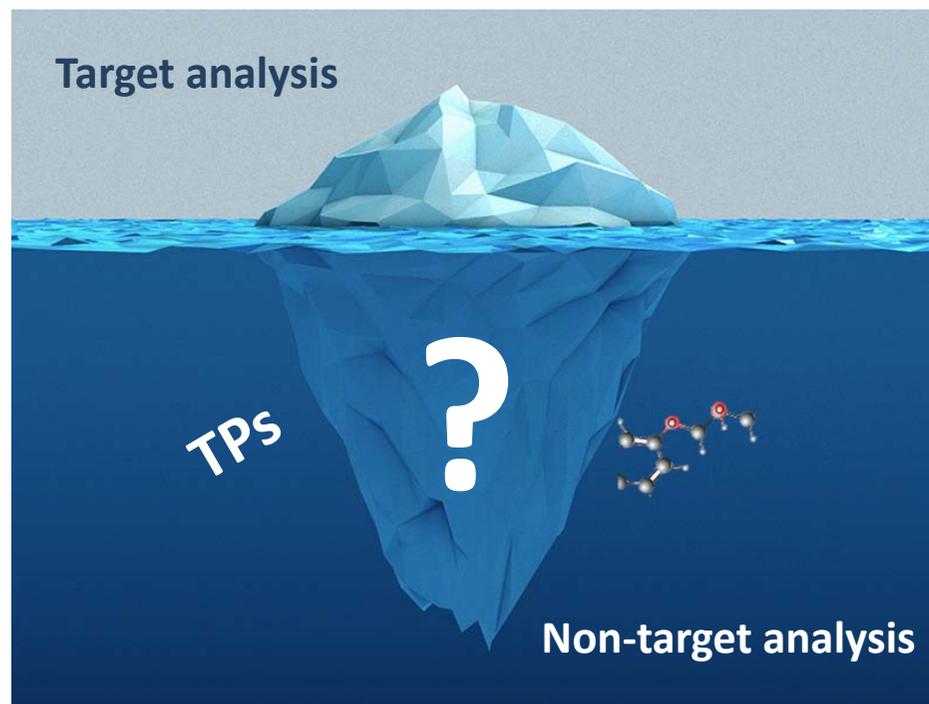


Patricia Plaza-Bolaños

Dpto. Química y Física, Área de Química Analítica, Universidad de Almería

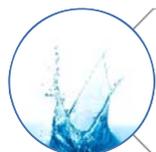
CIESOL – Centro de Investigación en Energía Solar

Dificultades en el análisis de CECs

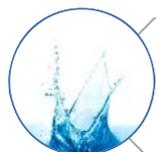


- Elevado número de compuestos: más de 100,000 productos químicos registrados.
- Diferentes propiedades fisico-químicas.
- Bajos niveles de concentración (ng/L- μ g/L).
- Complejidad de las matrices.

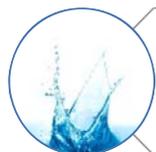
Radio de acción de la Química Analítica en nuevos tratamientos de aguas



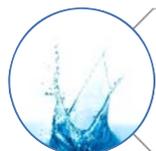
Caracterización de efluentes



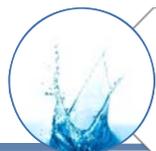
Evaluación de procesos de tratamiento



Diseño y optimización de procesos



**Comparación de la eficiencia de varios procesos:
aplicabilidad como tratamientos terciarios**



**Establecimiento de mecanismos y rutas de
degradación**



Radio de acción de la Química Analítica en nuevos tratamientos de aguas

Retos actuales

Necesidad de tratamientos terciarios eficientes en la eliminación de CEC.

- Reutilización de aguas

Detección de CEC conocidos y nuevos a concentraciones cada vez menores.

- Técnicas analíticas avanzadas y sensibles.

Marco legislativo en desarrollo

- Avance paralelo a las técnicas analíticas disponibles



Estrategias analíticas



ANÁLISIS DIRIGIDO (TARGET)

- Compuestos definidos con antelación
- Patrones de referencia
- Número limitado de compuestos
- Elevada sensibilidad y selectividad
- Capacidad de confirmación y cuantificación

GC y LC acoplados a
espectrometría de masas de
baja resolución (LRMS)

QqQ-MS/MS
QqLIT-MS/MS



ANÁLISIS NO DIRIGIDO (NON-TARGET)

- Compuestos no esperados, desconocidos, TPs
- Sin patrones de referencia
- Número ilimitado de compuestos (en teoría)
- Elevada sensibilidad en *full-scan*
- Capacidad de identificación y cuantificación
- Mayor grado de dificultad

GC y LC acoplados a espectrometría
de masas de alta resolución (HRMS)

QTOF-MS/MS
Orbitrap-MS/MS

1. Análisis Target

Caracterización de efluentes y evaluación de procesos de tratamiento: UWW

- Monitorización de 7 EDAR con el objetivo de evaluación de la efectividad de diferentes tratamientos terciarios en relación a la entrada de secundario: ozonización, cloración y MBR.
- 2 campañas (verano e invierno) y uso de automuestreadores (muestras compuestas).
- Inyección directa y SPE (hormonas).

	El Toyo WWTP effluent			El Toyo WWRTP effluent		
	OMCs	ATBs	EDCs	OMCs	ATBs	EDCs
Day 1	110115	1608	0.31	16049	34	<LOQ
Day 2	59396	1425	0.40	9032	212	<LOQ
Day 3	30922	1243	0.36	19521	504	0.06
Day 4	28312	1214	0.32	20862	1316	0.13
Day 5	116131	1610	0.11	25625	529	<LOQ
Day 6	125341	1562	0.16	25994	556	0.01
Day 7	120159	1732	0.23	22751	608	<LOQ
AVERAGE	84339	1485	0.27	19976	537	0.03
	ATL (WWTP)		85825	ATL (WWRTP)		20513

Ozono + Cloración: degradación promedio del 76%. Concentraciones en ng/L.



Automuestreador



Phoenix



UHPLC-QqQLIT-MS/MS (7500 QTRAP™)



UHPLC-QqQ-MS/MS (5500 QTRAP™)

1. Análisis Target

Caracterización de efluentes y evaluación de procesos de tratamiento: UWW



1	Estrone
2	17 α -Ethinylestradiol
3	17 β -Estradiol
1	Amoxicilin
2	Azithromycin
3	Cefalexin
4	Cefotaxime
5	Chlortetracycline
6	Ciprofloxacina
7	Clarithromycin
8	Clindamycin
9	Danofloxacina
10	Difloxacina
11	Doxycycline
12	Enrofloxacin
13	Erithromycin
14	Flumequine
15	Josamycin
16	Levofloxacin
17	Lincomycin
18	Metronidazol
19	Nalidixic acid
20	Norfloxacin
21	Ofloxacin
22	Oxytetracycline
23	Roxithromycin
24	Sulfadiazine
25	Sulfamethazine
26	Sulfamethizole
27	Sulfamethoxazole
28	Sulfapyridine
29	Sulfathiazole
30	Tetracycline
31	Trimethopim

