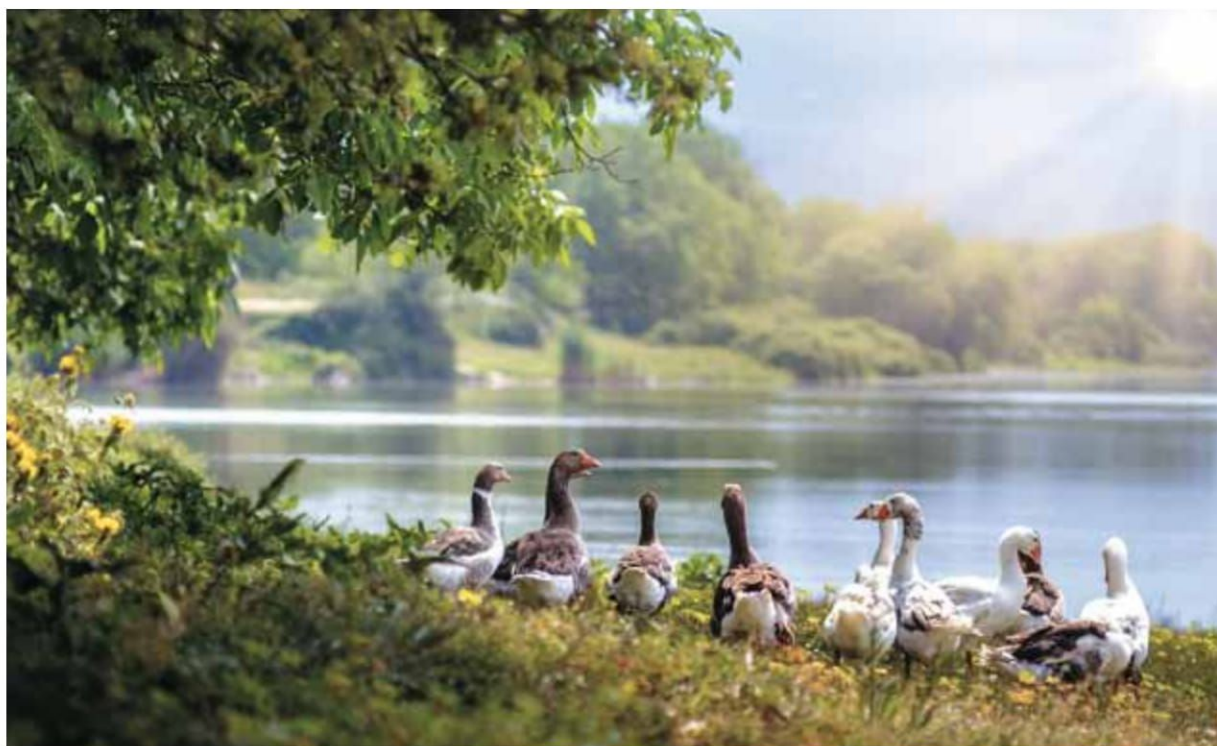


APLICACIÓN DE NUEVAS TECNOLOGÍAS DE ADSORCIÓN Y OXIDACIÓN AVANZADA EN LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS. LIFE CLEAN UP

MARTÍNEZ, SOFIA¹; GABALDÓN, JOSÉ A.²; SERNA, TERESA R.³; MORTE, JOSÉ A.⁴; AMORÓS, ÓSCAR⁵; COSMA, PINALYSA⁶; FINI, PAOLA⁷; AYUSO, MIGUEL¹

■ ¹ ASOCIACIÓN EMPRESARIAL DE INVESTIGACIÓN CENTRO TECNOLÓGICO NACIONAL DE LA CONSERVA Y ALIMENTACIÓN, SPAIN. ■ ² UNIVERSIDAD CATÓLICA SAN ANTONIO DE MURCIA. SPAIN.

■ ³ HIDROGEA, GESTIÓN INTEGRAL DE LAS AGUAS DE MURCIA, S.A., SPAIN. ■ ⁴ HIDROTEC TRATAMIENTO DE AGUAS, S.L., SPAIN. ■ ⁵ REGENERA LEVANTE, S.L., SPAIN. ■ ⁶ UNIVERSIDAD ALDO MORO DE BARI, ITALY. ■ ⁷ CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE, ITALY.



EN LA ACTUALIDAD, UNA GRAN CANTIDAD DE CONTAMINANTES Y SUBPRODUCTOS DERIVADOS DE PROCESOS INDUSTRIALES SON DESCARGADOS DIARIAMENTE AL AGUA, COMO PUEDEN SER DISOLVENTES, COLORANTES, PLAGUICIDAS, PRODUCTOS DE COSMÉTICA E HIGIENE, MEDICAMENTOS, ETC. ESTOS CONTAMINANTES, CONOCIDOS COMO CONTAMINANTES EMERGENTES DEBIDO A LA RECIENTE CONCIENCIACIÓN SOCIAL TANTO DE SU PRESENCIA COMO DE LAS CONSECUENCIAS QUE ACARREAN, SON ALTAMENTE PELIGROSOS DEBIDO A SUS DIVERSOS EFECTOS SECUNDARIOS Y A LA EMBRIOTOXICIDAD, MUTAGENICIDAD, TERATOGENICIDAD Y CARCINOGENICIDAD, ASÍ COMO A LOS TRASTORNOS DE SALUD EN LOS SERES HUMANOS (DISFUNCIÓN DEL RIÑÓN, DEL SISTEMA REPRODUCTIVO, DEL HÍGADO, DEL CEREBRO Y DEL SISTEMA NERVIOSO CENTRAL).

