



Universidad de Almería
Departamento de Química y Física

*Eliminación de microcontaminantes orgánicos
presentes en aguas residuales urbanas
mediante combinación de procesos de
depuración biológica y oxidación química.*

Lucía del Pilar Prieto Rodríguez

Tesis Doctoral

Almería, 2013





Universidad de Almería
Departamento de Química y Física

*Eliminación de microcontaminantes orgánicos
presentes en aguas residuales urbanas
mediante combinación de procesos de
depuración biológica y oxidación química.*

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor por:

Lucía del Pilar Prieto Rodríguez

Fdo. Lucía Pilar Prieto Rodríguez

Visado en Almería a 2 de septiembre de 2013

DIRECTORES DE TESIS:

Dra. Dña. Isabel Oller Alberola

Científico Titular OPI CIEMAT
Ministerio de Economía y
Competitividad

Dra. Dña. Ana Agüera López

Catedrática del Departamento de Química
y Física
Universidad de Almería



“Don’t get set into one form, adapt it and build your own, and let it grow, be like water. Empty your mind; be formless, shapeless... like water. If you put water into a cup, it becomes the cup. You put water into a bottle it becomes the bottle. You put it in a teapot it becomes the teapot. Now, water can flow or it can crash. Be water, my friend”.

Bruce Lee, 1971

Agradecimientos

Prácticamente cuando ya se va viendo el camino recorrido es cuando me he permitido mirar hacia atrás para recordar y agradecer a todas las personas que han contribuido a que el manejo de resultados, artículos y muchos nervios se convirtieran en una Tesis Doctoral.

En primer lugar, quiero dar las gracias al Ministerio de Economía y Competitividad por financiar el proyecto EDARSOL (CTQ2009-13459-C05-01), en el cual se enmarca el trabajo de esta Tesis Doctoral. Igualmente, agradecer a la Universidad de Almería y a la Plataforma Solar de Almería la concesión de esta beca de investigación.

De forma personal, quiero dar las gracias a mi directora Isabel Oller, por confiar en mí para este trabajo, por su apoyo y cuidado desde el principio: gracias por interceder por mí cuando era necesario y por todo lo que he aprendido trabajando a su lado, sin olvidar su dedicación, su paciencia conmigo y su esfuerzo por pulir este trabajo. Gracias también a Ana Agüera: como mi directora desde la UAL, siempre ha estado disponible cuando era necesario trabajar con los equipos de la Universidad, además del cariño que siempre ha demostrado por el trabajo, así como sus aportaciones y el esfuerzo de las últimas semanas. Muchísimas gracias a ambas por los ánimos.

Otra persona que ha intervenido de forma activa en el desarrollo de este trabajo ha sido Sixto Malato, a quién también quiero dirigir unas líneas de agradecimiento no solo por su admirable labor como jefe de grupo, si no por su implicación en este trabajo, sus aportaciones e ideas y su esfuerzo por sacar adelante publicaciones. También agradecerle su dedicación en los meses que Isa estaba menos activa por su maternidad.

Me siento también muy agradecida a Pilar Fernández, por su buena disposición para echar una mano con revisiones o dudas, además de los ánimos constantes y algún abrazo.

Gracias también a Nacho Maldonado, además de por su trabajo e interés por el buen funcionamiento de los equipos de análisis, también han sido, incluso más importantes,

sus ocurrencias y buen humor. Siempre recordaré con una sonrisa de oreja a oreja la cena de navidad de 2010, jejejeje...

Gracias con mucho cariño a mis compañeras en la PSA: Estefanía, Alba, María, Irene, Inma, Noelia, Margarita y Sara. Gracias a todas por tantos momentos que hemos compartido en el laboratorio. Especialmente a Sara, mi compañera de despacho, por todo su trabajo y por todos los viajes del primer año. Sin su disposición me habría sido imposible compaginar el trabajo en la plataforma y la asistencia a las clases del Máster en la Universidad. Gracias también a mi antigua compañera Ana Zapata, por todo lo que me enseñó. Gracias también con todo el cariño a mi antiguo compañero y amigo Nick Klamerth, no solo por todo el tiempo que pasó enseñándome y todos sus ideas ...”existe la posibilidad” ... también por los buenos ratos y las risas en el laboratorio. Gracias a Isa Fernández, por su labor como técnico de laboratorio y su grandísimo buen humor. Gracias por todas las risas, hasta huevo Isa!!

Dos personas que han sido imprescindibles para mí durante estos cuatro años han sido Elisa Ramos y Agustín Carrión. De verdad que me quedo corta al darles las gracias de todo corazón. Muchas gracias Eli, por aguantarme, y a Agustín por todo tu trabajo y dedicación, y también por todos los buenos ratos hablando al lado del CADOX entre muestra y muestra. Ojalá existan más personas como vosotros.

Y, cómo no, gracias, gracias, gracias a los que empezaron como Muchachada y hemos acabado como Perroflauticos. Mil gracias chicos por esos martes fatídicos!! Por esos ratos siguiendo a Peter. Mil gracias Angie, por ser como eres. Qué ganicas tengo de ver a “Margarito”. Gracias a Nick, Patri, Eneko, Elena y Albert por todas las risas, los buenos ratos y los que podían no ser tan buenos pero se hacían más agradables con vosotros. Gracias a mis “colegas” que perdieron un coche... una casa...(facepalm). Gracias por las horas de Skype arreglando el mundo. Todos los cafés y correos. Gracias también a Reichel por aguantar toda la mala época de agobio antes de empezar a escribir.

Muchas gracias a todos los que me llevaron en leoncito, moquito, cementito, una C15 viejecita (pero de Bilbao), el Ford-fi (y el viajecito “cultural” a Madrid), el tomatito vienés, y el pomodorino. Sé que he sido un poco chapas siempre que necesitaba

transporte. Gracias también a los chicos del DLR, a Fabian, sobre todo, por dejarme subir con ellos a la PSA la segunda quincena de Agosto del 2012 para cuidar de los nenes. Gracias a José por su estimable colaboración fabricando el pequeño reactor para el simulador solar. Gracias a los operarios que se encargaban del sistema biológico cuando estaba cerrada la PSA, especialmente a Esteban por cuidar de los bichitos. Gracias a Carmen Montesinos por toda su ayuda con las comisiones y demás papeleo para los viajes a congresos.