3 Hormonas +
31 Antibióticos
+ 199
Fármacos+
Plaguicidas+
Otros =
233 CECs

138	Cyantranilprole	154	Miconazole	170	Terbutryn	185	Diclofenac
139	Cyprodinil	155	Myclobutanil	171	Tetraconazole	186	Fenoprofen
140	Dimethoate	156	Oxadiazon	172	Thiabendazole	187	Furosemide
141	Dimethomorph	157	Penconazole	173	Thiacloprid	188	Gemfibrozil
142	Diuron	158	Pendimethalin	174	Thiamethoxam	189	Hydrochlorothiazide
143	Fenhexamid	159	Pirimicarb	175	9-Carboxymethoxymethylguanidine	190	Ibuprofen
144	Fluconazole	160	Prochloraz	176	Acesulfame K	191	Mecoprop
145	Imazalil	161	Procymidone	177	Acetylsalicylic acid	192	Mycophenolic acid
146	Imidacloprid	162	Propamocarb	178	Aspartame	193	Neohesperidin
147	Ipcnazole	163	Propiconazole	179	Bezafibrate	194	Pravastatin
148	Isoproturon	164	Pyrimethanil	180	Celecoxib	195	Saccharin
149	Metaflumizone	165	Quinmerac	181	Chlorofene	196	Salicylic acid
150	Metalaxyl	166	Quinoxifen	182	Chlorothiazide	197	Sodium amidrotrizoate
151	Metconazole	167	Simazine	183	Clorofibrac acid	198	Sucralosa
152	Metformin	168	Spirotetramat	184	Cyclamate sodium	199	Triclosan
153	Methiocarb	169	Tebuconazole				

1	10,11-Dihydrocarbamazepine	36	De(cladinosyl) Clarithromycin	71	Losartan	106	Propranolol
2	4-AA	37	Dexamethasone	72	Mefenamic_acid	107	Propylphenazone
3	4-AAA	38	Dextromethorphan	73	Memantine	108	Ranitidine
4	4-Bromoantipyrine	39	Diatrizoic acid	74	Mepivacaine	109	Salbutamol
5	4-DAA	40	Diazepam	75	Meptazinol hydrochlorid	110	Sertraline
6	4-FAA	41	Diphenhydramine	76	Methadone	111	Simvastatin
7	4-MAA	42	Domperidone	77	Methotrexate	112	Sitagliptin
8	9-Acridinecarboxylic_acid	43	Donepezil	78	Methylprednisolone	113	Sotalol
9	Acetaminophen	44	EDDP	79	Metoclopramide	114	Sulpiride
10	Acetanilide	45	Eprosartan	80	Metoprolol	115	Tamoxifen
11	Acridine	46	Escitalopram impurity A	81	Mevastatin	116	Telmisartan
12	Acridine-9-carboxaldehyde	47	Famotidine	82	Nadolol	117	Terbutaline
13	Acridone	48	Fenofibrate	83	Naproxen	118	Theophylline
14	Acyclovir	49	Fenofibrac_acid	84	N-Desmethylcitalopram	119	Tramadol N-oxide
15	Alfuzosin	50	Flecainide	85	N-Desmethyltramadol	120	Tramadol
16	Amisulpride	51	Fluoxetine	86	Nicotinamide	121	Trazodone
17	Amitriptyline	52	Gabapentin	87	Nicotine	122	Triamterene
18	Antipyrine	53	Ifosfamide	88	Nicotinic acid	123	Trigonelline
19	Atenolol	54	Iminostilbene	89	Niflumic acid	124	Valsartan
20	Benzimidazole	55	Indomethacin	90	Nitrendipine	125	Venlafaxine
21	Benzotriazole	56	lomeprol	91	O-Desmethyltramadol	126	Verapamil
22	Betamethasone	57	lopamidol	92	O-Desmethylvenlafaxine	127	Acetamidiprid
23	Caffeine	58	lopromide	93	Omeprazole	128	Aclonifen
24	Candesartan cilexetil	59	Irbesartan	94	Oxcarbazepine	129	Atrazine
25	Carbamazepine	60	Irbesartan impurity A	95	Oxypurinole	130	Azoxystrobin
26	Carbamazepine-epoxide	61	Ketolorac	96	Paraxanthine	131	Boscalid
27	Cetirizine	62	Ketoprofen	97	Paroxetin	132	Buprofezin
28	Citalopram	63	Labetalol	98	Pentoxifylline	133	Carbendazim
29	Clomipramine	64	Lamotrigine	99	Phenacetin	134	Chlorantranilprole
30	Clotrimazole	65	Lansoprazole	100	Pregabalin	135	Chlorfenvinphos
31	Cotinine	66	Lidocaine	101	Primidone	136	Chlorpyrphos
32	Cyclophosphamide	67	Loratadine	102	Propafenone	137	Clothianidin



1. Análisis Target

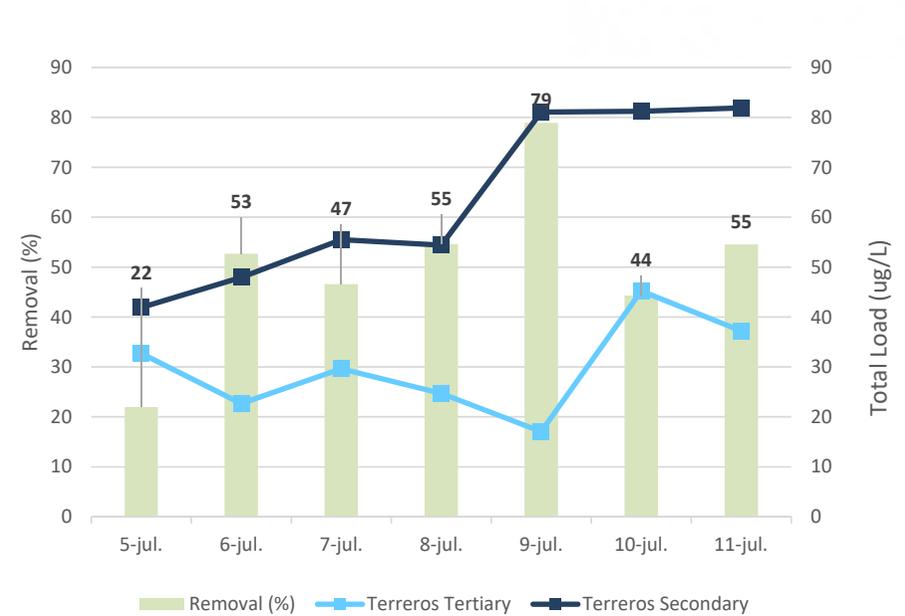
Caracterización de efluentes y evaluación de procesos de tratamiento: UWW

PULPÍ INFLUENT - EFFLUENT



MBR: Degradación promedio del 97% (invierno)

