

VALIDACIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES Y TÉCNICAS DE OXIDACIÓN AVANZADA PARA ELIMINAR CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES TRATADAS.

Autores: Serna, Teresa R.¹; Gabaldón, José A.²; Martínez, Sofía³; Morte, Antonio J.⁴; Amorós, Óscar⁵; Cosma, Pinalysa⁶; Fini, Paola⁷

¹ Hidrogea, Gestión Integral de las Aguas de Murcia, S.A., España.

² Universidad Católica San Antonio de Murcia. España.

³ Asociación Empresarial de Investigación Centro Tecnológico Nacional de la Conserva y Alimentación, España.

⁴ Hidrotec Tratamiento de Aguas, S.L., España.

⁵ Regenera Levante, S.L., España.

⁶ Universidad Aldo Moro de Bari, Italia.

⁷ Consiglio Nazionale delle Ricerche, Italia.

RESUMEN

Los contaminantes emergentes (CE's) que, a través de las aguas residuales urbanas y los efluentes de las estaciones depuradoras, llegan a los ecosistemas acuáticos y terrestres ocasionan efectos negativos en los servicios ecosistémicos. LIFE CLEANUP pretende mejorar la depuración de las aguas con una tecnología eficaz y respetuosa con el medio ambiente para obtener aguas residuales exentas de CE's.

El objetivo principal es demostrar y validar un sistema de eliminación de CE's y otros microorganismos patógenos que no son eliminados por los sistemas actuales de tratamiento de aguas residuales, ocasionando un gran impacto ambiental y sobre la salud humana.

Para ello se validará un sistema de tratamiento de aguas residuales que permite la total eliminación de CE's gracias a un material adsorbente que retendrá elevadas concentraciones de CE's. A la salida, el agua será sometida a un procedimiento de oxidación avanzada (POA) para degradar los CE's no retenidos y los microorganismos patógenos. El sistema no genera residuos (el material es reutilizable), se alimentará con energía renovable y es fácilmente replicable, ya que su instalación es compatible con los sistemas de depuración de aguas residuales actuales.

Proyecto financiado por el programa LIFE16 ENV/ES/000169

INTRODUCCIÓN

El agua como recurso natural es escaso e indispensable para la vida humana y el sostenimiento del medio ambiente. A consecuencia del rápido desarrollo humano y económico y del uso inadecuado que se ha hecho de ella como medio de eliminación, ha sufrido un deterioro alarmante. Existen multitud de contaminantes y subproductos de procesos industriales que van diariamente al agua: disolventes, plaguicidas, restos de productos de limpieza industrial, limpiadores, productos de cosmética, perfumes, jabones, etc. y entre los más peligrosos, los medicamentos, ya que confieren resistencia a ciertos microorganismos, como es el caso de los antibióticos o derivados de medicamentos hormonales, que producen alteraciones sexuales en las especies y pueden afectar, en general, al sistema endocrino. Durante décadas, la comunidad científica ha centrado sus

esfuerzos en el estudio de los contaminantes cuya presencia en el medio ambiente ha estado regulada en las distintas legislaciones. Sin embargo, en los últimos años el desarrollo de nuevos y más sensibles métodos de análisis ha permitido alertar de la presencia de otros contaminantes potencialmente peligrosos. A este grupo de contaminantes se les conoce como Contaminantes Emergentes (CEs).

Las principales vías de entrada de contaminantes en el medio ambiente acuático son las aguas residuales, entre las que se incluyen las urbanas, industriales y las de origen agrícola o ganadero. La supremacía de una u otra depende del tipo de contaminación de que se trate y del nivel de depuración o atenuación natural (si existe) que experimentan.

La aparición de elementos "no deseables" y tóxicos, y la variación en su concentración, tiene su origen en el denominado "ciclo del agua".

En alguna parte de este ciclo, donde confluyen distintos compartimentos ambientales y actividades humanas, es donde se produce la contaminación del agua, o mejor dicho, la alteración de su calidad.

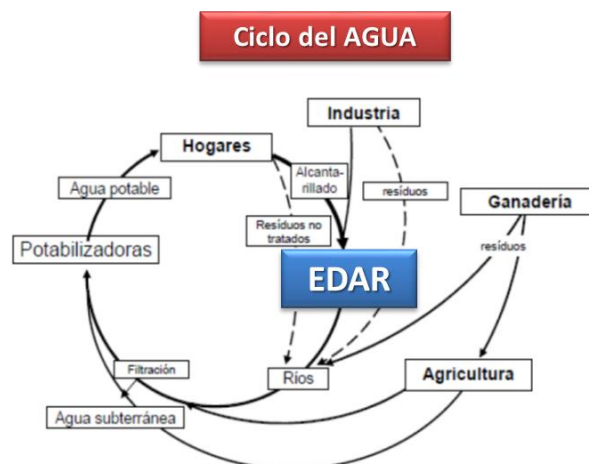


Figura 1. XXXXXXa

La eliminación completa de estos CEs en las EDARs no está asegurada cuando se aplican tratamientos convencionales, suponiendo un problema para la salud pública y ambiental, ya que tanto los CEs como sus metabolitos son sustancias tóxicas y peligrosas, que pueden provocar efectos adversos en el hombre y especies animales aun cuando se encuentran en concentraciones muy bajas, ya que alteran el sistema endocrino y bloquean o perturban las funciones hormonales. La mayor parte de los contaminantes orgánicos conocidos se eliminan en mayor o menor medida mediante los métodos tradicionales de tratamiento de agua (primario o físico-químico y secundario o biológico) y en mayor grado en tratamientos terciarios (ozonización, filtración con carbón activo, zeolitas, etc.), cada vez más aplicados. Sin embargo, hay casos en los que no son suficientes. Los tratamientos convencionales aplicados en las (EDARs) estaciones depuradoras de aguas residuales no son eficaces, alcanzando tasas de eliminación entre el 40% y 70%.

Al problema de la contaminación, que comenzó a hacerse patente albores siglo XIX, cabe añadir el problema de la escasez, aspecto éste que está adquiriendo proporciones alarmantes a causa de la creciente desertización que está sufriendo el planeta.

Sin embargo, la creciente demanda de agua y el descubrimiento continuo de nuevos contaminantes potencialmente peligrosos, dejan clara la necesidad de seguir investigando en todas aquellas áreas que puedan contribuir a proteger la salud humana y el medio ambiente, conseguir un uso sostenible del agua y atenuar los efectos de la sequías.

El contenido en CE y otros patógenos en aguas tratadas es un aspecto muy importante también a tener en cuenta en el caso de que sean reutilizadas en otros fines (urbanos, agrícolas, recreativos, industriales y ambientales).

La reutilización de aguas residuales tratadas debe acompañarse de unos niveles de calidad suficiente que no pongan en riesgo la salud humana ni los ecosistemas. Se hace por ello necesario el estudio de otros tratamientos capaces de alcanzar los estándares de calidad necesarios para poder ser utilizada con seguridad.

OBJETIVOS

Los contaminantes emergentes (CEs) que a través de las aguas residuales urbanas y los efluentes de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), llegan a los ecosistemas acuáticos y terrestres ocasionan efectos negativos en los servicios ecosistémicos. LIFE CLEAN UP pretende mejorar la depuración de las aguas con una tecnología eficaz y respetuosa con el medio ambiente para obtener aguas depuradas exentas de CEs.