No puedo olvidar a todos los amigos que han visitado la PSA: Heba de Badajó, Gracy, Rodrigo Poblete, Meme, Rafa, Marco, Carlos, Jaime, Jorge, Fraaa, Yuefei (que me enseñó que a veces es mejor ponerse una vez rojo que veinte amarillo) y por supuesto, Danilo, por todo el trabajo con el sistema biológico, todo el agua residual que tuvimos que filtrar, pero sobre todo por ser un gran amigo y por las risas estudiando. Muchas gracias Dani!

Gracias también a las chicas del grupo de analítica de la UAL: May, siempre recordaré lo bien que lo pasamos en el congreso de Barcelona, a Samanta por toda su ayuda con los análisis y durante el Máster, y también a Ana Uclés.

Molte grazie a Giuseppe Mascolo per avermi accolta nel suo gruppo di ricerca di Bari durante il mio soggiorno. Mille grazie a Guido del Moro per tutto il lavoro che ha realizzato con me e per la sua infinita pazienza. Con tutto il cuore, grazie alle ragazze del CNR, Angela, Elisabetta, Ketty, Anna, Annalisa, e specialmente a Rossella. Grazie RED POINT per avermi fatto sentire a casa tua come in famiglia.

También han sido de gran ayuda todos los que han aguantado la marea de preguntas sobre el papeleo del depósito de la tesis, Arantxa, Inma Polo, Javi Bonilla y Juan Álvaro, gracias chicos, lo habéis hecho más fácil.

Gracias a mi Paciencia por el primer viaje. A Alex Rodríguez, Jorge, Isa Leite, por el tráfico de apuntes e información cuando ha sido necesaria además de los buenos ratos y las buenas cenas. Gracias a mi amiga Margui y a su mami por todos los ánimos que me da cuando me ve. Millones de gracias a todas las niñas más viajeras, especialmente a la

Primi, por todos los ratos para evadirme en el cine, y a Ale, por aguantar la chapa de la mostruista y por los valiosísimos ratitos de playa de este verano.

Y, finalmente, pero no menos importante, gracias a mi familia, a mi hermano Francis y mi hermana Belén. Gracias sinceramente a mi cuñado José Manuel por prestar servicio de urgencias para mi portátil. Y especialmente a mis padres, Paco y Chica, por todo el esfuerzo que han realizado para proporcionarme lo mejor.

Resumen

Uno de los principales objetivos ambientales de la Directiva Marco del Agua CE (DMA) es asegurar el logro y mantenimiento de un "buen estado" de todas las aguas comunitarias en 2015 (2000/60/CE Directiva del Parlamento Europeo). En este sentido, la limitada eficiencia de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) convencionales para eliminar microcontaminantes orgánicos ha sido ampliamente demostrada, ya que estas sustancias son sólo eliminadas o adsorbidas en parte por los procesos biológicos. Por tanto, una amplia gama de microcontaminantes (productos farmacéuticos o productos de cuidado personal, disruptores endocrinos, plaguicidas, plastificantes, compuestos organoclorados y organohalogenados persistentes, fenoles de alquilo, y metales pesados, etc.), escapan a los tratamientos convencionales convirtiéndose en ubicuos en el medio ambiente a bajas concentraciones, en el rango de nanogramos o incluso, en ocasiones, de microgramos por litro. En consecuencia, estos microcontaminantes deben ser eliminados antes de alcanzar el medio ambiente, dado que su presencia y acumulación en el mismo puede causar multitud de efectos tales como, la generación de resistencia bacteriana a productos farmacéuticos, esterilidad en seres vivos, la feminización de organismos acuáticos, etc.

El objetivo general de esta tesis doctoral ha sido el estudio, desarrollo y aplicación de métodos avanzados de tratamiento de aguas residuales municipales que permitan eliminar totalmente o, en su caso, reducir considerablemente la presencia de estos microcontaminantes en los efluentes. Esto incluye la aplicación de nuevas tecnologías o la mejora de las existentes. Asimismo se ha planteado, incluso, la combinación de diferentes técnicas avanzadas, tanto químicas como biológicas para conseguir dicho objetivo.

En primer lugar, los menores costes de operación de los sistemas biológicos de purificación de aguas residuales urbanas frente a los tratamientos químicos avanzados, hace interesante el estudio y desarrollo de una alternativa al tratamiento biológico convencional mediante un reactor de lecho fijo (RLF), que mejore su eficiencia dando lugar a un efluente más estable de cara a la optimización del tratamiento químico terciario a aplicar. Para este fin, se llevó a cabo, en primer lugar, la caracterización de

las aguas residuales urbanas colectadas a la entrada de una EDAR municipal en diferentes estaciones del año. La aplicación de modernas técnicas avanzadas de análisis, basadas en el empleo de cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas, permitió determinar las bajas concentraciones de contaminantes presentes en las mismas, así como su seguimiento durante los tratamientos aplicados, pudiendo así determinar la eficiencia de los mismos desde el punto de vista de su capacidad para eliminar microcontaminantes orgánicos, alcanzando así el objetivo principal de esta tesis. Además, se realizaron los correspondientes análisis de biodegradabilidad mediante técnicas respirométricas con objeto de obtener el fraccionamiento de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) del caudal de entrada a la EDAR. A continuación, el RLF fue alimentado con aguas residuales municipales enriquecidas con una mezcla de 4 fármacos tipo (100 µg/L de cada uno: ofloxacino, sulfametoxazol, carbamacepina y flumequina), bajo los modos de operación discontinuo y continuo. Se evaluaron los siguientes parámetros a lo largo del tratamiento biológico: pH, temperatura, DQO, Carbono Orgánico Disuelto (COD), la concentración de iones inorgánicos y el perfil de eliminación de la mezcla de fármacos. Para el modo de operación en continuo se alcanzó una capacidad máxima de tratamiento de 2 L/h. Además, la monitorización de las concentraciones de los productos farmacéuticos adicionados al caudal de alimentación mostró que el antibiótico sulfametoxazol es degradado durante el proceso, mientras que los compuestos ofloxacino y flumequina son meramente adsorbidos por el sistema y el antiepiléptico carbamacepina atraviesa el reactor sin ser retenido ni degradado, y sin afectar a la población de microorganismos que forma la biopelícula.