TERREROS SECONDARY - TERREROS TERTIARY

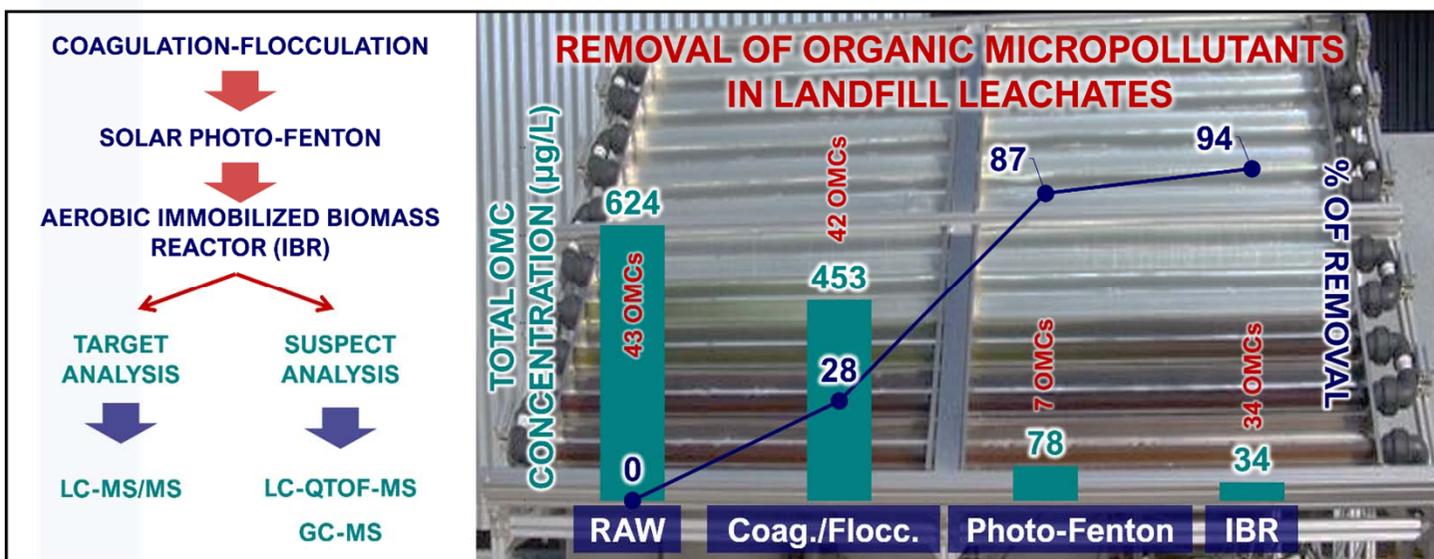


Cloración: Degradación promedio del 47% (invierno).
¿Formación de productos de transformación (TPs)?

1. Análisis Target

Caracterización de efluentes y evaluación de tratamientos: Lixiviados

- Análisis de CEC en lixiviados de vertedero.
- Análisis mediante inyección directa (DI).
- Estudio por separado de cada etapa, determinando su eficacia por separado.



Coagulación/Floculación + foto-Fenton solar + Biológico: degradación del 94%



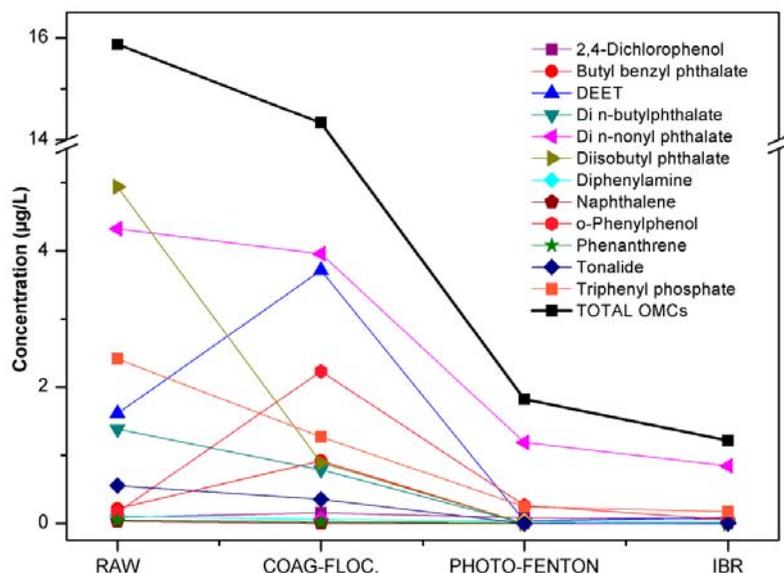
UHPLC-QqQ-MS/MS (5500 QTRAP™)

Advanced evaluation of landfill leachate treatments by low and high-resolution mass spectrometry focusing on microcontaminant removal. Ruiz-Delgado, A., Plaza-Bolaños, P., Oller, I., Malato, S., Agüera, Journal of Hazardous Materials 384 (2020) 121372

2. Análisis de sospechosos (*non-target*)

Caracterización de efluentes y evaluación de tratamientos: lixiviados

- Análisis de CEC y otros contaminantes orgánicos, no incluidos en el método target.
- Análisis de compuestos polares (LC) y apolares (GC).



Análisis de sospechosos mediante GC-MS

- Método de extracción genérico basado en LLE con elevada preconcentración (x500)
- Empleo de una base de datos comercial: librerías espectrales obtenidas en *full scan* junto con el tiempo de retención.



GC-QqQ-MS/MS (Agilent 7010B)



Advanced evaluation of landfill leachate treatments by low and high-resolution mass spectrometry focusing on microcontaminant removal