El objetivo principal del proyecto es validar y demostrar un sistema de eliminación de CE y otros microorganismos patógenos que no son eliminados por los sistemas actuales de gestión de aguas, ocasionando un gran impacto ambiental y sobre la salud humana.

Para ello se validará un sistema de tratamiento de aguas de salida de EDAR que permite la eliminación total de CEs gracias a un material adsorbente que retendrá elevadas concentraciones de CEs. A la salida, el agua será sometida a un procedimiento de oxidación avanzada (POA) para degradar los contaminantes no retenidos y patógenos. El sistema no genera residuos (los materiales son reutilizables), se alimentará con energía renovable y es fácilmente replicable, ya que su instalación es compatible con otros sistemas de depuración de aguas residuales actuales.

Los objetivos específicos son:

- Optimizar la capacidad de adsorción de los materiales empleados para diferentes familias de CEs.
- Adecuar la metodología de desarrollo de polímeros y biomateriales para su escalado industrial.
- Validar económica y ambientalmente la tecnología de los POA aplicados (pulsos de luz y fotocatalisis).
- Validar y demostrar un prototipo que integra las tecnologías propuestas (retención por materiales adsorbentes y destrucción por POAs) a escala semi-industrial en una EDAR.
- Validar el proceso mediante comparación de los resultados obtenidos en la planta con los obtenidos a escala laboratorio.
- Demostrar el uso de energías renovables para la implantación del sistema a nivel industrial.
- Facilitar la replicación a escala industrial mediante estudios de viabilidad y análisis de coste-beneficio.
- Posibilitar la transferencia del sistema de depuración a otros sectores industriales.
- Concienciar sobre los CEs, sus causas, consecuencias y opciones para minimizar su aparición.
- Desarrollar un producto comercial para su lanzamiento una vez finalizado el proyecto.

METODOLOGÍA

CICLODEXTRINAS (CDs)

Las CDs nativas son azúcares cíclicos de seis (α -CDs), siete (β -CDs) u ocho (γ -CDs) unidades de glucosa, unidas por enlaces α (1-4), siendo las β -CDs las más utilizadas debido a su bajo coste y, por tanto, su disponibilidad. A continuación se muestran las estructuras de las CDs:

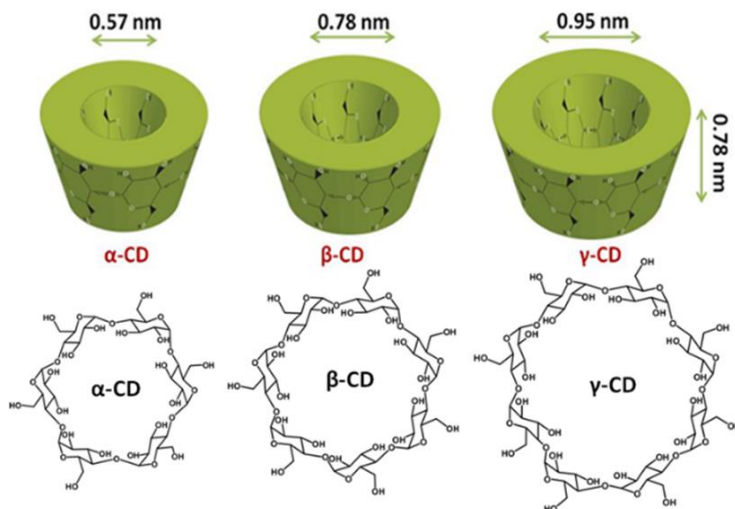


Figura 2. XXXXXXa

A partir de las CDs nativas se obtienen por síntesis química, mediante acilaciones, esterificaciones o eterificaciones de los -OH de los carbonos primarios y secundarios, las CDs modificadas. Con la modificación de las CDs nativas se pretende aumentar su solubilidad acuosa, lo que aumenta su capacidad de complejación. La solubilidad acuosa aumenta debido a cambios en el volumen de la cavidad hidrofóbica. Otras características que mejoran son su estabilidad frente a la luz y el oxígeno así como la estabilidad de la molécula huésped

Además, otro factor a tener en cuenta para seleccionar las CDs adecuadas, como se muestra en la tabla, es su coste. Las CDs nativas son las más económicas, seguidas de las hidroxipropil (HP) que a su vez les siguen las metiladas (Methyl).

CDs	Coste (€/Kg)
α -CDs	192
β -CDs	155
γ -CDs	284
HP- α -CDs	664
HP- β -CDs	476
HP- γ -CDs	728
Methyl- α -CDs	966
Methyl- β -CDs	784
Methyl- γ -CDs	1194

Figura 3. XXXXXXa

CONTAMINANTES EMERGENTES (CEs)

Posteriormente se ha procedido a la selección de los CEs. Para ello se han seleccionado contaminantes de una amplia lista de materias activas detectadas en EDAR urbanas, algunos de ellos en las aguas residuales y depuradas y muchos de ellos en los fangos de la depuradora, y de este catálogo se han seleccionado las sustancias que a su vez se encuentran en la Directiva 2013/39/UE como sustancias prioritarias, o en la Decisión de ejecución (UE) 2015/495 de la comisión de 20 de marzo de 2015 como sustancias en revisión. Se ha tenido en cuenta a su vez la facilidad de manejo de la sustancia en cuanto a su solubilidad en el agua.

la mayoría de los contaminantes proceden sobre todo de su uso agrícola, de tratamientos veterinarios y del uso doméstico como insecticida para el tratamiento de plagas (hormigas, cucarachas, etc.) o para tratamiento de plantas ornamentales. En la siguiente tabla se muestran los compuestos que se han analizado:

Compuesto	Familia	Origen
Clorpirifós	Organofosforado	Insecticida organofosforado de amplio espectro de uso doméstico y agrícola. A nivel doméstico se usa contra plagas de cucarachas, pulgas, y termitas; también se usa en collares de animales domésticos para controlar pulgas y garrapatas. En agricultura se utiliza en diferentes formatos para el control de plagas de insectos y en ganadería para el control de garrapatas.
Imidacloprid	Neonicoticoide	Insecticida sistémico utilizado en agricultura para el tratamiento de plagas en diversos cultivos hortícolas y frutales y también de uso doméstico en el control de hormigas, cucarachas y otros insectos.
Cloroformo	THM	Sustancia cuya presencia es recurrente en las aguas residuales depuradas, sobre todo en aquellas que tienen como tratamiento terciario la desinfección por cloración.
Diclofenaco	Derivado fenilacético	Antiinflamatorio no esteroide con acción analgésica y antipirética de extenso uso en veterinaria (grandes animales: Bovino, porcino y equino) y en salud humana para el tratamiento de trastornos musculoesqueléticos como osteoartritis o artritis reumatoide.
Cypermctrina	Piretroide	Agrícola y doméstico Control de plagas en cultivos y de uso doméstico muy extendido en el control de insectos.
Carbendazima	Bencimidazoles	Fungicida utilizado en agricultura para el tratamiento de diferentes cultivos y también para tratar plantas ornamentales.
Ibuprofeno	Derivado del 2-arilpropionato	Antipirético y analgésico de amplio uso en medicina para el tratamiento de cuadros febriles y dolores leves o moderados y para el tratamiento de enfermedades inflamatorias.
Sulfatiazol	Organosulfurado	Utilizado como antibiótico de acción rápida. Es un compuesto orgánico antimicrobiano de uso muy extendido por vía oral o cutánea.
Triflurarina	Dinitroanilinas	La principal vía de emisión de trifluralina al medio ambiente es a partir de su aplicación en los cultivos, pero podrían darse descargas y vertidos durante la fabricación, transporte y almacenamiento.