Una vez demostrada la viabilidad del RLF para el tratamiento de las aguas residuales municipales, se procedió al estudio y optimización de los procesos solares de fotocatalisis heterogénea con TiO₂ y foto-Fenton en condiciones de operación suaves (bajas concentraciones de catalizador), como posibles tratamientos terciarios para lograr la eliminación completa de los microcontaminantes presentes en los efluentes biológicos.

Los resultados de un diseño experimental central compuesto (CCD) se utilizaron para optimizar el proceso fotocatalítico solar con TiO₂/H₂O₂, empleando los siguientes parámetros de diseño: intensidad de la radiación (27-55 W/m²), concentración de catalizador (15-50 mg/L de TiO₂) y dosis inicial de H₂O₂ (32-100 mg/L). Los

experimentos se llevaron a cabo a escala de laboratorio utilizando un simulador solar y empleando una matriz de efluentes de EDAR enriquecidos con 100 μ g/L de cinco microcontaminantes tipo: ofloxacino, sulfametoxazol, carbamazepina, flumequina y 2-hidroxi-bifenilo. Se consideró como factor respuesta la velocidad de reacción inicial (r_0) para la eliminación de la suma de los contaminantes. Se ha demostrado que el uso de H₂O₂ es altamente favorable para mejorar la eficiencia de un tratamiento de fotocátalisis heterogénea con bajas concentraciones de TiO₂ (aunque nunca inferiores a 40 mg/L). Por otro lado, se observó claramente el hecho ya conocido de que la eficiencia del proceso de fotocátalisis heterogénea se ve fuertemente afectada por el diseño de los fotorreactores. Con lo cual, se realizó otra serie de experimentos en dos fotorreactores a escala planta piloto basados en captadores parabólicos compuestos (CPC) con diferentes características ópticas (diámetros de tubo), con objeto de comparar las eficiencias obtenidas en la eliminación de microcontaminantes. A pesar de que la velocidad de tratamiento se ve limitada por la baja concentración de catalizador debido a una débil absorción de fotones en los actuales fotorreactores tipo CPC, es posible alcanzar un elevado porcentaje de eliminación de microcontaminantes (> 85%) cuando se incrementa el diámetro de tubo.

En paralelo, se llevó a cabo el estudio y optimización del proceso de foto-Fenton solar como tratamiento terciario de efluentes de EDAR, empleando bajas concentraciones de catalizador, Fe²⁺ y a través de un diseño experimental 3 factorial con tres niveles (3³), considerando los siguientes parámetros de diseño: temperatura (20-40°C), concentración de Fe²⁺ (5-12 mg/L) y dosis inicial de H₂O₂ (40-100, mg/L). Estos experimentos se realizaron a escala planta piloto utilizando efluentes de EDAR enriquecidos con 100 μ g/L de cuatro microcontaminantes tipo: carbamazepina, flumequina, progesterona y 2-hidroxi-bifenilo. En este caso, se consideró como factor respuesta la energía acumulada (Q_{UV}) requerida para eliminar más del 95% de los microcontaminantes. Se demostró que la concentración de hierro, la temperatura y la interacción entre ellos son los parámetros más influyentes sobre Q_{UV} . La concentración de Fe²⁺ alrededor de 9 mg/L y temperaturas por debajo de 35°C deben considerarse como valores óptimos para este tipo de procesos. Sin embargo, el incremento de la dosis inicial de peróxido de hidrógeno tiene un efecto insignificante.

La comparación de ambos PAO optimizados para la eliminación de microcontaminantes, señaló al tratamiento de fotocatalisis homogénea mediante foto-Fenton solar como el más eficiente desde el punto de vista de la Q_{UV} necesaria para eliminar la casi totalidad de los compuestos persistentes en agua residual municipal. Se eliminó un 99% de la carga total de microcontaminantes tras acumular 2,3 kJ/L de energía Q_{UV} y consumir 54 mg/L de H_2O_2 . Estos resultados se compararon con los obtenidos en la aplicación de ozonación como referente de tratamiento terciario ampliamente utilizado en la actualidad en numerosas EDAR. Se concluyó que ambos tratamientos, foto-Fenton y ozonación son económicamente competitivos, ya que el coste de inversión debido al campo solar CPC se compensa con los costes de operación de la ozonación.

Por último, se desarrolló la línea completa de tratamiento de un agua residual municipal empleando el RLF como tratamiento biológico avanzado seguido de un tratamiento terciario mediante foto-Fenton solar. Se llevó a cabo la monitorización mediante LC-MS de los microcontaminantes detectados en el agua residual municipal a su paso por el RLF, lo que permitió evaluar su porcentaje de retención en los soportes, así como su equilibrio de adsorción/desorción y su presencia en el efluente. La salida obtenida en continuo a la capacidad máxima de tratamiento (2,8 L/h) de este reactor biológico (COD final de 10 mg/L y completa eliminación del amonio), fue transferida al foto-reactor tipo CPC a escala planta piloto para su tratamiento mediante foto-Fenton solar bajo condiciones de operación óptimas. En los efluentes del RLF se detectaron 47 microcontaminantes con una concentración total inferior a 25 μ g/L. Diuron, genfibrozil, bisfenol A, ibuprofeno, ciprofloxacino, ofloxacino, cafeína y su metabolito paraxantina, nicotina y algunos metabolitos de metamizol fueron los compuestos detectados a mayor concentración. No obstante, más de un 95% de los mismos fue eliminado tras acumular 4 kJ/L de energía Q_{UV} .

En definitiva, la combinación de un sistema biológico de lecho fijo como tratamiento secundario de EDAR, con un PAO competitivo, como es el tratamiento de foto-Fenton solar presenta una alternativa atractiva para la mejora de los sistemas de depuración actualmente utilizados en las EDAR convencionales, de cara a la completa eliminación de los microcontaminantes presentes en sus efluentes.

Abstract

One of the principal environmental objectives of the EC Water Framework Directive (WFD), Article 4, is to ensure achievement and maintenance of “good status” for all community waters by 2015 (2000/60/EC, Directive of the European Parliament). In this sense, the effectiveness of conventional municipal wastewater treatment plants (MWTPs) for removing organic contaminants have been widely demonstrated to be limited, as these contaminants are only partially removed by biological and/or adsorption processes. Therefore, a wide array of trace pollutants (pharmaceuticals or personal care products, endocrine disrupting compounds (EDCs), pesticides, plasticizers, persistent organochlorines, organohalogens, alkyl phenols, and heavy metals), escape conventional treatments becoming ubiquitous in the environment, being found at low concentrations in the nanogram or microgram per liter range. Consequently, this group of micro-pollutants must be removed from water before discharging into the environment, as a multitude of risks, such as bacterial resistance, sterility, and feminization of aquatic organisms, derive from the presence of these substances in water.