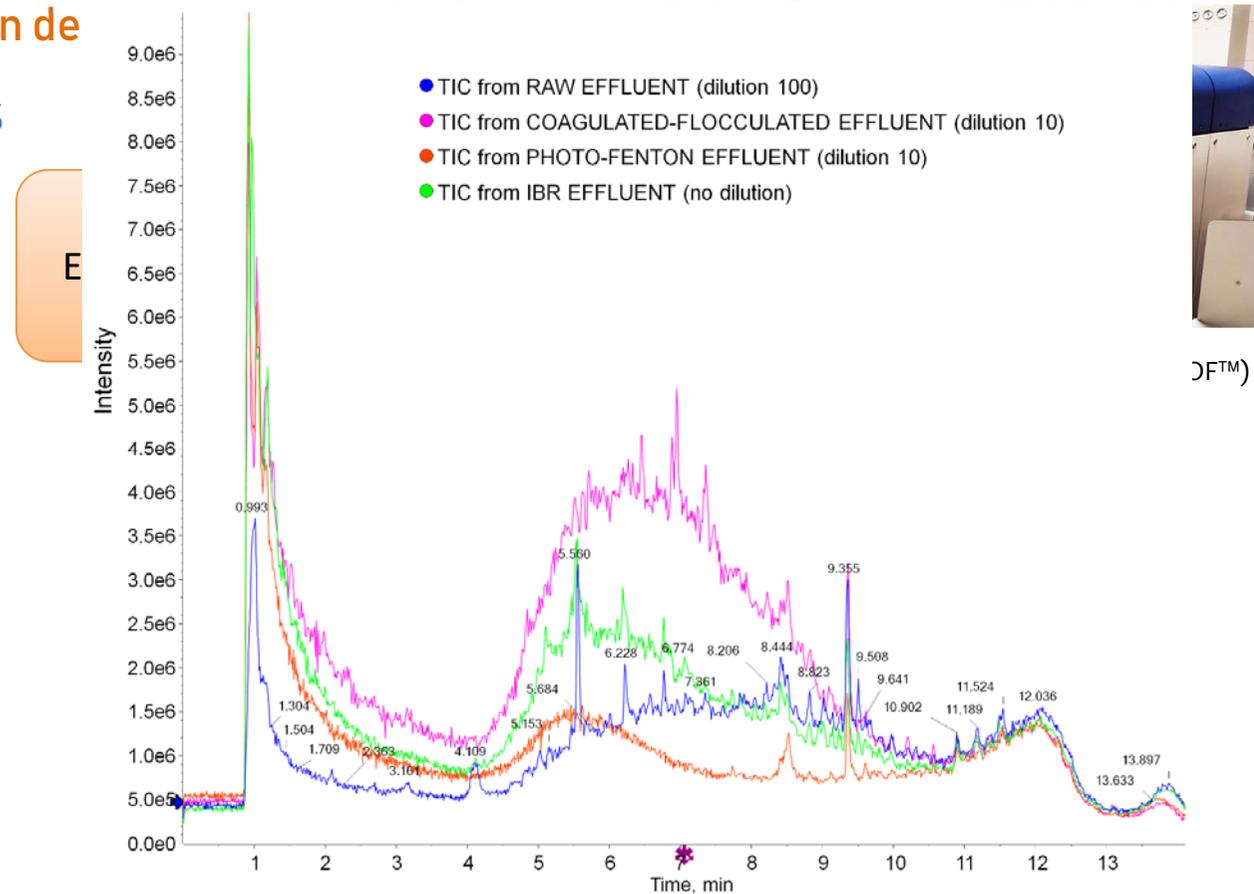
Ruiz-Delgado, A., Plaza-Bolaños, P., Oller, I., Malato, S., Agüera, *Journal of Hazardous Materials* 384 (2020) 121372

2. Análisis de sospechosos (*non-target*): Determinación de CEC en aguas residuales

Caracterización de efluentes y evaluación de

Análisis de sospechosos mediante LC-MS/MS

- Inyección directa de la muestra diluida y sin diluir: genérico pero poco selectivo.
- *Suspect list*: > 1300 compuestos.
- Empleo de diferentes bases de datos:
 - ✓ Base de datos comercial: Sciex, Chempider.
 - ✓ Base de datos *in-house*: patrones de referencia del laboratorio.
 - ✓ Base de datos de código abierto: Massbank
- Comparación de cada etapa directa mediante full scan.



DF™)

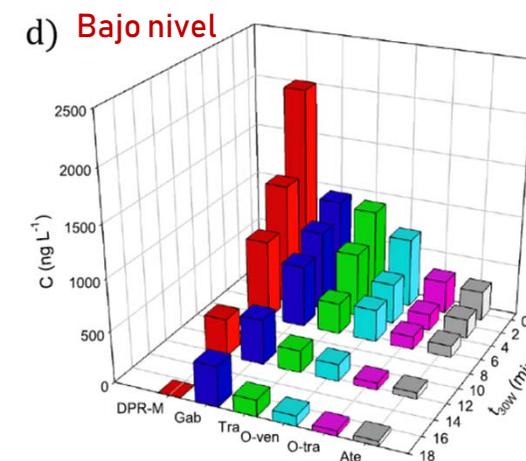
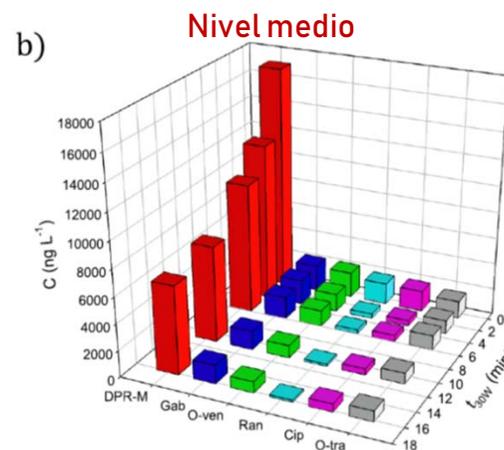
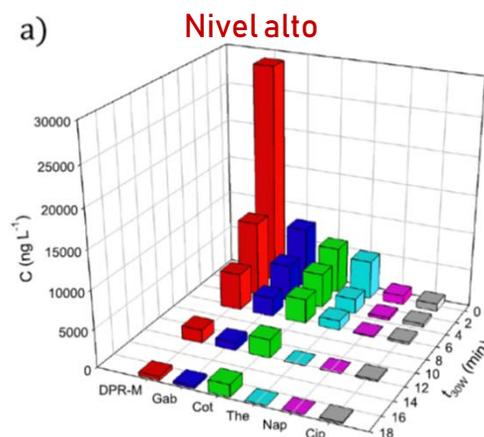
1. Análisis Target

Diseño y optimización de procesos (2)

- Reactores RPR, foto-Fenton solar a pH neutro
- LC-QqLIT-MS/MS
- 115 CEC mediante inyección directa (DI)



>80%
eliminación en
todos los casos.



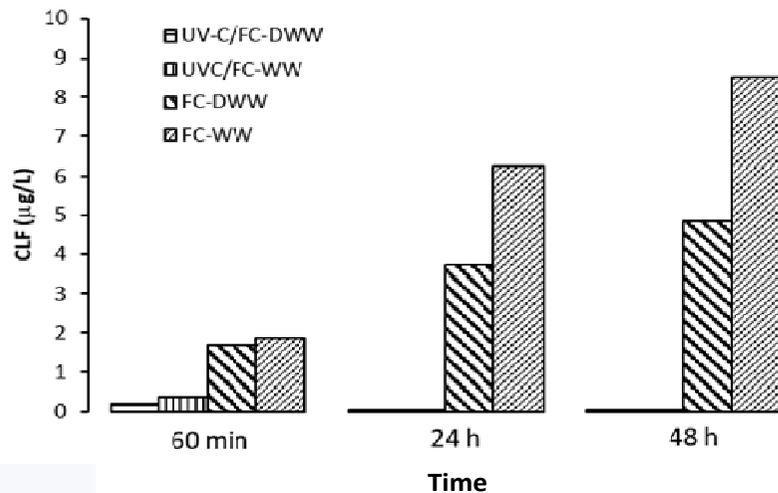
Assessment of solar raceway pond reactors for removal of contaminants of emerging concern by photo-Fenton at circumneutral pH from very different municipal wastewater effluents. Soriano-Molina, P., Plaza-Bolaños, P., Lorenzo, A., Agüera, A., García Sánchez, J.L., Malato, S., Sánchez Pérez, J.A. *Chemical Engineering Journal* 366 (2019) 141–149

1. Análisis Target

Diseño y optimización de procesos: THM

UV-C/
Cl₂ libre

- Combinación poco estudiada en la eliminación de CEC.
- Efecto de la radiación UV-C en la formación de trihalometanos (THM).