“EL PROYECTO LIFE CLEAN UP CUENTA CON LA PARTICIPACIÓN DEL CTC, HIDROGEA, HIDROTEC, REGENERA, UNIBA Y CNR (ITALIA)”

Entre los contaminantes más recurrentes están los productos fitosanitarios cuyos efectos sobre la salud son muy diversos, dada la gran variedad de su naturaleza química, estando relacionados con diversas enfermedades incluidos cánceres, leucemia y asma, así como disrupciones hormonales (Kim et al., 2017). Del mismo modo se han detectado productos de desinfección (DBP), como pueden ser los trihalometanos (THM), subproductos halogenados que se forman durante la desinfección del agua al reaccionar el cloro con la materia orgánica, que se han relacionado con un mayor riesgo de ciertos cánceres y efectos adversos en la reproducción (Hua & Yeats, 2010). Por su parte, también los productos farmacéuticos son peligrosos, especialmente en el caso de los antibióticos, pues confieren resistencia a ciertos microorganismos, ya que su presencia continuada en el medio supone una presión selectiva que favorece la adaptación de dichos microorganismos (Aparicio et al, 2015).

Estos compuestos son vertidos de forma continua con las aguas residuales industriales y domésticas a través de descargas industriales (fitosanitarios, subproductos de desinfección, aditivos), excreción (productos farmacéuticos, hormonas y anticonceptivos, productos de cuidado personal) o eliminación de sustancias no utilizadas o caducadas. Además, las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) no disponen de las tecnologías de tratamiento adecuadas para su completa eliminación, por lo que son vertidos continuamente al medio ambiente. De este modo, su continua presencia en el medio, aún en bajas concentraciones, hace que éstos compuestos no necesiten ser persistentes para ocasionar efectos adversos de elevada importancia (Liñán, 2015).

Así mismo, los contaminantes se liberan en el medio ambiente en formas que son fácilmente asimilables por la fauna y la flora, pudiendo tener carácter bioacumulativo en los organismos y experimentando biomagnificación a través de la cadena alimentaria. Así, el efecto de estos compuestos en el medioambiente dependerá de su concentración, persistencia, bioacumulación, tiempo de exposición y/o mecanismos de biotransformación o eliminación.

Cabe destacar que aunque la mayoría de estos contaminantes no están todavía regulados, cada vez más son objeto de normativa, por lo que la Unión Europea ha publicado varias directivas como la Directiva 2013/39/UE del 24 de agosto del 2013, traspuesta al ordenamiento español mediante el Real Decreto 817/2015, en el que se reflejan hasta 45 sustancias prioritarias y en el que se establecen criterios de calidad para diferentes sustancias como el Cloroformo (con una concentración máxima admisible (CMA), de 2.5 µg/L). Esta lista se amplía hasta 75 sustancia en observación mediante el Anexo de la Decisión de Ejecución (UE) 2015/495 de la Comisión de 20 de marzo de 2015. Así mismo,

en España se promulgó el Real Decreto 1620/2007 para la regulación de la reutilización del agua residual depurada que recoge el cumplimiento de ciertos requerimientos de calidad que, sin embargo, no recoge ninguna de estas sustancias. Es por ello que actualmente se ha desarrollado un borrador que sí recoge estas sustancias (fármacos, productos de desinfección, fitosanitarios) como criterios de calidad ambiental y que será mucho más exigente. Así, en un futuro cercano va a ser necesario la eliminación de estos compuestos por parte de las EDAR para cumplir con las políticas de reutilización.

El proyecto Life Clean Up, liderado por la UCAM y que cuenta con la participación del CTC, Hidrogea, Hidrotec, Regenera, UNIBA y CNR (Italia), tiene como objetivo principal la validación de un sistema de eliminación de CE de las aguas residuales tratadas eficaz, sostenible y económico, que consistirá en hacer pasar el agua a través de un polímero de ciclodextrinas, que atraparán un alto porcentaje de dichos compuestos. Posteriormente y para los compuestos que no hayan sido retenidos, se realizará un tratamiento de oxidación mediante procesos de oxidación avanzada (POA), el cual no incorporan reactivos al agua ni modifica sus características fisicoquímicas, obteniendo finalmente aguas depuradas libres de contaminantes emergentes.

Caracterización de aguas

En primer lugar y para determinar la complejidad y magnitud del problema mencionado, se ha llevado a cabo una caracterización de las aguas residuales depuradas, realizando un estudio en cuanto al contenido en contaminantes emergentes en 6 EDAR diferentes y durante 9 meses, de forma que los datos obtenidos representen al máximo la situación global y sean lo más significativos posibles.