Therefore, the general objective of this dissertation is the study, development and application of advanced treatment methods for municipal sewage, including new technologies or improving existing ones. It may even be necessary to combine different advanced techniques, both chemical and biological, to finally reach total removal of micro-pollutants present in the municipal wastewater studied.

First, the lower operating costs of biological systems for urban wastewater purification against advanced chemical processes, make interesting the study and development of an alternative to conventional biological treatment using a an immobilized biomass reactor (IBR), by improving its efficiency and leading to more stable effluents for subsequent tertiary treatments optimization. For this purpose the characterization of urban sewage collected at the entrance of a MWTP was carried out during different seasons. The application of modern advanced analysis techniques based on the use of liquid chromatography coupled to mass spectrometry, allowed to detect the low concentrations

of contaminants present therein, as well as their monitoring during the treatments applied, allowing thus determine the efficiency of these treatments from the standpoint of its ability to remove organic microcontaminants, thus achieving the main objective of this thesis. Besides, biodegradability analysis by using respirometric techniques was performed for studying the MWTP inlet flow Chemical Oxygen Demand (COD) fractionation. Then, the IBR was fed with municipal wastewater spiked with a mixture of 4 micro-contaminants usually found in MWTP effluents (100 µg/L of each: ofloxacin, sulfamethoxazole, carbamacepine and flumequine) under batch and continuous operation modes. The following parameters were evaluated during the biological treatment: pH, temperature, COD, dissolved organic carbon (DOC), inorganic ion concentration and the elimination profile of the micro-contaminants mixture. The maximum operation capacity in continuous mode was reached at 2 L/h. Furthermore, the monitoring of pollutants added to the influent showed that the antibiotic sulfamethoxazole was completely degraded during the process, while ofloxacin and flumequine were merely adsorbed on the system. In addition, anticonvulsant carbamazepine bypassed the system without being retained or degraded, but without affecting the biomass fixed on the system neither.

Once, IBR feasibility for municipal wastewater treatment was demonstrated, the optimization of the solar heterogeneous photocatalysis using TiO₂ and solar homogeneous photocatalysis by photo-Fenton, at mild operating conditions (low concentrations of catalyst), as potential tertiary treatments, were carried out.

Central composite design (CCD) results were used to optimize the TiO₂/H₂O₂ solar photocatalytic process, using the following design parameters: radiation intensity (27-55 W/m²), catalyst concentration (15-50 mg/L of TiO₂) and H₂O₂ initial dosage (32-100 mg/L). Experiments were conducted at lab scale using a solar simulator, employing MWTP effluent as water matrix and spiked with 100µg/L of five micro-pollutants commonly present in those wastewaters: ofloxacin, sulfamethoxazole, carbamazepine, flumequine and 2-hydroxy-biphenyl. The initial reaction rate (r_0) to eliminate the total amount of contaminants was considered as the response factor. It was demonstrated that the use of hydrogen peroxide is highly favorable to improve the efficiency of the heterogeneous photocatalysis treatment with low concentrations of TiO₂ (never below 40 mg/L of TiO₂). Thus, another set of experiments were performed in two photo-

reactors at pilot plant scale and based on compound parabolic collectors (CPCs) with different optical characteristics (tube diameters), in order to compare the efficiencies obtained in the elimination of micro-pollutants. Though reaction rate was limited by the low catalyst concentration used, due to a weak photons adsorption in the CPC photo-reactors, it is possible to attain a high micro-contaminants elimination percentage (> 85%) when larger CPC tube's diameters are considered.

In parallel, the study and optimization of the solar photo-Fenton process as a tertiary treatment for MWTP effluents was carried out, using low concentrations of catalyst, Fe^{2+} , through a 3 factorial with three levels experimental design (3^3) considering the following design parameters: temperature (20-40°C), Fe^{2+} concentration (5-12 mg/L) and H_2O_2 initial dosage (40-100 mg/L). These experiments were performed at pilot plant scale using MWTP effluents spiked with 100 $\mu\text{g/L}$ of four micro-pollutants: carbamazepine, flumequine, progesterone, and 2-hydroxy-biphenyl. The accumulated energy (Q_{UV}) required for removing over 95% of micro-pollutants load, was considered as the experimental design response factor. Results obtained showed that the concentration of iron, temperature and the interaction between them were the most influential parameters on Q_{UV} . Iron concentration around 9 mg/L, and temperatures below 35°C should be considered as optimal values for this type of process. However, the increase of the initial dose of hydrogen peroxide has a negligible effect.

The comparison of both optimized AOP for micro-pollutants elimination showed that the homogeneous photocatalysis treatment by solar photo-Fenton was more efficient from the point of view of accumulated energy required to remove almost all persistent compounds. The removal of 99% of the total load of micro-pollutants was obtained after 2.3 kJ/L of Q_{UV} and 54 mg/L of H_2O_2 consumed. These results were compared with those obtained from an ozonation process as the reference of tertiary treatment widely used nowadays in many MWTPs. It was concluded that both treatments photo-Fenton and ozonation are economically competitive, as the CPC solar field investment cost is offset by operation costs during ozonation.

Finally, the complete treatment line for municipal wastewater was developed using the IBR as advanced biological treatment followed by a solar photo-Fenton process as the tertiary treatment. Besides, monitoring of those micro-pollutants detected in municipal

wastewater through the IBR biological system was carried out, assessing their percentage of retention on supports, their adsorption/desorption balance and their presence in the effluent.

The effluent obtained by continuous operation mode at the maximum treatment capacity (2,8 L/h) of the IBR system (final DOC at 10 mg/L and complete ammonium removal) was eventually transferred to CPC pilot plant photo-reactor for photo-Fenton treatment under sunlight and under the operation parameters previously optimized. 47 micro-pollutants were detected in the bio-treated IBR effluents with a concentration below 25 µg/L: Diuron; Gemfibrozil; Bisphenol A; Ibuprofen; Ciprofloxacin; Ofloxacin; Caffeine and its metabolite Paraxanthine; Nicotine and some dipirone's metabolites were detected at the highest concentrations; however, more than 95% was eliminated after 4 kJ/L of accumulated energy.