La generación de THM es mínima al combinar ambos procesos tanto en agua destilada como en efluente real de secundario.



GC-QqQ-MS/MS (Agilent 7010B)

- Determinación de THM, una clase de subproductos de desinfección (DBP)
- Análisis mediante extracción automática por espacio cabeza y determinación mediante GC-MS: cloroformo, bromoformo, dibromoclorometano, diclorobromometano.
- LOQ: 250 ng/L.
- UV-C + Cloración: [THM] < Límite establecido en algunos países para reutilización agrícola (Italia).
- Sin formación de THM post-tratamiento (p.ej. almacenamiento).

Cerreta, G., Roccamante, Melina A., Plaza-Bolaños, P., Oller, I., Agüera, A., Malato, S., Rizzo, L.,
[Water Research 169 \(2020\) 115220](#)

1. Análisis Target: Determinación de CEC en aguas residuales

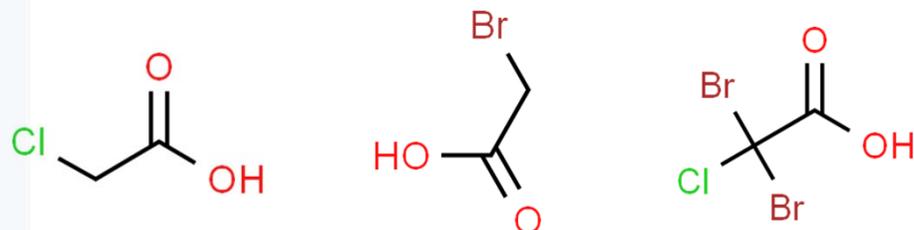
Diseño y optimización de procesos: THM y HAA

Foto-Fenton solar/
Cl₂ libre

- Combinación novedosa en la eliminación de CEC.
- Efecto de los radicales OH en la formación de THM y ácidos haloacéticos (HAA).
- CLORO-FOTO-FENTON

- Determinación de HAA, una clase de subproductos de desinfección (DBP).
- UHPLC-QqQLIT-MS/MS.
- 9 HAA mediante inyección directa (DI).
- Empleo de la cromatografía de interacción hidrofílica (HILIC).

Especialmente apropiada para el análisis de compuestos de elevada polaridad



La generación de HAA se reduce en comparación con la cloración por separado. La generación de THM se reduce drásticamente al combinar la cloración con solar-fotoFenton



UHPLC-QqQLIT-MS/MS (7500 QTRAP™)

2. Análisis de sospechosos (*non-target*): Determinación de CEC en aguas residuales

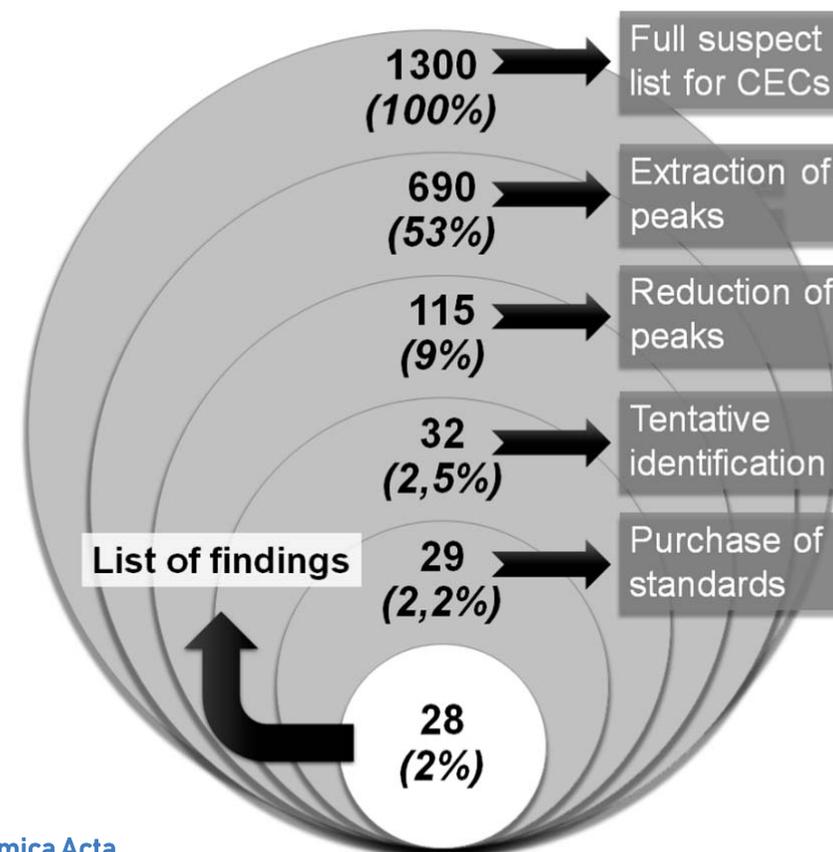
Caracterización de suelos regados con agua reutilizada

Análisis de sospechosos mediante LC-MS/MS

- Extracción de la muestra mediante el método QuEChERS (Seguridad Alimentaria).
- *Suspect list* > 1300 compuestos.
- Empleo de diferentes bases de datos



HPLC-QTOF-MS (6500 TRIPLETOF™)