De este modo, se ha detectado la presencia de diferentes contaminantes orgánicos en las aguas, derivados principalmente de tratamientos fitosanitarios y farmacéuticos. Cabe destacar la presencia del Clorpirifós (insecticida organofosforado no sistémico de amplio espectro, especialmente usado para el control de plagas de cucarachas, pulgas y termitas, en cítricos, trigo y leguminosas y a nivel doméstico), la Cipermetrina (insecticida piretroide de amplio espectro usado en el control de plagas a nivel agrícola, doméstico y veterinario, contra voladores y rastreros), y del trihalometano Cloroformo (trihalometano detectado con mayor frecuencia y en mayor concentración, fruto de la reacción del cloro activo administrado con las sustancias orgánicas presentes en el agua), identificados como sustancias prioritarias en la Directiva 2013/39/UE del 24 de agosto del 2013 y en el Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental.

Concentración (mg/L)	EDAR con cloración	EDAR sin cloración
Trihalometanos	←0.10 [ND-0.320]	←0.10 [ND-0.0076]
Cloroformo	0.0144 [ND-0.0143]	0.0023 [ND-0.0071]
Bromodiclorometano	0.0091 [ND-0.096]	0.0001 [ND-0.0011]
Clorodibromometano	0.0070 [ND-0.081]	ND
Bromoformo	0.0035 [ND-0.095]	ND
Tricloroetano	ND	ND
Tetracloroetano	0.0005 [ND-0.038]	ND
*ND: No Detectado		

Tabla 1. Valores medios y rangos de concentraciones para los diferentes trihalometanos.

Compuesto	Concentración (µg/L)
Acetamiprid	0.0006-0.0011
Carbendazima	0.0004-0.0031
Cipermetrina	0.0006-0.0010
Clorpirifós	0.0006-0.0008
Imazalil	0.0011-0.0014
Imidacloprid	0.0002-0.0063

Tabla 2. Rangos de concentración de fitosanitarios registrados de manera usual en las diferentes EDAR.

Así mismo, hemos podido observar una notable diferencia entre contenido en trihalometanos (THM) de las aguas cuyo tratamiento terciario corresponde a una cloración y las que no han sido desinfectadas mediante cloración, tal y como se muestra en la Tabla 1. De este modo, el contenido en THM es, de forma general, mucho más elevado en el primer caso, detectándose THM en la práctica totalidad de muestreos. Esto se debe, como se ha comentado anteriormente, a que los trihalometanos se forman al reaccionar el cloro libre administrado con las sustancias orgánicas, de forma que la concentración y especie formada dependerá, entre otros factores, del contenido y naturaleza de los compuestos orgánicos presentes.

Junto con la Cipermetrina y el Clorpirifós, existen otros compuestos fitosanitarios cuya presencia es recurrente en las aguas (Tabla 2), como son los insecticidas neonicotinoides Acetamiprid e Imidacloprid, este último prohibido en exteriores por la Unión Europea en abril de 2018 y cuya restricción entrará en vigor a finales de año. Este grupo de insecticidas se incluye en los grupos de sustancias en observación reflejados en el Anexo de la Decisión de Ejecución (UE) 2015/495 de la Comisión de 20 de marzo de 2015. Además, se detecta un amplio rango de sustancias que, aunque no están incluidas en esta normativa, pertenecen a familias de compuestos orgánicos de naturaleza tóxica, para los que se han descrito efectos adversos sobre el medio ambiente. Algunos de ellos son el Imazalil, fungicida sistémico inhibidor de la biosíntesis del ergosterol utilizado post-cosecha para evitar diversas enfermedades producidas por hongos especialmente en cítricos, manzana y pera. La Carbendazima, fungicida sistémico de acción preventiva y curativa utilizado sobre todo en alcachofa, tomate, vid y mandarina, entre otros.

Compuesto	Concentración (mg/L)
Metil tiofanato	0.0001
Metomilo	0.0002
Penconazol	0.0003

Tabla 3. Concentraciones de fitosanitarios registradas de manera puntual en las diferentes EDAR.

Otros compuestos fitosanitarios, sin embargo, aparecen de forma esporádica y puntual en ciertas depuradoras (Tabla 3). Esto se debe a que el uso de fitosanitarios puede depender de la estacionalidad, así como del tipo de cultivo, y las aguas que arrastran este tipo de contaminantes tienen mayor dificultad para llegar a las aguas urbanas, de forma que en la mayoría de los casos pueden acabar en acuíferos o contaminando los suelos. Es por ello que si se realizase un estudio continuo del contenido en fitosanitarios en las aguas se encontraría una elevada variedad de sustancias cuyas concentraciones también serían variables. Es el caso de compuestos como el Metomilo (carbamato con actividad insecticida y acaricida por vía sistémica, usado contra plagas agrícolas y domésticas y en entornos ganaderos), el Metil tiofanato (tiocarbamato sistémico con movilidad por el xilema y por el floema, y actividad fungicida, preventiva y curativa, sobre enfermedades producidas por hongos endo y ectoparásitos), o el Penconazol (fungicida utilizado en agricultura para el tratamiento de diferentes cultivos y también para tratar plantas ornamentales).