Figura 4. XXXXXXa

PROCEDIMIENTOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA)

El tratamiento de contaminantes emergentes en las aguas residuales puede ser un problema muy complejo debido a la gran variedad de familias químicas, la baja biodegradabilidad de muchos de ellos, sus bajos niveles de concentración, etc. Por ello la búsqueda de nuevos métodos para la eliminación eficiente de este tipo de contaminantes es un tema abordado en estos últimos años por numerosos investigadores. Una alternativa que se está demostrando como eficaz, viable y ambientalmente sostenible es la utilización de diversos procesos de oxidación avanzada ya que no cambian la calidad físico-química de las aguas y no incorporan reactivos que generen nuevos compuestos de naturaleza tóxica. La fotocatalisis y los pulsos de luz se encuentran entre este tipo de tecnologías. Podemos señalar, de acuerdo con numerosas referencias bibliográficas, que las principales ventajas de estas tecnologías de oxidación avanzada son:

- a) Capacidad potencial para eliminar contaminantes orgánicos mediante la oxidación de los mismos hasta dióxido de carbono.

b) Reactividad con la mayor parte de compuestos orgánicos. Es hecho es importante ya que, como hemos dicho, se pretende eliminar una gran variedad de compuestos químicos pertenecientes a diferentes familias.

c) Descomposición de los reactivos utilizados como oxidantes, en caso de que se utilicen como apoyo, en productos inocuos.

La tecnología de **pulsos de luz (PL)** se basa en someter a las muestras a pulsos de alta intensidad de una luz de amplio espectro, con el objetivo de degradar fotoquímicamente los pesticidas. Al usarlo en combinación con peróxido de hidrógeno, este compuesto se descompone en radicales hidroxilos que atacarán a las moléculas y consecuentemente las degradarán, produciendo un mayor rendimiento en el proceso.

La **fotocatálisis heterogénea** es una disciplina que incluye una gran variedad de reacciones, entre ellas la descontaminación de agua dentro de un proceso de oxidación avanzada. El proceso fotocatalítico heterogéneo está basado en la excitación de un sólido catalítico, mediante la absorción de luz de distintas longitudes de onda. Una vez activado, este sólido desencadena reacciones que generan grandes cantidades de radicales hidroxilo, que a su vez degradan los CE's al reaccionar con estos.



Equipo de pulsos de luz

Figura 5. XXXXXXa



Equipo de fotocátalisis

Figura 6. XXXXXXa

Las CDs son oligosacáridos cíclicos naturales derivados del almidón con enlaces α -(1,4). Según el nº de unidades de glucosa se clasifican en α (6 unidades), β (7 unidades) y γ (8 unidades), que se diferencian en el tamaño de la cavidad interna.

Gracias a que su cavidad interna es hidrofóbica pueden contener antioxidantes, contaminantes (drogas, productos fitosanitarios, etc.) y otros compuestos.

XXXXXXXXX.



Figura 7. XXXXXXa

RESULTADOS

SINTESIS DE MATRICES POLIMERICAS CON CICLODEXTRINAS

Se han estudiado diferentes métodos para sintetizar polímeros de CDs.
POLÍMEROS CON EPICLORHIDRINA COMO ENTRECruzANTE

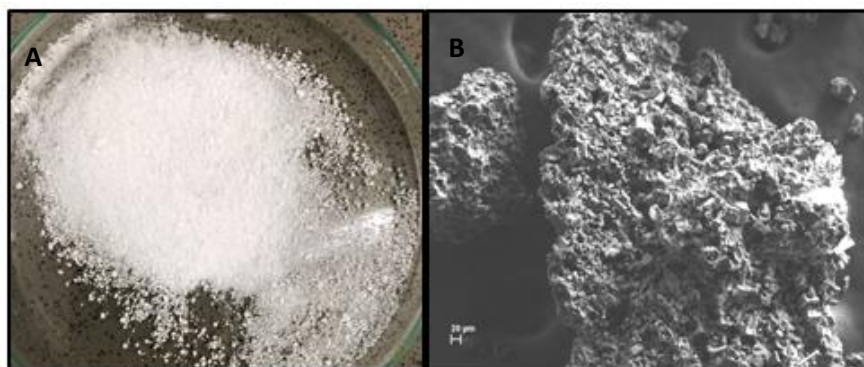
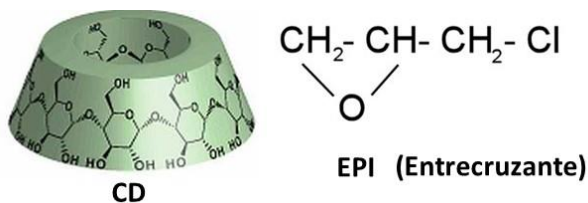


Figura 4. 4A polímero de CDs y EPI. 4B Imagen SEM.

POLÍMEROS CON TETRAFLUOTEREFTALONITRILU COMO ENTRECruzANTE

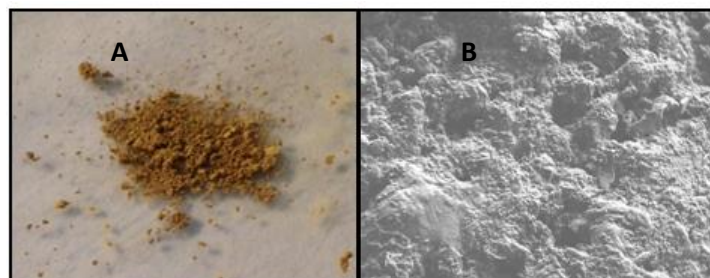
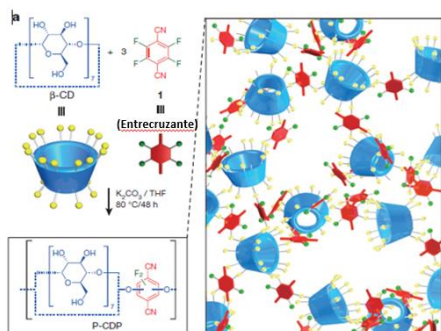


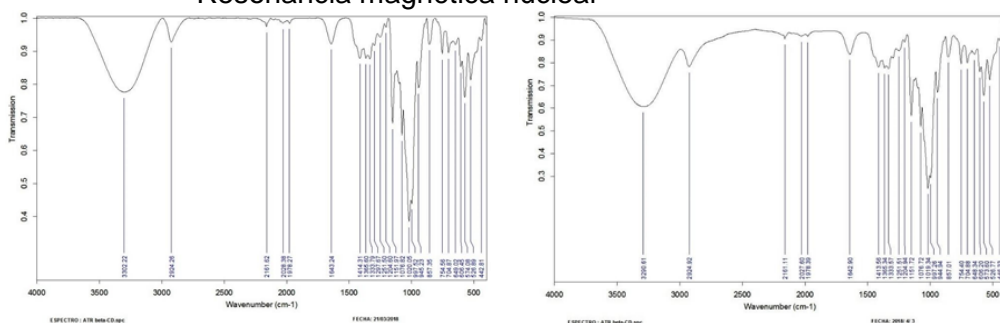
Figura 6. 6A Polímero final. 6B. Polímero en SEM