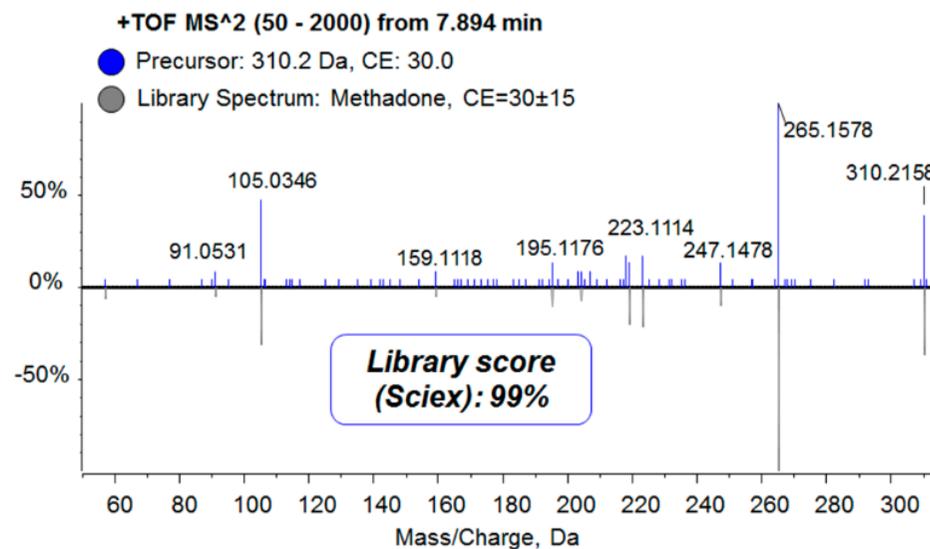
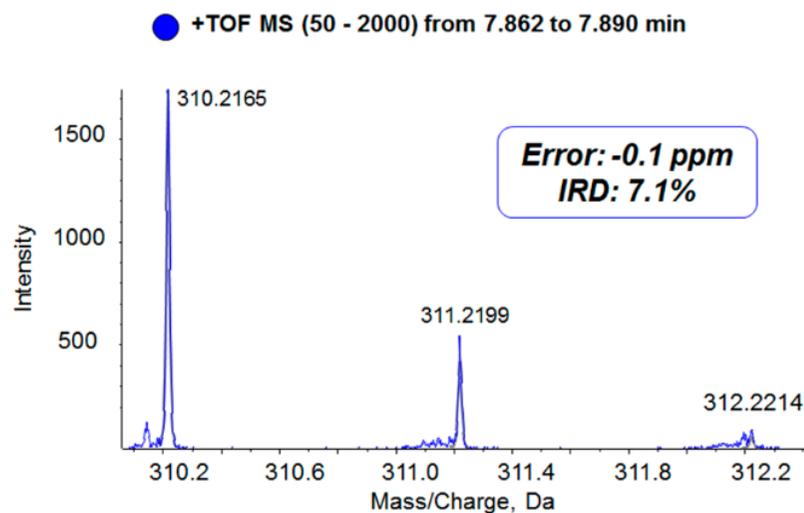
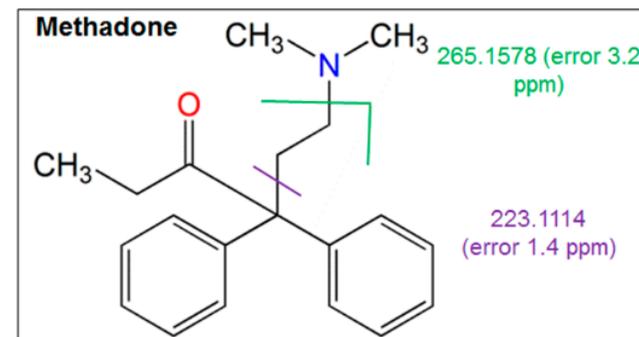
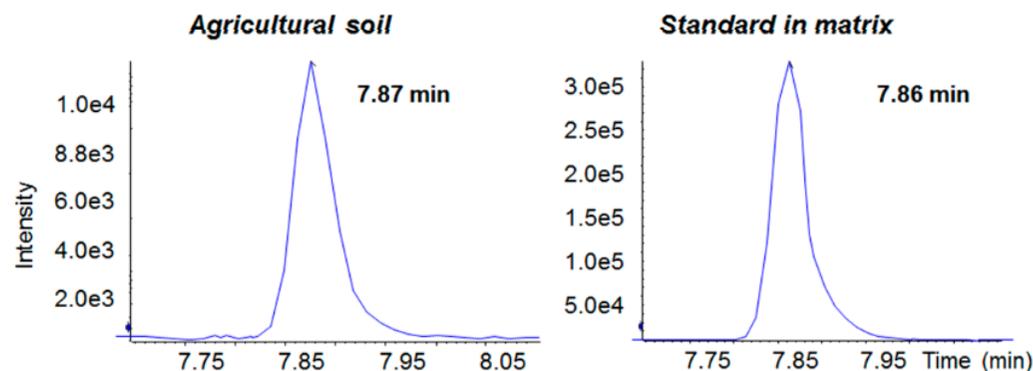
Determination of organic microcontaminants in agricultural soils irrigated with reclaimed

Martínez-Piernas, A.B., Plaza-Bolaños, P., García-Gómez, E., Fernández-Ibáñez, P. *Analytica Chimica Acta*

1030 (2018) 115e124

2. Análisis de sospechosos (*non-target*)

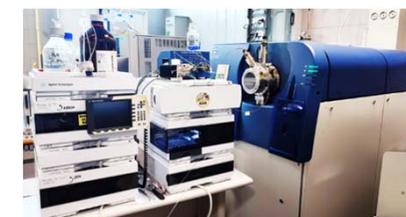
Caracterización de suelos regados con agua reutilizada



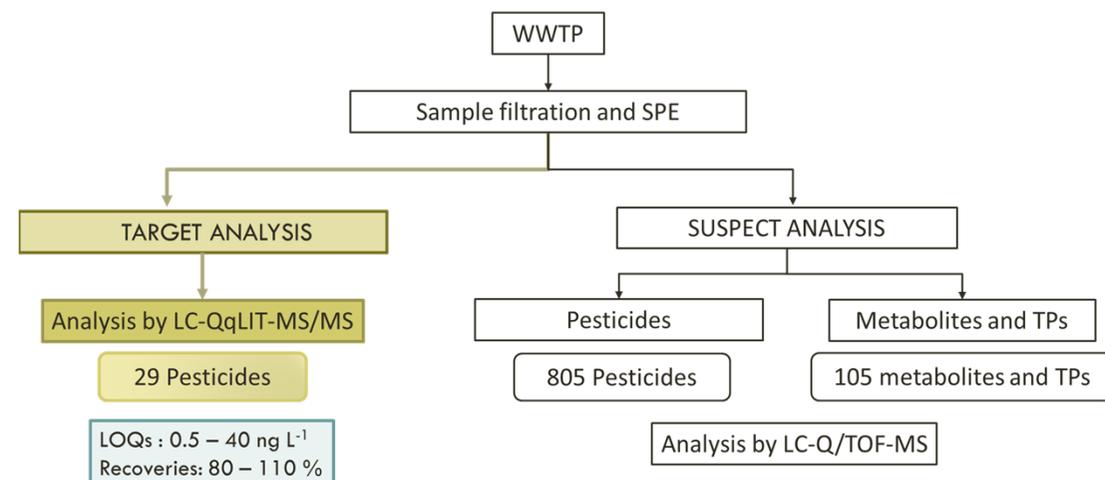
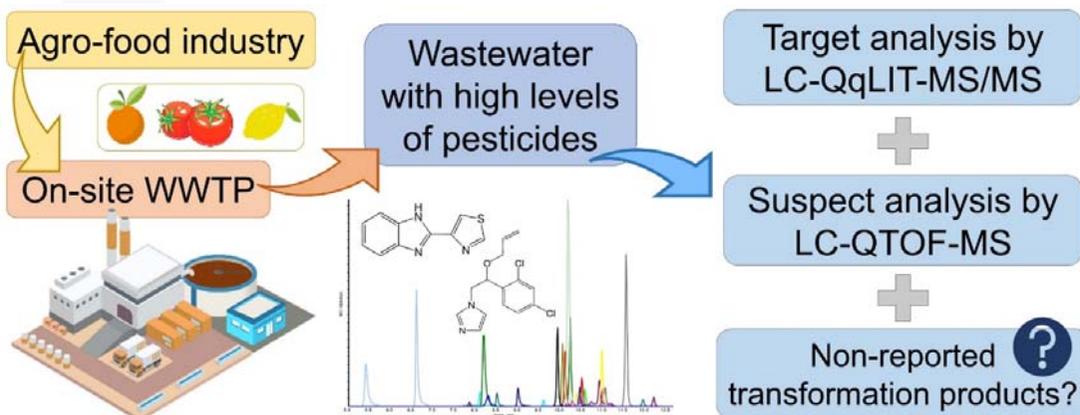
3. Determinación de TPs (*non-target*)