To conclude, the combination of an immobilized biomass reactor as a MWTP secondary treatment with a competitive AOP, such as solar photo-Fenton process presents an attractive alternative for improving conventional treatment systems currently used in MWTPs, to face the complete elimination of micro-pollutants present in their effluents.

Índice

1	Introducción	1
1.1	El agua: Un elemento vital.	3
1.2	Legislación sobre aguas.	5
1.2.1	Estado actual y futuro de la legislación sobre aguas.	9
1.3	Microcontaminantes en el medio natural.	12
1.3.1	Riesgos asociados a la presencia de microcontaminantes en el Medio Ambiente.	20
1.3.2	Rutas de entrada de los microcontaminantes en el medio ambiente.	23
1.4	Técnicas analíticas avanzadas para la monitorización de microcontaminantes presentes en aguas residuales urbanas.	40
1.4.1	Técnicas de espectrometría de masas para compuestos objetivo.	41
1.4.2	Estrategias de análisis para compuestos no objetivo y productos de transformación.....	45
1.5	Revisión de las actuales técnicas para la eliminación de microcontaminantes presentes en aguas residuales municipales.	46
1.5.1	Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) para la eliminación de microcontaminantes.	50
1.5.2	Combinación de procesos para la eliminación de microcontaminantes.....	57
2	Objetivos y Plan Experimental	65
2.1	Objetivos	67
2.2	Plan experimental	68
3	Experimental	73
3.1	Agua Residual Urbana.	75
3.2	Contaminantes seleccionados	77
3.3	Reactivos.	79
3.4	Equipos y Técnicas de Análisis.	80
3.4.1	Carbono orgánico disuelto (COD) y Nitrógeno Total (NT).....	80
3.4.2	Cromatografía Líquida de Ultra Resolución con detector de red de diodos (UPLC-DAD).	82
3.4.3	Cromatografía iónica (CI).	85
3.5	Análisis de microcontaminantes	88
3.5.1	Preconcentración de las muestras.....	88
3.6	Metodología y procedimientos específicos de análisis.	107
3.6.1	Medida de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).	107

3.6.2	Medida de la concentración de H ₂ O ₂	108
3.6.3	Medida del hierro en disolución.....	110
3.6.4	Medida de los sólidos totales en suspensión (STS).	112
3.6.5	Medida de la radiación UV.	114
3.7	Análisis biológicos. Toxicidad aguda y respirometría.....	118
3.7.1	Ensayos de toxicidad aguda basado en la bioluminiscencia de la bacteria marina <i>Vibrio fischeri</i>	118
3.7.2	Ensayos de Respirometría.	121
3.8	Reactor biológico de lecho fijo a escala planta piloto.	130
3.9	Foto-Reactores.	137
3.9.1	Simulador Solar.....	137
3.9.2	Reactores Solares a escala planta piloto: Captadores Parabólicos Compuestos (CPC).....	141
3.10	Ozonación a escala planta piloto.	147
3.11	Diseño Experimental.....	150
3.11.1	Metodología de Superficie Respuesta (RSM).	151
3.11.2	Diseño central compuesto (CCD).....	152
3.11.3	Diseño experimental factorial de 3 niveles (3 ³).....	155
4	<i>Depuración biológica de aguas residuales municipales conteniendo microcontaminantes</i>	159
4.1	Caracterización de las aguas residuales municipales objeto de estudio. 161	
4.1.1	Estudio de la biodegradabilidad y fraccionamiento de la DQO.....	161
4.2	Tratamiento biológico avanzado de aguas residuales municipales enriquecidas con microcontaminantes en reactor de lecho fijo (RLF).	168
4.2.1	Operación del RLF en modo discontinuo	169
4.2.2	Operación del RLF en modo continuo	174
5	<i>Estudio y optimización de tecnologías avanzadas para el tratamiento terciario de efluentes de EDAR</i>.....	179
5.1	Fotocatálisis solar heterogénea mediante TiO₂.	181
5.1.1	Optimización del proceso TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV como tratamiento terciario para la eliminación de microcontaminantes.....	185
5.1.2	Influencia de la geometría del fotorreactor y las propiedades ópticas del catalizador durante un proceso de fotocatalisis heterogénea.	195
5.2	Fotocatálisis solar homogénea mediante foto-Fenton.....	205
5.2.1	Optimización del proceso foto-Fenton solar como tratamiento terciario para la eliminación de microcontaminantes.....	205
5.3	Comparación entre ozonación y tratamientos terciarios avanzados mediante fotocatalisis solar para la eliminación de microcontaminantes presentes en efluentes de EDAR.	221

5.3.1	Ozonación como tratamiento terciario a escala planta piloto.	222
5.3.2	Estudio de comparación entre ozonación y tratamientos mediante fotocatalisis solar a escala planta piloto.	226
6	<i>Análisis de viabilidad del sistema biológico de lecho fijo combinado con foto-Fenton solar para el tratamiento de aguas residuales municipales</i>	235
6.1	Tratamiento biológico avanzado de aguas residuales municipales mediante reactor de lecho fijo	237
6.1.1	Operación del RLF en modo discontinuo.	238
6.1.2	Operación del RLF en modo continuo.	241
6.2	Seguimiento de la adsorción de microcontaminantes en la biomasa adherida a los soportes del RLF	244
6.3	Comparación del sistema biológico RLF y un sistema de fangos activos de EDAR convencional para el tratamiento de aguas residuales municipales	247
6.4	Tratamiento terciario mediante foto-Fenton solar para la eliminación de microcontaminantes presentes en el efluente del RLF	249
7	<i>Conclusiones</i>	255
7.1	Conclusiones	257
7.2	Conclusions	261
	<i>Referencias</i>	265
	<i>Glosario</i>	297
	<i>Producción Científica</i>	303

1 Introducción

1.1 El agua: Un elemento vital.

El agua es un elemento esencial, sin el cual no podría existir la vida tal y como la conocemos. Para el ser humano, el agua representa una necesidad y la base de su desarrollo. Fisiológicamente, el cuerpo de un hombre adulto está compuesto aproximadamente de un 60% de agua. Asimismo, el agua es indispensable para la vida en el hogar, aseo, higiene, etc., y en gran medida representa la base para su sustento, ya sea dedicada a la agricultura o a la industria. La figura 1.1 muestra un resumen gráfico de diferentes escenas de la historia en las que el agua ha sido y es protagonista.