Una vez sintetizados, se procedió a realizar la caracterización de las siguientes muestras:

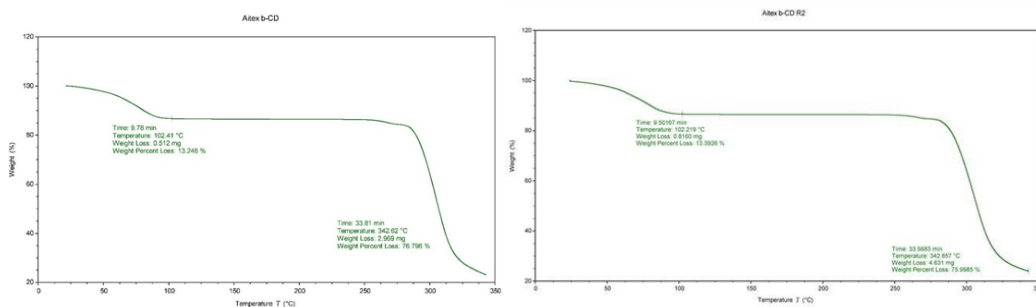
- | | | | |
|--------|------------|----------|--------------|
| 1 b-CD | 2 b-EPI-CD | 3 HPb-CD | 4 HPb-EPI-CD |
| 5 g-CD | 6 g-EPI-CD | 7 HPg-CD | 8 HPg-EPI-CD |

Se realizaron los siguientes análisis:

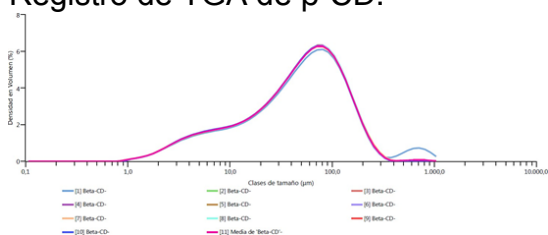
- Espectrometría infrarrojos
- Análisis TGA
- Difracción láser
- Resonancia magnética nuclear



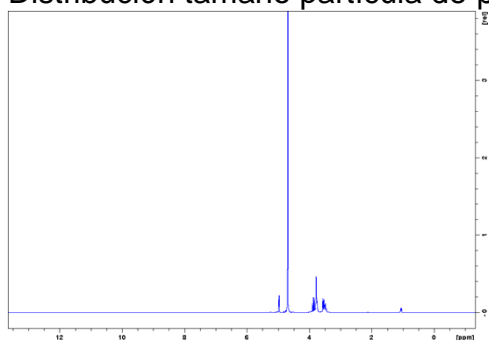
Espectros de FTIR (en modo ATR) de β -CD.



Registro de TGA de β -CD.



Distribución tamaño partícula de β -CD.



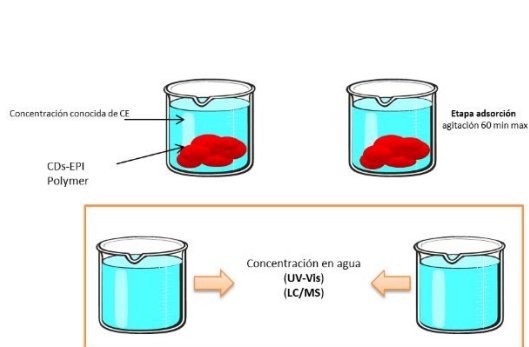
Resonancia magnética nuclear de β -CD

EVALUACIÓN DE LAS MATRICES POLIMÉRICAS.

Se evaluó su capacidad para eliminar CE en las aguas residuales.

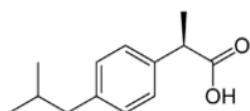
De acuerdo con esto, se investigó la influencia del tiempo de contacto, la dosificación del absorbente, la concentración de CE, el pH de la solución inicial y la temperatura.

Se realizaron experimentos de absorción utilizando polímeros de β -CDs y como muestra agua pura enriquecida con un multipatrón de diferentes contaminantes emergentes. Se utilizó cromatografía líquida MS/MS espectrofotometría para determinar la concentración final de los compuestos en el sobrenadante. Se optimizó el tiempo de contacto para la posterior puesta a punto del prototipo

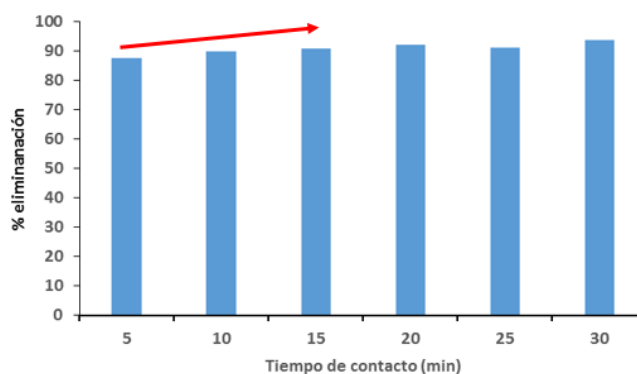


Análito	Polímero			
	α -EPI	β -EPI	γ -EPI	mix-EPI
Clorpirifos	71.5%	74.1%	75.9%	80.5%
Penconazol	83.4%	79.5%	79.1%	82.5%
Fluvalinato	55.8%	96.9%	36.9%	95.6
Imidacloprid	100%	100%	100%	100%
Metil-T	100%	100%	*	91.2%

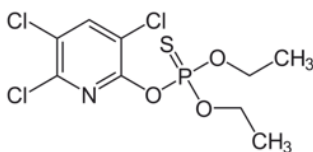
Ibuprofeno



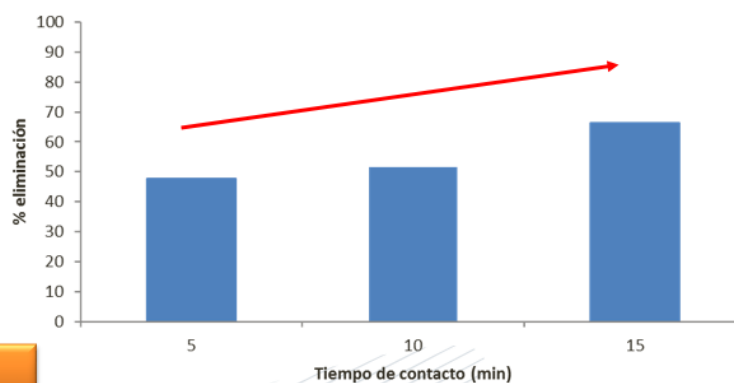
15 min: Eliminación 92 %



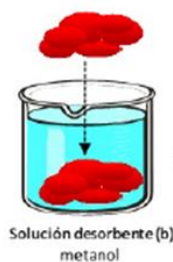
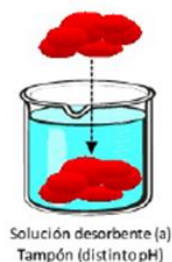
Clorpirifos