Caracterización de efluentes y estudio de TPs: aguas residuales industriales

Análisis target/suspect y elucidación estructural mediante LC-MS/MS



UHPLC-QqQ-MS/MS (5500 QTRAP™) HPLC-QTOF-MS (6500 TRIPLETOF™)



Determination of pesticide levels in wastewater from an agro-food industry: Target, suspect and transformation product analysis

Campos-Mañas, M. C., Plaza-Bolaños, P., Martínez-Piernas, A.B., Sánchez-Pérez, J.A., Agüera, A.. *Chemosphere* 232 (2019) 152e163

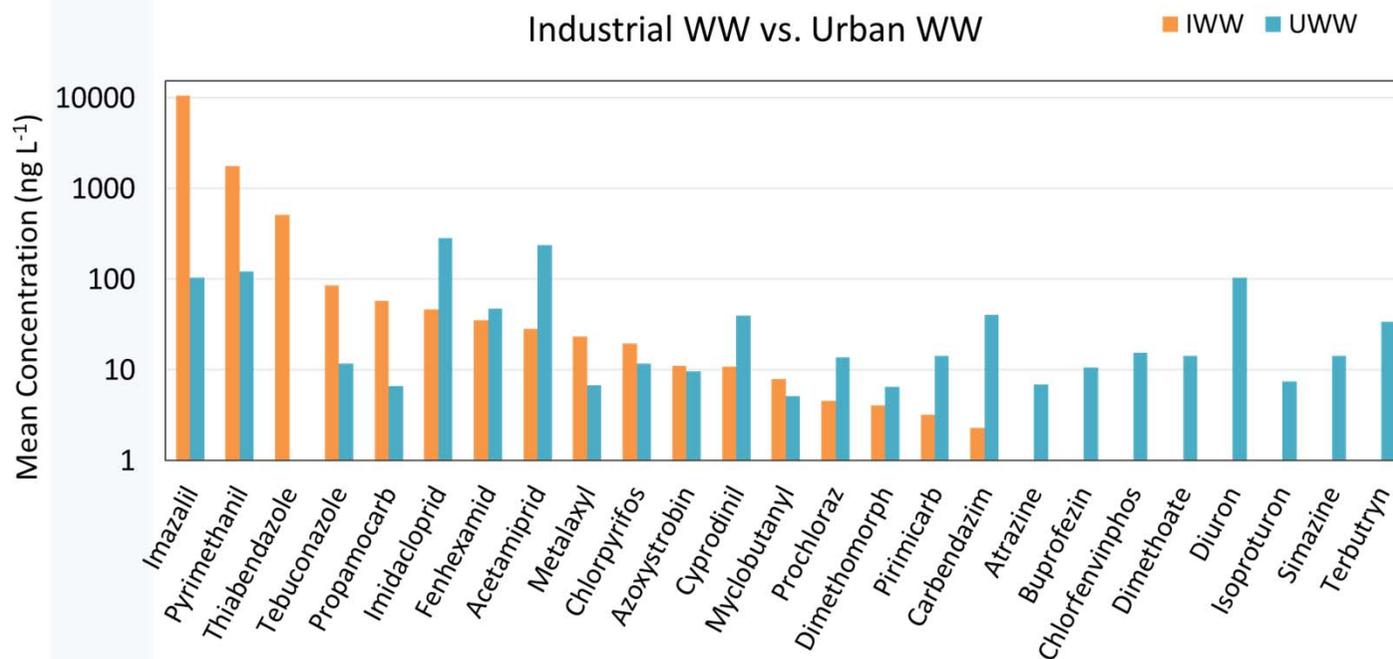
3. Determinación de TPs (*non-target*)

Caracterización de efluentes y estudio de TPs: aguas residuales industriales

Análisis target/suspect y elucidación estructural mediante LC-MS/MS



UHPLC-QqQ-MS/MS (5500 QTRAP™) HPLC-QTOF-MS (6500 TRIPLETOF™)



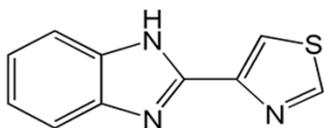
Estudio de TPs de los plaguicidas más concentrados en condiciones reales: pirimetanil, tiabendazol e imazalil

3. Determinación de TPs (*non-target*)

Caracterización de efluentes y estudio de TPs: aguas residuales industriales

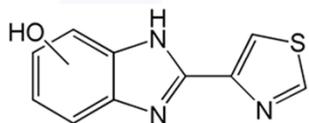
Análisis target/suspect y elucidación estructural mediante LC-MS/MS

- *Suspect list* de TPs: bibliografía, herramientas *in-silico*: 105 metabolitos y TPs



C₁₀H₇N₃S

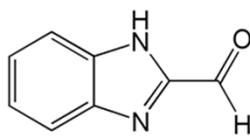
Thiabendazole (TBZ)



C₉H₆N₂OS

5-Hydroxy-TBZ

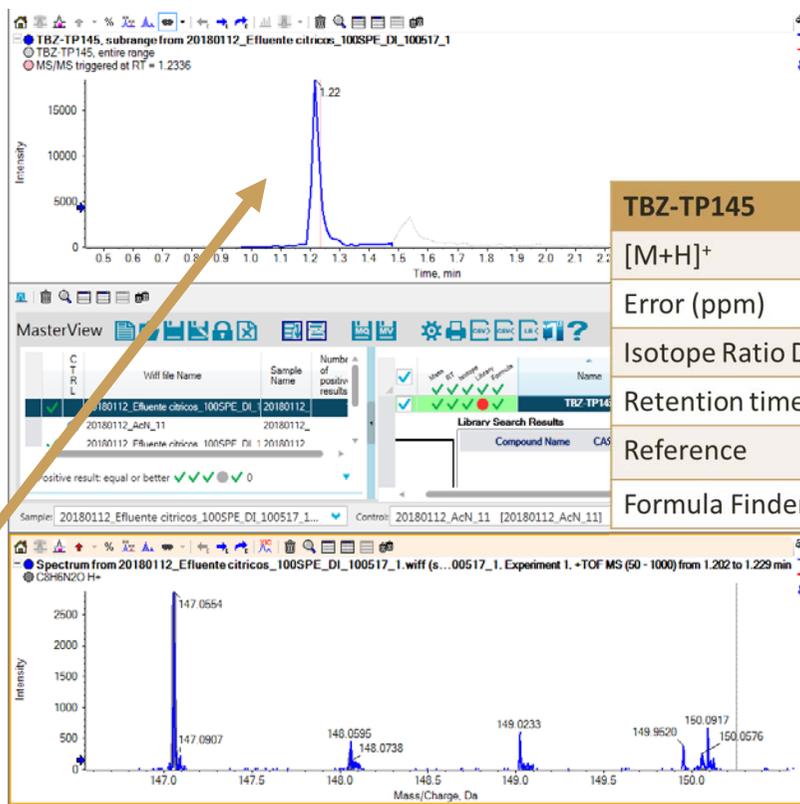
(Fujitani et al., 1991)