Por su parte, la presencia de compuestos farmacológicos es mucho más habitual en todas las depuradoras y, de forma general, las concentraciones detectadas respecto a los compuestos fitosanitarios son más elevadas (Tabla 4). Esta disparidad entre la presencia de fitosanitarios y fármacos en las aguas se debe a que el uso de productos farmacéuticos es mucho más continuado durante todo el año y está extendido a toda la población, cuyas aguas residuales son descargadas a las diferentes EDAR. Los que se detectan en mayor proporción y concentración son el Diclofenaco (antiinflamatorio no esteroideo (AINE), con un uso extendido tanto en veterinaria en grandes animales (bovinos, porcinos y equinos) como en salud humana) que, junto con los Neonicotinoides se incluye dentro de las sustancias en observación reflejados en el anexo de la Decisión de Ejecución (UE)



Compuesto	Concentración (mg/L)
Atenolol	0.0001-0.0013
Carbamazepina	0.0001-0.0019
Ciprofloxacino	0.0001-0.0027
Diclofenaco	0.0001-0.0219
Ketoprofeno	0.0001-0.0025
Norfloxacino	0.0001-0.0008
Sulfametoxazol	0.0001-0.0065

Tabla 4. Rangos de concentración de fármacos registrados de manera usual en las diferentes EDAR.

2015/495 de la Comisión de 20 de marzo de 2015. La Carbamazepina (antiepiléptico y estabilizador del estado), el Ciprofloxacino y el Norfloxacino (antibióticos de la familia de las fluoroquinolonas usados en infecciones producidas por bacterias en humanos y animales), el Ketoprofeno (AINE utilizado tanto en humanos como en perros y gatos), el Atenolol (β -bloqueante utilizado en el tratamiento problemas cardiovasculares en humanos y veterinaria) y el Sulfametoxazol (sulfonamida que se utiliza junto a la Trimetoprima como medicamento antibacteriano para el tratamiento de infecciones urinarias o neumonía, entre otras) son algunos de los compuestos farmacológico también detectados de forma recurrente en las aguas tratadas.

Así, podemos afirmar que existe una elevada presencia de compuestos orgánicos como productos de desinfección o compuestos fitosanitarios o farmacéuticos que provocan la contaminación de las aguas. Esto se debe a que los tratamientos convencionales llevados a cabo en las estaciones depuradoras son insuficientes para la eliminación completa de estas sustancias. Hasta la fecha, se han utilizado diferentes tratamientos alternativos que presen-

Desinfectante	DBP principal
Cloración (HOCl/OCl ⁻) (hipoclorito/cloro)	Trihalometanos y ácidos haloacéticos, cloratos
Dióxido de cloro (ClO ₂)	Clorito y clorato
Cloraminación (NH ₂ Cl)	Nitrosaminas, otros
Ácido peracético (CH ₃ CO ₃ H)	Ácido acético, aldehídos
Ozono (O ₃)	Aldehídos bromados, bromatos, otros
Radiación UV	No
Otros (Oxidación avanzada, fotocatalisis)	Trihalometanos, cloratos

Tabla 5. Principales desinfectantes y subproductos de la desinfección formados

tan limitaciones, como un elevado coste, un bajo rendimiento, o una transformación de algunos compuestos en otros potencialmente más peligrosos, que impiden su viabilidad.

Además, este problema no puede solucionarse mediante medidas de prevención, ya que estos compuestos, tanto fitosanitarios como fármacos, seguirán siendo comercializados, consumidos y descargados a las aguas residuales, mientras que otros, simultáneamente, saldrán a la venta y serán fabricados para sustituir a aquellos que han perdido su efectividad debido a su uso continuado. Del mismo modo, se seguirán llevando a cabo procesos de desinfección para la eliminación de microorganismos patógenos y, teniendo en cuenta que todos los tipos de desinfección actuales conlleva la formación de productos de desinfección tóxicos, éstos seguirán siendo descargados al medioambiente (Tabla 5). Por ello, se hace necesaria una tecnología finalista capaz de eliminar completamente dichos contaminantes, permitiendo la correcta depuración de las aguas y una segura reutilización de las mismas.

Ciclodextrinas

Para conseguir la retención y posterior eliminación de los CE, se han utilizado redes poliméricas de ciclodextrinas (CD). Las ciclodextrinas son oligosacáridos cíclicos hidrofílicos derivados del almidón, formados por 6 (α -CD), 7 (β -CD) u 8 (γ -CD) unidades de glucosa unidas por enlaces $\alpha(1-4)$. Debido a que poseen una cavidad hidrofóbica, son capaces de albergar moléculas hidrofóbicas mediante la formación de cuerpos de inclusión estables a través de la formación de enlaces no covalentes, lo cual las hace útiles para numerosas aplicaciones.

Además, las CD tienen la capacidad de formar polímeros mediante el ensamblaje de otros monómeros de CD que conducen a una estructura de red polimérica (Lay et al., 2016). La polimerización viene dada por la reacción de los grupos hidroxilo de la parte externa con un agente entrecruzante, siendo uno de los más comunes la epíclorhidrina (1-cloro-2,3-epoxipropano), denominada como EPI, con el que se obtienen polímeros insolubles (Gidwani y Vyas, 2014; Morin-Crini et al., 2017).