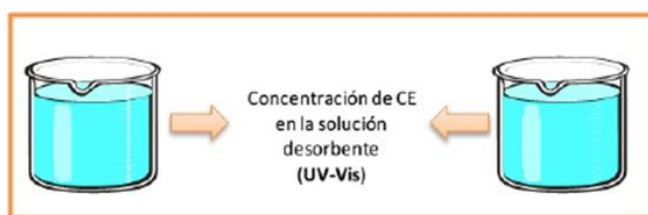
15 min: Eliminación 65 %



Se evaluó la vida útil de los polímeros mediante estudios de regeneración. La regeneración de los polímeros para ser reutilizados y aumentar así su viabilidad económica de cara a un uso industrial se realizó utilizando Tampón acetato pH 4,0

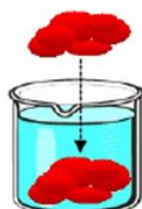


Etapa de Desorción
Agitación (15-60) min

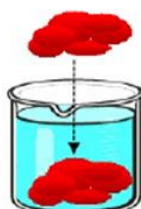


Etapa de Desorción
Optimización del período de agitación

Mismo CD-Polímero



Ciclo 2

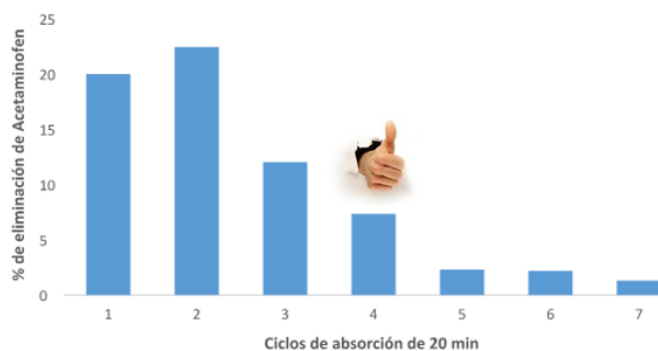


Evaluación de la reusabilidad del polímero y prestaciones (sometido a los mismos procesos de absorción/desorción)
Nº de ciclos

Acetaminofen

Nº de ciclos útiles polímero

[15 mg/L]
1 ciclo
Agitar 20 min
Centrifugar, medir [sobrenadante]
2 ciclo
[15 mg/L]
Repetir agitación y medida
N ciclos
Repetir hasta concentración cte don.



diseño y construcción de la planta piloto de laboratorio para la eliminación de los contaminantes.

consta de los siguientes elementos:

- TK-01: Tanque de almacenamiento de las disoluciones de trabajo.
- TK-02: Tanque de almacenamiento producto.

- TK-03: Tanque de almacenamiento regenerantes.
- TK-04: Tanque de almacenamiento rechazo/retrolavados para oxidación avanzada.
- B-01: Bomba alimentación.
- B-02: Bomba inyección CH₃OH/ Regenerante/Retrolavados
- C-01: Columna de adsorción Ø63 mm.
- C-02: Columna de adsorción Ø90 mm.
- F-01: Filtro entrada 5 µm.
- F-02: Filtro retención material filtrante malla 80 µm.



Figura 8. XXXXXXa

Se realizan diferentes pruebas para determinar los parámetros de operación de la instalación:

- determinar la velocidad de trabajo para el adsorbente: las velocidades lineales a las que se puede trabajar con polímeros de ciclodextrinas son muy bajas. 1. Velocidades de trabajo < 10 m/h.
- 2. Alturas de columna bajas.
- 3. Ciclos de trabajo < 5 minutos
- 4. Grandes problemas de ensuciamiento.
-
- Estos factores nos impiden pensar en un sistema de adsorción tradicional trabajando en sentido de flujo descendente ya que el sistema necesitaría retrolavados constantes y no se llegaría al tiempo de contacto mínimo para la eliminación de contaminantes.

- como solución alternativa se realizaron pruebas para trabajar en lecho fluidizado. Vemos que trabajando con lecho fluidizado no tenemos pérdidas de carga altas permaneciendo estables a tiempos elevados.

Con los datos obtenidos concluimos:

- Lecho fluidizado
- Velocidades menores de 12 m/h
- Alturas de lecho de 550 mm y con columnas de 1500 mm de altura cilíndrica.

ESTUDIO DE LAS CAPACIDADES DE DESTRUCCIÓN DE LOS DIFERENTES TIPOS DE CONTAMINANTES CON LAS TECNOLOGÍAS DE PULSOS DE LUZ Y FOTOCATÁLISIS.

Para realizar los ensayos de fotocatalisis, se llenó el tanque con una cantidad de entre 100-200 litros de agua, y tanto el agua osmotizada como el agua procedente de la depuradora fueron enriquecidas con los compuestos orgánicos de la tabla 1, que pertenecen a diferentes familias de fitosanitarios y fármacos, en concentraciones próximas a las que se han observado en las analíticas de diferentes EDAR urbanas, con el fin de reproducir al máximo las condiciones reales de trabajo. Debido a que el tanque incorpora una bomba de flujo variable, que es la que impulsa el agua para hacerlo pasar a través del equipo de fotocatalisis, se puede seleccionar la velocidad de flujo deseada. Dependiendo de la prueba ensayada, se añadió o no un 0.1% de H₂O₂, se acidificó el pH del agua, se varió el tiempo de contacto entre el agua y el fotocatalizador o se variaron las concentraciones iniciales de los contaminantes.

Se utilizó un equipo de fotocatalisis con una capacidad de 1 dm³, con una lámpara UV de 26 W, con TiO₂ como catalizador, administrando una dosis de energía de 400 J/m²

En los ensayos con pulsos de luz, las muestras fueron tratadas en discontinuo en vasos de precipitado, utilizándose dos vasos simultáneamente durante el tratamiento, cada uno con 170 mL de muestra y aplicándose 45 pulsos de luz. Este número de pulsos se consideró adecuado en función de los resultados obtenidos en el informe técnico previo

Para observar si los resultados son reproducibles y verificar si se sigue una tendencia en la degradación de los diferentes compuestos, se realizaron diferentes pruebas usando las diferentes matrices, cambiando los distintos parámetros que pueden influir en la eficacia del tratamiento.

Para el agua osmotizada se realizaron tres pruebas, cada una de ellas con diferentes experiencias:

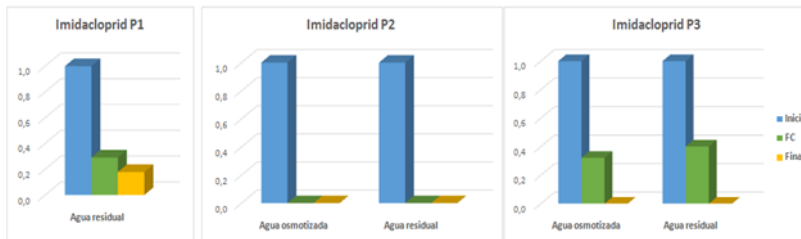
- Prueba 1:
 - Estudio del efecto de la velocidad de flujo sobre la capacidad de la fotocatalisis en la degradación de contaminantes emergentes.