C₈H₆N₂O

TBZ-145

(Murthy et al. 1996)



TBZ-TP145	C ₈ H ₆ N ₂ O
[M+H] ⁺	147.05529
Error (ppm)	0.9
Isotope Ratio Difference (%)	6.2
Retention time (min)	1.22
Reference	(Murthy et al., 1996)
Formula Finder (Score)	C ₈ H ₆ N ₂ O (94.3)



HPLC-QTOF-MS (6500 TRIPLETOF™)

3. Determinación de TPs (*non-target*)

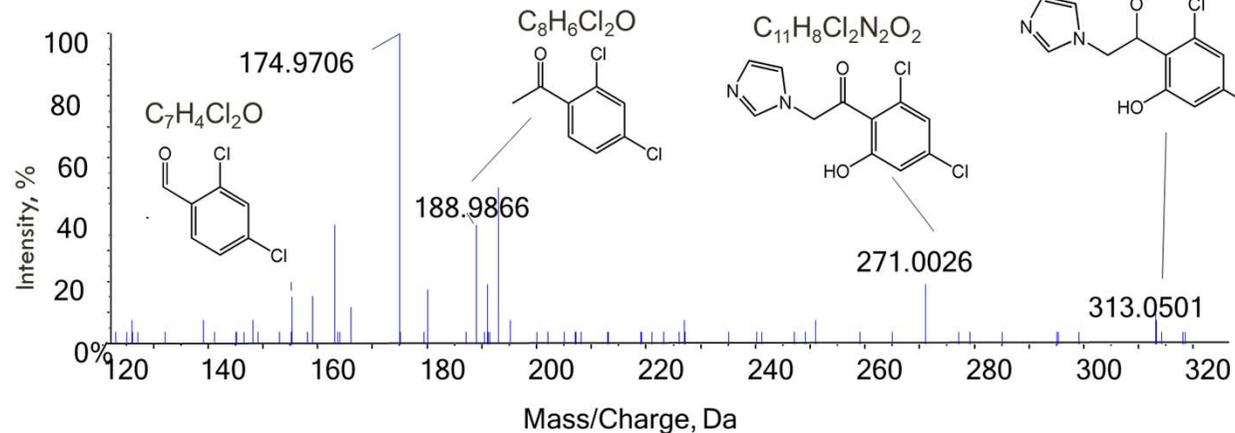
Caracterización de efluentes y estudio de TPs: aguas residuales industriales

Análisis target/suspect y elucidación estructural mediante LC-MS/MS



HPLC-QTOF-MS (6500 TRIPLETOF™)

Elemental composition	[M+H] ⁺	DBR	Error (ppm)
C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₂	313.0505	8	-0.9
C ₁₁ H ₈ Cl ₂ N ₂ O ₂	271.0036	8	-3.5
C ₈ H ₁₁ Cl ₂ N	192.0341	3	-4.3
C ₈ H ₆ Cl ₂ O	188.9868	5	-1.3
C ₇ H ₄ Cl ₂ O	174.9712	5	-3.4



Elucidación estructural del TP en ausencia de estándares de referencia

Proyecto LIFE PUREAGROH2O



LIFE PureAgroH2O



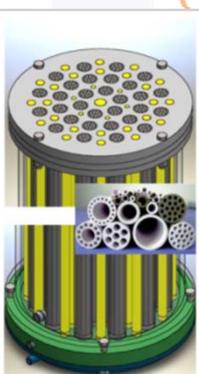
Reactor de nanofiltración fotocatalítica.

Tratamiento de aguas residuales de industrias agroalimentarias: elevada carga de plaguicidas.

Reutilización en otros procesos de la propia industria.

Evaluación de la eficiencia del reactor en dos industrias agroalimentarias (Grecia y España) en condiciones reales de operación

Referencia: LIFE 17 ENV/GR/000387



Proyecto MODITRAGUA



- Monitorización de EDAR y ETAP
- CECs: fármacos, plaguicidas, antibióticos, etc. (240 compuestos)
- DBPs: trihalometanos, ácidos haloacéticos, oxihaluros
- Herramienta de toma de decisiones basadas en *machine learning*

Proyecto ANDRÓMEDA



- Compuestos móviles y persistentes: PFAS
- Desarrollo de tratamientos terciarios centrados en PFAS
- Combinación de procesos de reducción y oxidación
- Desinfección y descontaminación

Gracias a todos l@s compañer@s de:

Plataforma Solar de Almería - CIEMAT

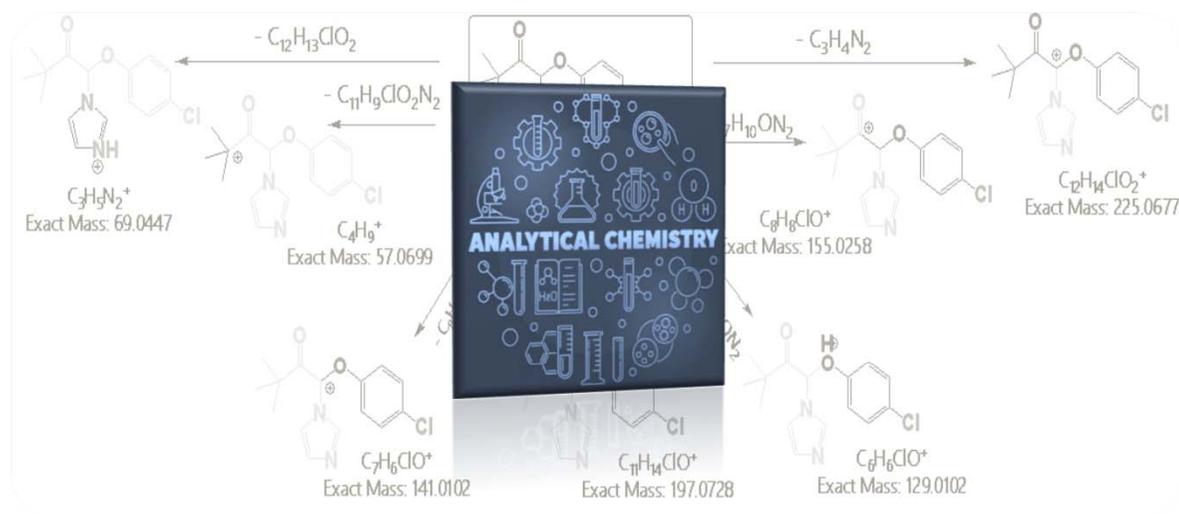


GRACIAS POR SU ATENCIÓN



Oviedo, 21 julio 2023

La Química Analítica avanzada como herramienta fundamental para el diseño de tratamientos de contaminantes de preocupación emergente en aguas



Patricia Plaza-Bolaños

Dpto. Química y Física, Área de Química Analítica, Universidad de Almería

CIESOL – Centro de Investigación en Energía Solar