A pesar de que las β -CD son las más comunes y se usan para producir polímeros basados en CD, se ha trabajado α , β , γ -CD y una mezcla de α -CD, β -CD y γ -CD, sintetizados por EPI como reticulante, para evaluar la capacidad de estos materiales adsorbentes en la eliminación de contaminantes emergentes de las aguas residuales.

Se han llevado a cabo diferentes ensayos de sorción para cada tipo polímero y con diferentes contaminantes realizando fortificaciones con patrones en agua destilada y en agua residual, utilizando un tiempo de contacto de 15 minutos, y se obtuvieron algunos de los siguientes resultados (Figuras 1, 2 y 3).

Tal y como podemos observar en las gráficas anteriores, el uso de ciclodextrinas como un método para eliminar compuestos contaminantes del agua demostró ser altamente eficiente, pudiendo eliminar todo tipo de compuestos con una eficacia muy alta en la mayoría de los casos, de forma que el 78% de los compuestos se eliminaron con al menos el 80% de eficacia y se logró



una eliminación total para el 35% de los compuestos.

En todo caso, se ha de tener en cuenta que el uso de ciclodextrinas para eliminar compuestos contaminantes es parte de un proceso de dos pasos, donde las ciclodextrinas se usan en un primer paso seguido por un proceso fotocatalítico, que eliminará por completo los contaminantes restantes.

Además cabe mencionar la importancia de los procesos de desorción que permiten el uso de las ciclodextrinas varios ciclos, de forma que una vez retenidos los contaminantes por el polímero, éstos serán desorbidos y concentrados en un volumen reducido que será tratado mediante procesos de oxidación avanzada.

Fotocatálisis

Las tecnologías de oxidación avanzada poseen una elevada efectividad sobre matrices complejas y sobre distintos tipos de contaminantes debido a su carácter no selectivo. Existen diversos tipos de tecnologías de oxidación avanzada, algunos de los cuales pueden incorporar reactivos que modifican la composición y propiedades físico-químicas del agua tratada. Sin embargo, la fotocatalisis es un tratamiento con posibilidad de uso directo que no necesita de la adición de reactivos, por lo que no

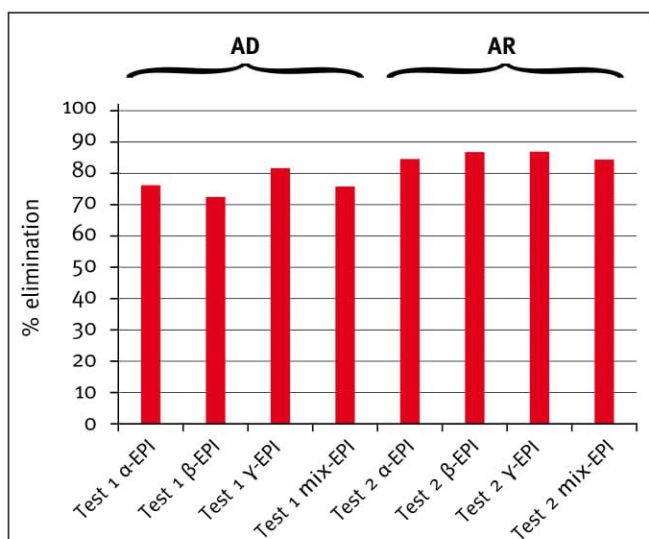


Figura 1. Eliminación de Diclofenaco en agua destilada (AD) y en agua residual (AR).

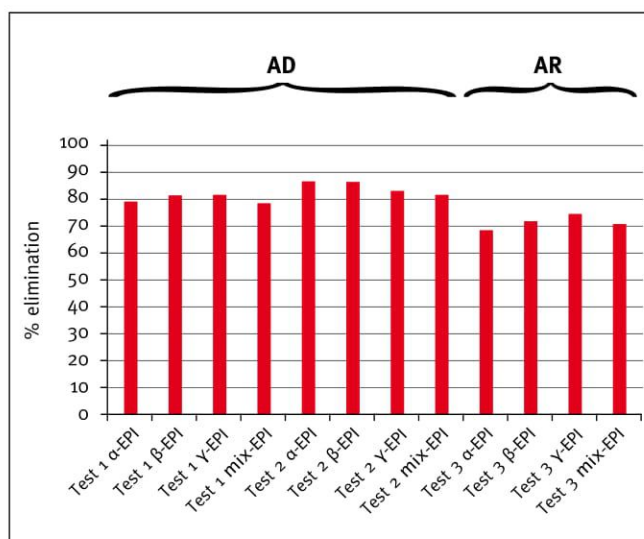


Figura 2. Eliminación de Carbamazepina en agua destilada (AD) y en agua residual (AR).