- Estudio del efecto de la adición de H₂O₂ sobre la capacidad de la fotocatalisis en la degradación de contaminantes emergentes.
- Estudio del efecto del pH del agua sobre la capacidad de la fotocatalisis en la degradación de contaminantes emergentes.
- Prueba 2:
 - Estudio del efecto de la concentración inicial de contaminantes sobre la capacidad de la fotocatalisis en la degradación de contaminantes emergentes.
 - Estudio del efecto de la adición de H₂O₂ sobre la capacidad de la fotocatalisis en la degradación de contaminantes emergentes.
- Prueba 3:
 - Estudio del efecto de la fotocatalisis sobre la degradación de contaminantes emergentes.
 - Estudio de la adición de H₂O₂ sobre la degradación de contaminantes emergentes.

Para el agua depurada se realizaron tres pruebas, cada una de ellas con diferentes experiencias:

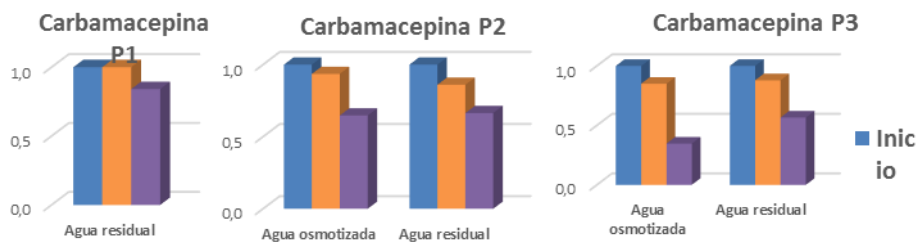
- Prueba 1:
 - Estudio del efecto de la fotocatalisis sobre la degradación de contaminantes emergentes.
 - Estudio de la adición de H₂O₂ sobre la degradación de contaminantes emergentes.
- Prueba 2:
 - Estudio del efecto de la concentración inicial de contaminantes sobre la capacidad de la fotocatalisis en la degradación de contaminantes emergentes.
 - Estudio del efecto de la adición de H₂O₂ sobre la capacidad de la fotocatalisis en la degradación de contaminantes emergentes.
- Prueba 3:
 - Estudio del efecto de la fotocatalisis sobre la degradación de contaminantes emergentes.
 - Estudio de la adición de H₂O₂ sobre la degradación de contaminantes emergentes.

IMIDACLOPRID							
	AGUA OSMOTIZADA			AGUA DEPURADA			
	PRUEBA 2		PRUEBA 3	PRUEBA 1	PRUEBA 2		PRUEBA 3
	Concentración n 1	Concentración n 2			Concentración n 1	Concentración n 2	
Inicio	No detectado	3,83	1,71	11,43	No detectado	4,70	1,97
5 seg	No determinado	No determinado	1,70 (0,58%)	No determinado	No determinado	No determinado	1,95 (1,02%)
25 seg	No detectado	0,00 (100%)	0,55	3,33 (70,87%)	No detectado	0,00 (100%)	0,79 (59,49%)
+ H ₂ O ₂ , 25 seg	No determinado	0,00	0,00 (100%)	2,04 (38,74%)	No determinado	0,00	0,00 (100%)



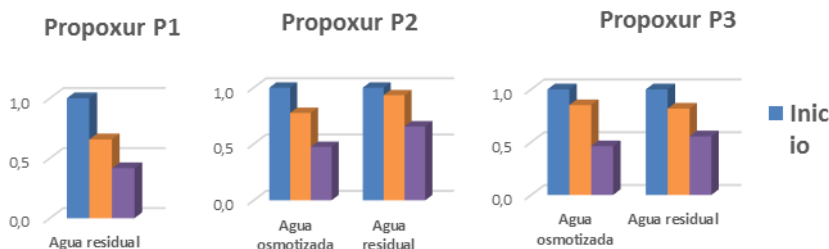
FAMILIA NEONICOTINOIDES: IMIDACLOPRID

	CARBAMACEPINA						
	AGUA OSMOTIZADA			AGUA DEPURADA			
	PRUEBA 2		PRUEBA 3	PRUEBA 1	PRUEBA 2		PRUEBA 3
	Concentración 1	Concentración 2			Concentración 1	Concentración 2	
Inicio	1,63	6,20	9,04	2,39	1,49	10,70	9,42
5 seg	No determinado	No determinado	8,93 (1,22%)	No determinado	No determinado	No determinado	8,72 (7,43%)
25 seg	1,42 (12,88)	5,80 (6,45%)	7,68 (14,00%)	2,39 (0,00%)	1,40 (6,04)	9,20 (14,02%)	8,28 (5,05%)
+ H ₂ O ₂ 25 seg	No determinado	4,01 (30,86%)	3,14 (59,11%)	2,01 (15,90)	No determinado	7,10 (22,83%)	5,33 (35,63%)



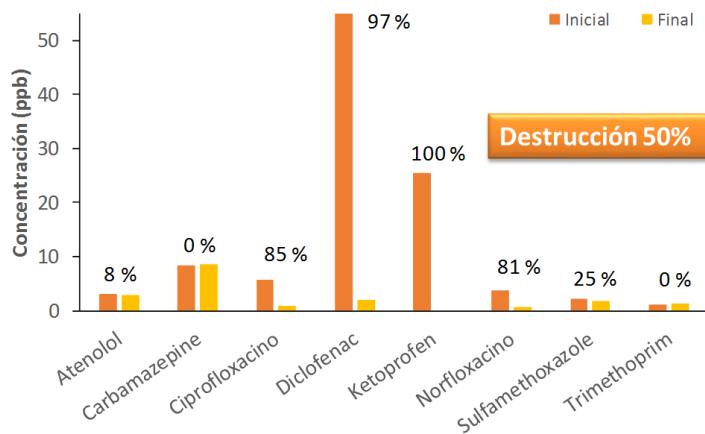
FARMACOS: CARBAMACEPINA

	PROPOXUR						
	AGUA OSMOTIZADA			AGUA DEPURADA			
	PRUEBA 2		PRUEBA 3	PRUEBA 1	PRUEBA 2		PRUEBA 3
	Concentración 1	Concentración 2			Concentración 1	Concentración 2	
Inicio	1,02	7,49	7,97	9,99	1,09	6,25	8,66
5 seg	No determinado	No determinado	7,50 (5,90%)	No determinado	No determinado	No determinado	8,60 (0,69%)
25 seg	0,80 (21,57%)	5,81 (22,43%)	6,78 (9,60%)	6,56 (34,33%)	0,99 (9,17%)	5,83 (6,72%)	7,08 (17,67%)
+ H ₂ O ₂ 25 seg	No determinado	3,55 (38,98%)	3,68 (45,72%)	4,16 (36,59%)	No determinado	4,10 (29,67%)	4,81 (32,06%)