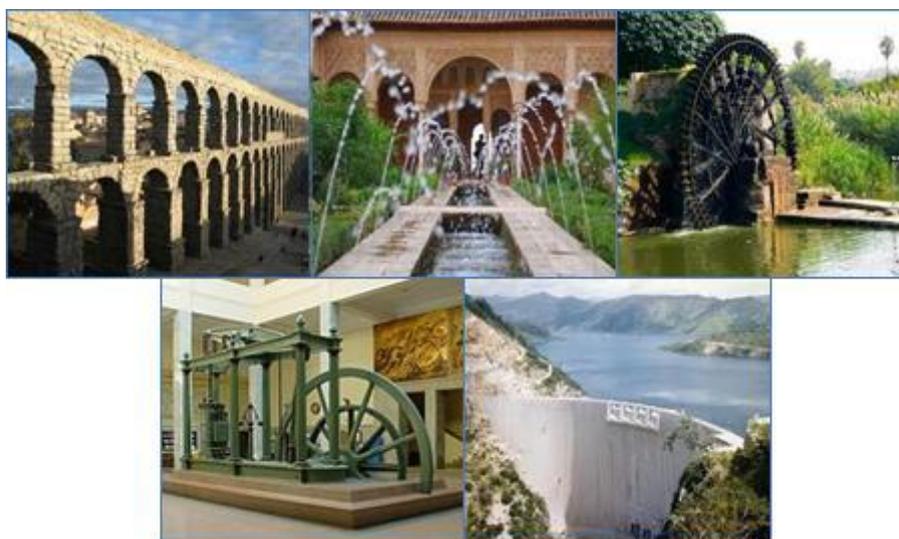


Figura 1.1 Ejemplos de diferentes usos del agua a lo largo de la historia. De izquierda a derecha: Acueducto Segovia, Generalife de Granada, Noria hidráulica, Máquina de vapor, y Central Hidroeléctrica.

Desde la antigüedad, el hombre siempre ha buscado el agua para su desarrollo. Grandes civilizaciones antiguas como Mesopotamia, Egipto, Grecia, Roma e incluso la cultura Islámica, supieron aprovechar los recursos del agua construyendo pantanos, acueductos, presas, termas, canalizaciones, y pusieron en práctica nuevas formas de regadío. Entre los siglos XVIII y XIX, la Primera Revolución Industrial supuso el mayor conjunto de transformaciones socioeconómicas, tecnológicas y culturales de la historia de la humanidad y aconteció de la mano de la invención de la máquina de vapor, dándole un

lugar protagonista al agua en la industria. Desde entonces el agua ha continuado siendo esencial en centrales termoeléctricas o hidroeléctricas.

Como hemos visto, la base que el agua representa en el desarrollo es indiscutible. Sin embargo, la actividad antropogénica está afectando a los recursos hídricos. Como ejemplo, desde 1950 el 80% de los ríos europeos tienen diques, que trastocan los sistemas fluviales y evitan que las aguas subterráneas se reabastezcan. Durante largo tiempo en la historia, el agua ha sido utilizada de modo que los propios ciclos naturales de regeneración suplían el agua consumida dando la idea errónea a la humanidad de que el agua era un recurso inagotable. En la figura 1.2 se resume brevemente el ciclo natural del agua.

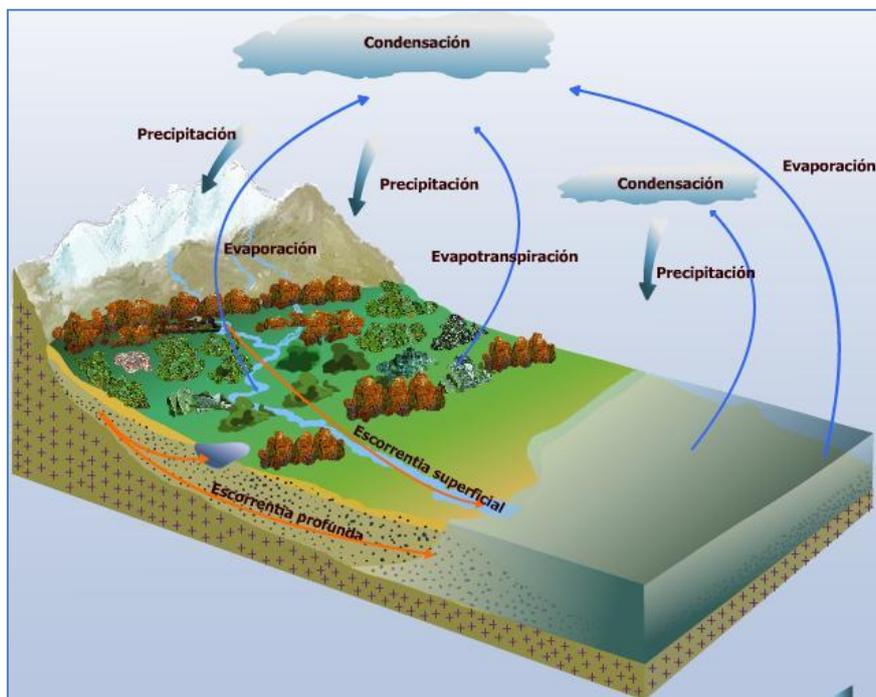


Figura 1.2 Esquema general del ciclo natural del agua.

(<http://ga.water.usgs.gov/edu/-watercyclespanish.html>).

Lo que sucede en la actualidad es que la velocidad de consumo es superior a la velocidad de regeneración por este ciclo natural del agua. Este hecho está llevando al deterioro y agotamiento de las reservas de agua, por tanto, para poder seguir disfrutando de este elemento, es necesario llevar a cabo acciones que fomenten su uso razonable y

sostenible. Los gobiernos de distintas regiones están tomando medidas legislativas en este sentido, para proteger el agua.