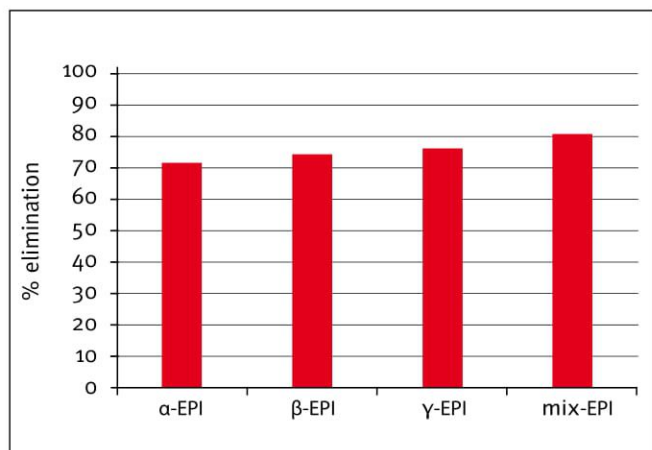


Figura 3. Eliminación de Clorpirifós en agua residual (AR).

genera compuestos secundarios derivados de su empleo. Además, no cambia las características del agua tratada y su demanda energética es moderada, lo que la convierte en una tecnología atractiva.

La fotocatalisis se trata de una reacción de oxidación que se produce cuando coinciden tres factores: el catalizador (dióxido de titanio en este caso), el oxígeno y la luz ultravioleta, generando radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), potente oxidante no selectivo con una capacidad de oxidación de 2,80 eV, solamente superado por el flúor (2,87 eV), de forma que puede conseguir la mineralización completa de los contaminantes.

Para realizar los ensayos de fotocatalisis, se utilizó un equipo de fotocatalisis con una capacidad de tratamiento de 1 m³/hora con una lámpara UV de 26 W, con TiO₂ como catalizador, administrando una dosis de energía de 400 J/m². Además, para aumentar el rendimiento oxidativo de la reacción, se ha estudiado el uso de la fotocatalisis en combinación con la adición de peróxido de hidrógeno, reactivo inocuo cuya fotólisis genera una elevada cantidad de radicales hidroxilo.

Los ensayos se han llevado a cabo utilizando tiempos de trata-

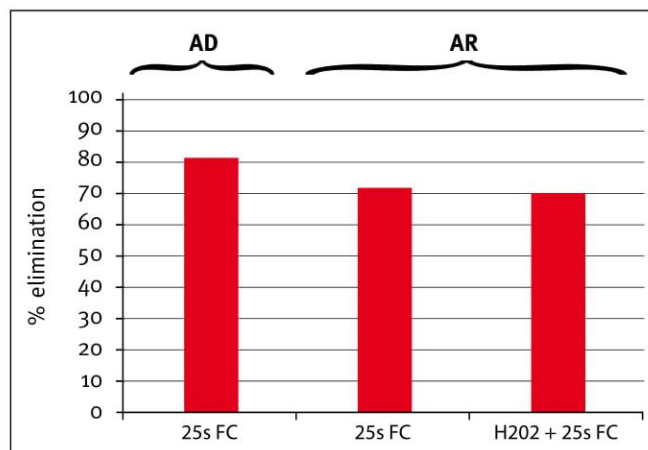


Figura 4. Eliminación de Diclofenaco en agua destilada (AD) y en agua residual (AR).

miento que sean escalables y viables a la hora de trabajar en condiciones reales en una EDAR, eligiendo para ello 5 y 25 segundos. Cabe destacar que la aplicación de 5 segundos de fotocatalisis no ha resultado prácticamente efectiva en la destrucción de contaminantes, salvo ciertas excepciones. A continuación, se muestran algunos de los resultados conseguidos tras la aplicación de 25 segundos de tratamiento fotocatalítico: (Figuras 4, 5 y 6).

Por lo general, los resultados obtenidos mostraron una elevada eficacia en la eliminación de la mayoría de los compuestos contaminantes, a excepción de ciertos compuestos como la Carbamazepina, sustancia que, de acuerdo con la bibliografía consultada, es uno de los compuestos farmacéuticos más persistentes en el medio acuático debido a su resistencia a la biodegradación y la fotodegradación (Yang et al., 2016). Sin embargo, este compuesto si ha sido retenido eficazmente con las CD en porcentajes superiores al 70% y llegando hasta el 85%. De esta forma se pone de manifiesto que la combinación de tecnologías que estamos trabajando es eficaz para diversos tipos de compuestos y que se complementan adecuadamente.

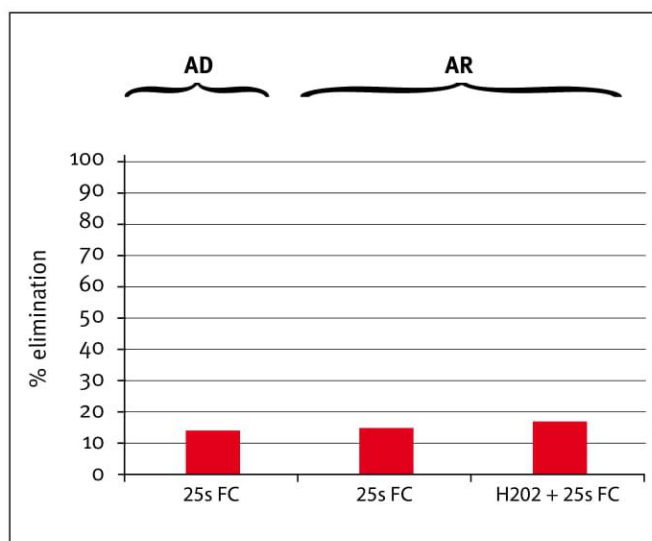


Figura 5. Eliminación de Carbamazepina en agua destilada (AD) y en agua residual (AR).