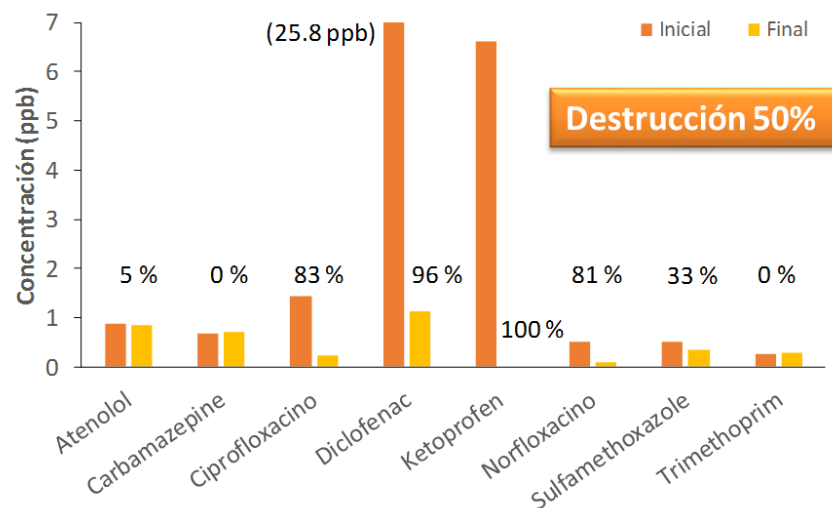


FITOSANITARIOS: PROPOXUR

En los ensayos con pulsos de luz, las muestras fueron tratadas en discontinuo en vasos de precipitado, utilizándose dos vasos simultáneamente durante el tratamiento, cada uno con 170 mL de muestra y aplicándose 45 pulsos de luz. Este número de pulsos se consideró adecuado en función de los resultados obtenidos en el informe técnico previo



Aplicación de pulsos de Luz (fármacos a elevadas concentraciones iniciales)



Aplicación de pulsos de Luz (fármacos a bajas concentraciones iniciales)

DISEÑO E INGENIERÍA DE DETALLE DEL PROTOTIPO SEMI-INDUSTRIAL DE TRATAMIENTO DE AGUAS.

El sistema consta de dos líneas de adsorción alternativas, una activa y la otra en regeneración/desorción/reposo para tratar un caudal de 3000 l/h. El resto de equipos serán comunes.

Se ha considerado una bomba sumergible para la captación en continuo del efluente desde la EDAR de manera que este sea llevado a un tanque de alimentación al equipo. El tanque estará dotado de niveles mínimo y máximo de manera que activa esta bomba proporcionando el agua necesaria para el proceso.

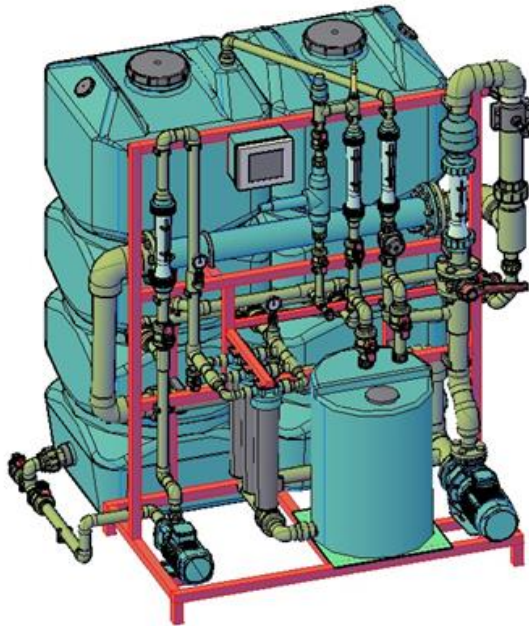
Una vez el efluente se encuentre en el depósito de alimentación, una bomba centrífuga tomará el efluente de este tanque y lo hará pasar a través del sistema de pretratamiento compuesto por una microfiltración y un sistema de UF con membranas cerámicas para evitar que pasen sustancias no deseadas y produzcan la colmatación del material adsorbente. Una vez el agua se ha acondicionado físicamente, y previo control de parámetros de pH y turbidez, se introduce en uno de los dos filtros de material adsorbente. Siempre habrá uno en servicio y otro en proceso de desorción o espera, de forma que el proceso sea en todo momento en continuo. A la salida del proceso de adsorción se instalará un equipo de fotocátalisis de manera que quede eliminada por oxidación cualquier traza de contaminante que no haya sido retenida.

Finalmente, el agua será conducida a un tanque de agua producto, el cual proveerá de un almacenamiento de agua necesario para efectuar el proceso de desorción, retrolavado y esponjado de los lechos de material adsorbente.

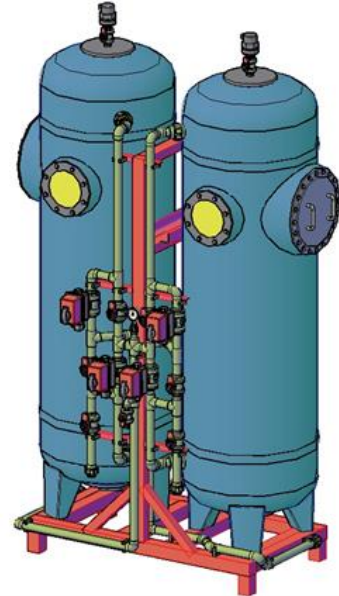
El agua será evacuada del depósito por un rebosadero hacia la corriente de salida de la EDAR, de forma que este siempre permanezca lleno y con agua en movimiento.

El proceso de desorción será efectuado cuando el tiempo estimado de colmatación se haya cumplido. Para ello, una bomba de membrana tomará el desorbente en la concentración y caudal calculados para introducirlos en la columna de polímeros de ciclodextrinas con el fin de producir el desplazamiento del contaminante hacia la disolución, volviendo a dejar los polímeros de ciclodextrinas con su capacidad de adsorción inicial.

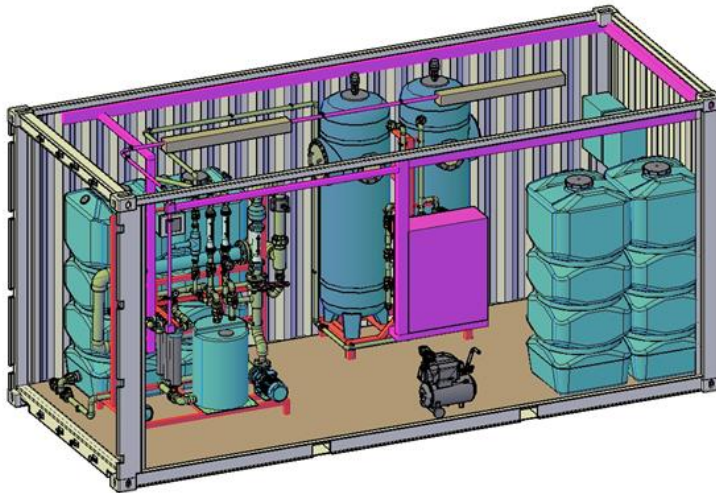
El producto de la desorción cargado en contaminantes, se acumulará en un tanque de rechazo para su posterior tratamiento. Este producto se bombeará a una velocidad adecuada a través de un sistema de pulsos de luz capaz de destruir los contaminantes que ha arrastrado. Este proceso será optimizado para que la duración del mismo sea algo menor que el tiempo útil de saturación del lecho, de esta manera se podrá dimensionar de una forma racional el equipo de pulsos de luz.



Unidad de pretratamiento



Torres de adsorción con CDs



Diseño planta semiindustrial completa

DISEÑO ABASTECIMIENTO ENERGÉTICO MEDIANTE ENERGÍA SOLAR FOTOVOLTAICA.