La parte introductoria de esta tesis doctoral presentará las medidas más importantes tomadas dentro de la Unión Europea, haciendo hincapié en la situación de España en lo referente a la gestión de las aguas residuales. Además se comentarán diversos factores a tener en cuenta en un futuro próximo, ya que no sólo hay que considerar el déficit hídrico, que en algunos lugares del mundo comienza a ser crítico, sino que es imprescindible prevenir el problema desde todos los frentes, comenzando por cuidar la calidad del agua, fomentar el ahorro, su reutilización y facilitar la recarga de las reservas naturales aportando la calidad exigida al agua que vaya a ser vertida. Para estos fines, deben estudiarse e implementarse nuevas tecnologías en pro de optimizar los tratamientos de depuración disponibles.

1.2 Legislación sobre aguas.

El agua no puede considerarse un bien comercial, sino un patrimonio que hay que proteger, defender y tratar como tal. En consecuencia, la Unión Europea ha llevado a cabo, desde los años 70, una expansión y reestructuración de su política en materia de agua. Inicialmente la legislación comunitaria referente al agua estuvo enfocada hacia objetivos y niveles de calidad mínimos para ciertos tipos de agua como las de baño, aguas para la cría de moluscos y las destinadas al consumo humano (*Directiva 91/271/CEE*). Fue el 28 de junio de 1988, en el seminario ministerial sobre política de aguas de la Comunidad celebrado en Fráncfort, cuando se puso de manifiesto la necesidad de una legislación comunitaria que abordara la calidad ecológica de las aguas superficiales comunitarias (*DMA 2000*).

En los años 90, se trataron de resolver los problemas de contaminación provenientes de aguas residuales urbanas, del sector agrícola y de las grandes instalaciones industriales, mediante la Directiva de Aguas Residuales Urbanas (*Directiva 91/271/CEE*) que establecía el compromiso de los estados miembros de la Unión Europea para la recogida, el tratamiento y el vertido de las aguas residuales urbanas, así como el tratamiento de aguas residuales procedentes de aglomeraciones urbanas unidas a

determinados sectores industriales, con el fin de conseguir la mejora de la calidad de las mismas.

Paralelamente en España, como respuesta a esta Directiva europea, en el año 1995 entra en vigor el Real Decreto-Ley 11/1995 por el que, igualmente, se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas. Estas normas dependen de la cantidad de carga orgánica del vertido y de las características de las aguas receptoras en potencia. La cantidad de carga orgánica del vertido se mide en habitantes equivalentes (1 h.e. es la carga orgánica biodegradable con una DBO₅ de 60 g de oxígeno al día). Entendiendo por aglomeración urbana la zona cuya población y/o actividades económicas presenten concentración suficiente para la recogida y conducción de las aguas residuales urbanas a una instalación de tratamiento o a un punto de vertido final, la Directiva obliga a que las aglomeraciones urbanas de más de 2.000 h.e. que viertan en aguas dulces o estuarios y las de más de 10.000 h.e. que viertan a aguas costeras, reciban un tratamiento secundario o un proceso equivalente. La Directiva define el tratamiento secundario como el tratamiento biológico con sedimentación secundaria u otro proceso que respete los requisitos mínimos exigidos.

En la Directiva 91/271/CEE se definen los correspondientes tratamientos: un tratamiento primario, que consiste en un proceso físico y/o químico que incluya la sedimentación de sólidos en suspensión, u otros procesos para reducir la DQO y los sólidos en suspensión presentes, y un tratamiento secundario mediante un proceso biológico con sedimentación secundaria, para alcanzar los requisitos de vertidos dispuestos en la directiva. Finalmente, propone un tratamiento adecuado de las aguas residuales urbanas mediante cualquier proceso y/o sistema de eliminación en virtud del cual, después del vertido de dichas aguas, las aguas receptoras cumplieran los objetivos de calidad y las disposiciones pertinentes de la presente y de las restantes Directivas comunitarias.

Sin embargo, es en el año 2000, con la Directiva Marco del Agua (DMA) (*Directiva 2000/60/EC*), cuando realmente se abre una brecha en la política de aguas europea, no solamente en lo que se refiere a su alcance en cuanto a la protección de la calidad de las aguas, sino en su aplicación e implementación. Esta directiva prioriza la conservación, la protección y la mejora de la calidad del medio ambiente, y la utilización prudente y

racional de los recursos naturales; asimismo, se basa en el principio de cautela y en los principios de acción preventiva. El objetivo primordial es prevenir el deterioro del agua en términos de calidad ecológica y química, así como promover el uso y consumo sostenible, basándose en una protección del recurso a largo plazo. Un punto relevante es que por primera vez se obliga a la Comisión a presentar propuestas específicas para la identificación de sustancias recalcitrantes, para su clasificación como prioritarias o peligrosas y por tanto, para su control ambiental. Se debe registrar e invertir toda tendencia significativa y sostenida al aumento de la concentración de cualquier contaminante. El objetivo último de la Directiva Marco del Agua es lograr la eliminación de todas las sustancias peligrosas prioritarias y contribuir a conseguir concentraciones en el medio marino cercanas a los valores básicos para las sustancias de origen natural. En su ANEXO VIII propone, a grandes rasgos, una lista indicativa de los principales contaminantes. La tabla 1.1 lista estos contaminantes en su primera columna.

No obstante, la DMA no era la solución para todos los problemas derivados de la contaminación del agua, aun debían establecerse especificaciones técnicas para garantizar un enfoque coherente ante estos contaminantes prioritarios y otros susceptibles de ser regulados. Además, era necesario establecer en la legislación comunitaria, a modo de requisitos mínimos, una serie de normas comunes de calidad medioambiental y valores límite de emisión para determinados grupos o familias de contaminantes, quedando garantizadas las disposiciones relativas a la adopción de dichas normas a nivel comunitario.

De esta forma, en el 2001 la Comisión Europea adopta una lista de sustancias prioritarias según la Decisión 2455/2001/CE. Esta lista entra en vigor en 2008 por la Directiva 2008/105/CE en la que se establecen normas de calidad ambiental para sustancias prioritarias y otros contaminantes. Se fijan los límites de concentración en las aguas superficiales de 33 sustancias químicas o grupos de sustancias, y otras 11 sustancias sometidas a revisión para su posible identificación como sustancias prioritarias o como sustancias peligrosas prioritarias (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Listado de contaminantes prioritarios contemplados por la legislación Europea.