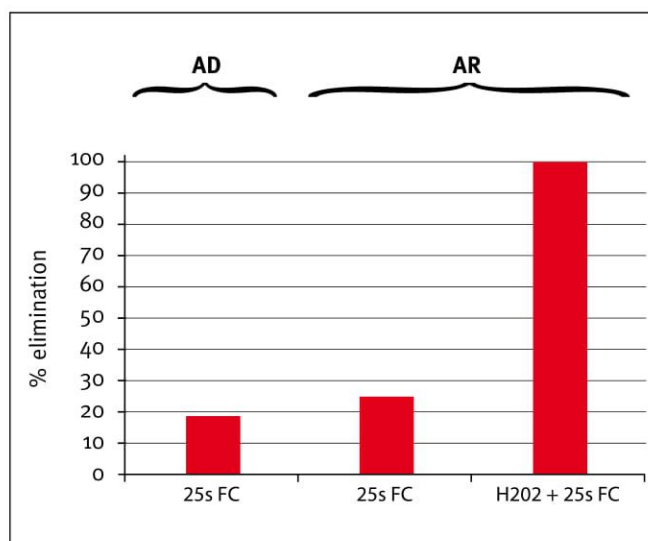


Figura 6. Eliminación de Clorpirifós en agua destilada (AD) y en agua residual (AR).

“EL PROYECTO LIFE CLEAN UP, TIENE COMO OBJETIVO LA VALIDACIÓN DE UN SISTEMA DE ELIMINACIÓN DE CE DE LAS AGUAS RESIDUALES”

Así mismo, en aquéllos compuestos que han presentado una mayor resistencia al tratamiento, se ha observado un incremento en el porcentaje de eliminación mediante la adición de peróxido de hidrógeno.

De forma general se ha observado una cierta disminución de la efectividad del tratamiento en los ensayos realizados con agua residual. Esto se debe al efecto matriz, ya que, por un lado, la existencia de materia orgánica en el agua residual disminuye la probabilidad de que los radicales hidroxilo generados durante los procesos de oxidación avanzada ataquen a los compuestos de interés, en este caso los contaminantes que se desea eliminar, debido a que estos radicales no poseen poder selectivo y, por tanto, pueden oxidar cualquier tipo de materia orgánica presente en el agua (Garcés-Giraldo et al., 2004). Por otro lado, al provocar la materia orgánica en suspensión turbidez, se dificulta la incidencia de la radiación UV sobre el catalizador, disminuyendo así el poder oxidante del tratamiento.

Por ello, los tratamientos previos llevados a cabo en la EDAR son altamente influyentes y cruciales en la eficacia del tratamiento fotocatalítico, de forma que se ha de asegurar una correcta depuración y eliminación de la materia orgánica y las sustancias en suspensión.

Asimismo, se ha estudiado de forma preliminar la implicación de la fotocatalisis sobre la actividad microbiológica en aguas no desinfectadas previamente. La calidad microbiológica de las aguas residuales depuradas es especialmente importante ya que condiciona la posibilidad de reutilización, de forma que los criterios de calidad ambiental se basan principalmente en la calidad sanitaria (microbiológica) del agua.

Un indicador microbiológico de contaminación fecal muy específico que está adquiriendo gran repercusión es *Clostridium perfringens*, bacteria formadora de esporas que pueden resistir los procesos de desinfección y sobrevivir en el agua mucho más tiempo que los coliformes o los enterococos, por lo que se ha propuesto como índice de la presencia de protozoos y virus entéricos en aguas.

Como podemos observar en la Tabla 6, la fotocatalisis tiene un alto poder desinfectante y mejora la calidad microbiológica del agua al eliminar la carga microbiológica del agua depurada. Cabe mencionar que esta tecnología es capaz de eliminar *Clostridium perfringens*, que presentan una elevada resistencia a los procesos de desinfección, pudiendo acarrear graves problemas,

lo cual ha sido corroborado por otros estudios (Robertson et al., 2012).

Así, la utilidad de la fotocatalisis para la desinfección del agua ha sido demostrada por los efectos destructivos que tiene sobre una amplia gama de microorganismos, como bacterias, virus, hongos y protozoos (Curiel-Ayala et al., 2012; Robertson et al., 2012).