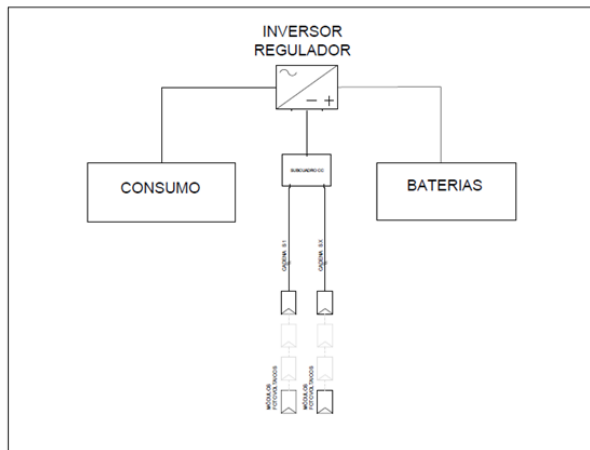
A la hora de diseñar y construir el sistema de energía solar fotovoltaica para el abastecimiento energético del prototipo semi-industrial el primer paso que se debe llevar a es conocer los consumos de los componentes que lo forman y con ello dimensionar en consecuencia el sistema energético. Para poder conocer los consumos de cada

componente, un dato clave a considerar es el caudal de circulación el prototipo, el cual se fijó al principio del proyecto basándose en los estudios previos.

Fruto de estos estudios previos se han alcanzado algunas conclusiones que podrán usarse en el diseño final del sistema energético mencionado. En primer lugar, se han inventariado aquellos equipos que necesitan electricidad para su funcionamiento.

Equipo
Bomba de captación de agua EDAR
Bomba de proceso
Bomba de limpieza
Compresor
Turbidímetro
Medidor de PH
Caudalímetro
Bomba desorción proceso
2 Equipos de fotocátalisis
Equipo de Pulsos de luz

En segundo lugar, se han establecido los componentes de la instalación fotovoltaica aislada:



UBICACIÓN PLANTA PILOTO: EDAR CABEZO BEAZA, CARTAGENA, MURCIA.

Se ha realizado un estudio de las EDAR gestionadas por Hidrogea, evaluando caudales de tratamiento (medios y estacionales), tipología de las aguas residuales a tratar y concentración de contaminantes en las mismas.

Tras este análisis se ha seleccionada la EDAR de la Aljorra para la instalación de la planta piloto y la realización de la experiencia demostradora semiindustrial por las siguientes razones:

- o Ubicación y accesibilidad: de las EDARs estudiadas, la Aljorra junto con Cabezo Beaza son las que mejor comunicación tienen y las que están más cercanas de los diferentes grupos de trabajo que componen el Consorcio de Investigación.
- o Diferencias de caudal: A pesar de que como en casi todas las EDAR estudiadas por unas u otras razones tienen diferencias en el caudal tratado en los meses de verano respecto a los de invierno, en el caso de la EDAR de la Aljorra estas no son muy significativas y como aspecto muy importante no parece que tengan repercusión en la calidad físico-química del agua depurada.
- o Tipología de agua residual tratada: la EDAR recibe aguas residuales de naturaleza urbana, pero está situada en una zona de actividad agrícola intensa y en menor medida industrial lo que asegura la presencia de una diversidad de materias activas de origen fitosanitario y farmacológico interesante para las experiencias propuestas.
- o Instalaciones: Esta depuradora dispone de un tratamiento biológico muy robusto y de un tratamiento terciario en uso que a la vista de los resultados físico-químicos del agua depurada, esta presenta una calidad homogénea, sostenida y adecuada para nuestros fines durante todo el año.
- o Respecto al personal: dispone de personal suficiente y con una preparación adecuada para realizar labores de seguimiento que serán necesarias para la consecución de los objetivos buscados con las pruebas piloto proyectadas. A este respecto se tiene previsto llevar a cabo una jornada formativa sobre las características técnicas de la planta piloto y de sus necesidades de seguimiento y mantenimiento previo a la instalación de la misma.

XXX.

- XXXX.



Figura 9. XXX.

CONCLUSIONES

El uso de ciclodextrinas como método para eliminar CE del agua ha demostrado ser muy eficiente. Más del 50% de los compuestos probados fueron eliminados con al menos 95% de eficacia. En el 78% de los

compuestos la eficacia de eliminación fue del 80% y se logró una eliminación total para el 35% de los compuestos ensayados.

El análisis de la eficacia de eliminación en función del tiempo para β -CDs-EPI demuestra que alcanza sus valores más altos en los primeros 5-15 min.

La adsorción de ciproconazol y tebuconazol no sigue una cinética de pseudo primer orden, ya que este modelo es solamente apropiado para las primeras etapas de la adsorción, y la adsorción del CE por el polímero es rápida. En consecuencia, los datos experimentales (qe cal y R2) se ajustaron al modelo de pseudo segundo orden.

La isoterma de Freundlich presenta el mejor ajuste a los datos experimentales, indicando que la adsorción de ciproconazol y tebuconazol desde la disolución acuosa al polímero de CD ocurre en una superficie heterogénea, mediada por múltiples capas de adsorción.

Entre todas las disoluciones utilizadas para la desorción (metanol y diferentes tampones), el tampón acetato pH 4,0 resultó ser la disolución más efectiva, llegando a una desorción del 85%, mientras que el metanol solo es capaz de desorber un 10 %.

Tras 4 ciclos de adsorción de 20 min, la capacidad de eliminación de CE disminuye hasta valores del 10 %, alcanzando su límite de saturación).

La capacidad de desorción de tampón acetato pH 4 para poder extraer una alta [CE] tiene lugar en los primeros 10 minutos del proceso.

POA

El tratamiento de 5 segundos FC no obtiene un efecto significativo en la degradación de la mayoría de los contaminantes.

Los rendimientos en agua osmotizada son levemente superiores al agua residual.

La fotocatalisis supone un método efectivo para la eliminación de compuestos orgánicos emergentes para la mayoría de las familias ensayadas.

La adición de H₂O₂ ayuda a aumentar el rendimiento del tratamiento en ambos sistemas de oxidación avanzada.

El tratamiento con pulsos de luz resultó más efectivo en degradar fármacos (50 % de eficacia) que para degradar fitosanitarios (26-33 %), existiendo una amplia variabilidad en función del compuesto (0-100%).

La velocidad de reacción de degradación de los diferentes compuestos (k) sigue, de forma clara, una cinética de pseudo primer orden usando como matriz agua osmotizada. Sin embargo en las aguas residuales los resultados no han sido concluyentes

xxxxx.

REFERENCIAS

- Szejtli, J. ``Past, present, and future of cyclodextrin research`` *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 1825–1845.
- OMS - Guías para la calidad del agua potable, 2003, http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_full_lowres.pdf
- Székács, A., Trummer, N., Adányi, N., Váradi, M., Szendrő, I. ``Development of a non-labeled immunosensor for the herbicide trifluralin via optical waveguide lightmode spectroscopic detection`` *Anal Chem.* (487) 31-42.
- Morales, C., Rodríguez, N., El Clorpirifós: posible disruptor endocrino en bovinos de leche`` *Review. Col. Cienc. Pec.* 17 (2004) 255-266
- Garcés, Luis F., Mejía, Edwin A., Santamaría, Jorge J., ``La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales`` *Revista Lasallista de Investigación [en línea]* (2004), <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=69511013>
- Carbajo, J. (2013). *Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO2.* Doctorado. CSIC, Universidad Autónoma de Madrid.
- Herrmann, J. (1999). *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants.* *Catalysis Today*, 53(1), pp.115-129. xxxxx
- xxxx
- xxxxx.