Conclusiones

- El tratamiento estudiado ha demostrado una elevada capacidad de eliminación de compuestos contaminantes en el agua.
- La combinación de tecnologías propuesta es capaz no solo de retener compuestos sino de eliminar aquellos que no ha sido retenidos.
- La complementariedad se demuestra en compuestos como la Carbamazepina, que a pesar de no ser oxidada por la fotocatalisis, es retenida por las ciclodextrinas.
- Las ciclodextrinas han demostrado un rendimiento interesante y significativo a la hora de retener un amplio número de contaminantes.
- Una ventaja añadida de las ciclodextrinas es la posibilidad de desorción, lo que aumenta la vida útil y la capacidad de utilización a escala industrial.
- La fotocatalisis ha mostrado ser efectiva en muchos de los compuestos estudiados, pero no en todos.
- Es necesario cierto de tiempo de tratamiento para que la fotocatalisis sea efectiva, ya que a bajos tiempos, la efectividad es menor. Esto es importante a la hora de utilizar tiempos que sean escalables, por lo que habrá que ajustar adecuadamente los tiempos de tratamiento a las condiciones de trabajo.
- Asimismo, es notable la necesidad de tratamientos terciarios previos que aseguren la correcta transmitancia de la fotocatalisis y la no saturación de las ciclodextrinas, permitiendo períodos de vida útil mayores.
- En vista de los resultados de nuestros estudios preliminares podemos afirmar que la fotocatalisis podría utilizarse como tratamiento de desinfección de las aguas, pues tiene un poder desinfectante elevado sin la generación de productos de desinfección, eliminando así su problemática asociada.

Por todo ello, el tratamiento propuesto y validado por el proyecto consigue la eliminación de hasta un 90% de los contaminantes emergentes presentes en las aguas tratadas, por lo que puede contribuir a resolver un grave problema ambiental y sobre la

	ufc/mL		ufc/100 mL		
	Aerobios	<i>C. perfringens</i>	Coliformes totales	<i>E. coli</i>	Enterococos
Concentración inicial	14000	525	16900	2000	500
25 seg FC	25	←4	10	0	0

Tabla 6. Resultados microbiológicos medios obtenidos tras administrar un tratamiento fotocatalítico de 25 segundos.



salud humana causado por la presencia de estos contaminantes en el agua, permitiendo así mismo el estado de conservación de los ecosistemas, además de mejorar la calidad microbiológica de agua tratada. De este modo, la aplicación del mismo tendría consecuencias positivas a nivel ambiental, económico y de salud, pues se trata de una tecnología versátil, eficiente y de bajo costo, y se aseguraría el cumplimiento de las normas de calidad ambiental y las regulaciones anteriormente expuestas.

Bibliografía

- Aparicio V.C., De Gerónimo E., Guijarro K.H., Pérez D., Portocarrero R., Vidal C., 2015. Los plaguicidas agregados al suelo y su destino en el ambiente. INTA Ediciones.
- Curiel-Ayala F.C., Quiñones-Ramírez E.I., Pless R.C., González-Jasso E., 2012. Comparative studies on *Enterococcus*, *Clostridium perfringens* and *Staphylococcus aureus* as quality indicators in tropical seawater at a Pacific Mexican beach resort. *Marine Pollution Bulletin*, 64: 2193-2198.
- Garcés-Giraldo L.F., Mejía-Franco E.A., Santamaría-Arango J.J., 2004. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, 1 (1): 83-92.
- Gidwani, B. & Vyas, A., 2014. Synthesis, characterization and application of epichlorohydrin- β -cyclodextrin polymer. *Colloids and Surfaces B: biointerfaces*, 114:130-137.
- Hua G. & Yeats S., 2010. Control of Trihalomethanes in Wastewater Treatment *Florida Water Resources Journal*, 4: 6-12.
- Kim K., Kabir E., Jahan S.A., 2017. Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Science of The Total Environment*, 575: 525-535.
- Lay S, Ni X, Yu H, Shen S., 2016. State-of-the-art applications of cyclodextrins as functional monomers in molecular imprinting techniques: a review. *Journal of Separation Science*, 39:2321-31.
- Liñán Clemente, I., 2015. Desarrollo de biofiltros de residuos orgánicos para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes (Trabajo de Fin de Máster). Universidad Miguel Hernández, Orihuela, España.
- Mateen F., Javed I., Rafique U., Tabassum N., Sarfraz M., Safi S.Z., Yusoff I., Asrhaf M., 2016. New method for the adsorption of organic pollutants using natural zeolite incinerator ash (ZIA) and its application as an environmentally friendly and cost effective adsorbent. *Desalination and Water Treatment*, 57(14): 6230-6238.
- Morin-Crini, N., Winterton, P., Fourmentin, S., Wilson, L.D., Fenyvesi, E., Crini, G., 2017. Water-insoluble-cyclodextrin-epichlorohydrin polymers for removal of pollutants from aqueous solutions by sorption processes using batch studies: A review of inclusion mechanisms. *Progress in Polymer Science*:
- <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.07.004>
- Robertson P., Robertson J., Bahnemann D., 2012. Removal of microorganisms and their chemical metabolites from water using semiconductor photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials* 211- 212: 161-171.
- Yang B., Kookana R.S., Williams M., Doan H., Kumar A., 2016. Removal of carbamazepine in aqueous solutions through solar photolysis of free available chlorine. *Water Research*, 100: 413-420.