<i>Anexo VIII Directiva 2000/60/CE (DMA)</i>	<i>Anexo II Directiva 2008/105/CE que sustituye el Anexo X Directiva 2000/60/CE (DMA)</i>		<i>Anexo III Directiva 2008/105/CE</i>
Lista de principales contaminantes	Sustancias peligrosas prioritarias	Sustancias prioritarias	Sustancias sometidas a revisión
Compuestos organohalogenados	Antraceno	Alacloro	AMPA
Compuestos organofosforados	Difeniléteres bromados	Atrazina	Bentazon
Compuestos organoestánicos	Cadmio y sus compuestos	Benceno	Bisfenol A
Sustancias y preparados cancerígenas, mutágenas o que puedan afectar a funciones endocrinas	Cloroalcanos, C ₁₀₋₁₃	Clorfenvinfós	Dicofol
	Endosulfán	Clorpirifós	EDTA
	Hexaclorobenceno	1,2-Dicloroetano	Cianuro libre
	Hexaclorobutadieno	Diclorometano	Glifosfato
Hidrocarburos persistentes y sustancias orgánicas tóxicas persistentes y bioacumulables	Hexaclorociclohexano	Di(2-etilhexil)ftalato (DEHP)	Mecoprop (MCP)
	Mercurio y sus compuestos	Diurón	Almizcle xileno
Metales y sus compuestos.	Nonilfenol	Fluoranteno	Ácido de perfluoro-octan-sulfonato (PFOS)
	Pentaclorobenceno	Isoproturón	
Arsénico y sus compuestos	Hidrocarburos poliaromáticos	Plomo y sus compuestos	Quinoxifeno
Biocidas y productos fitosanitarios	Compuestos de tributilestaño	Naftaleno	
Materias en suspensión		Níquel y sus compuestos	
Cianuros		Octilfenol	
Sustancias que contribuyen a la eutrofización (nitratos y fosfatos).		Pentaclorofenol	
		Simazina	
		Triclorobencenos	
		Triclorometano	
		Trifluralina	

En España, para transponer todos los aspectos contenidos en la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo, se redactó el Real Decreto 60/2011, de 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas. Este RD incorpora además los requisitos técnicos sobre análisis químicos establecidos en la Directiva 2009/90/CE de la Comisión. Esta Directiva establece los criterios mínimos que se deberán aplicar a los métodos de análisis para el seguimiento del estado de las aguas, sedimentos, y seres vivos, así como las normas dirigidas a demostrar la calidad de los resultados analíticos.

En definitiva, según está vigente en la legislación, los Estados miembros tendrán que alcanzar los límites propuestos para todas las sustancias prioritarias en 2015 y cesar las descargas y emisiones de las sustancias peligrosas prioritarias en el agua en 2025.

1.2.1 Estado actual y futuro de la legislación sobre aguas.

En el informe de sesión del Parlamento Europeo del 6 de Junio de 2012 se hizo referencia al estado de la aplicación de la legislación de la UE sobre el agua. Se presentó un enfoque global de los retos europeos en materia de recursos hídricos (*INI 2011/2297*) en el que se remarca con satisfacción la mejora de la calidad del agua y del tratamiento de aguas residuales en Europa durante los últimos años.

Sin embargo, es necesario considerar que el ritmo de ejecución ha sido lento y desigual entre las regiones y los Estados miembros, y debe mejorarse significativamente la aplicación de la DMA para alcanzar el “buen estado” en las aguas europeas para 2015. En este sentido, todavía existen lagunas con respecto a los índices de cumplimiento de los sistemas de recolección y tratamiento. La figura 1.3 muestra el porcentaje de quejas y peticiones relativas a la calidad y cantidad del agua disponible en los Estados Miembros de la Unión Europea. Según el informe de 2012, España es el país que más denuncias ha presentado, seguido por el Reino Unido y Alemania. Por lo tanto, la UE debe establecer criterios presupuestarios para la mejora o renovación de las infraestructuras y tecnologías existentes con miras a una mayor eficiencia en el reuso de los recursos hídricos.

Por otro lado, la UE debe actualizar la legislación sobre el agua, cuando sea menester, a fin de tener en cuenta los avances tecnológicos para la reutilización y el reciclaje de agua, y permitir una reutilización más eficiente de las aguas residuales tratadas para el riego y la industria en cuanto a rentabilidad y energía se refiere. De igual modo se debería favorecer la reutilización de aguas residuales domésticas en los hogares.

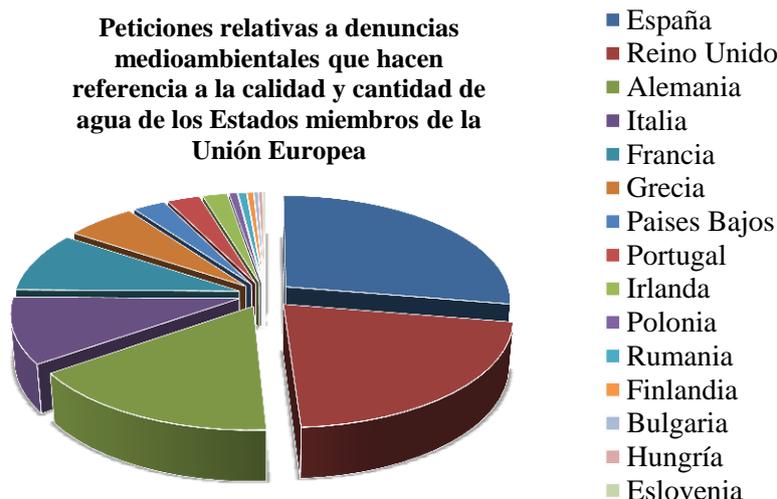


Figura1.3 Porcentaje de peticiones expuestas por cada Estado Miembro de la UE relativas a la calidad y cantidad del agua.

El próximo «Proyecto para salvaguardar los recursos hídricos de la UE», constituye una respuesta política de la UE a los retos hídricos actuales y futuros, con el objetivo de garantizar la disponibilidad de agua de buena calidad, suficiente para un uso sostenible y equitativo para 2050.

Se plantea la importancia de favorecer la investigación y la innovación en lo tocante al tema del agua, y que se debe impulsar el desarrollo de los grupos europeos en este ámbito; para concentrar esfuerzos en este tema y que se eliminen las barreras que impiden la transferencia e integración rápida de conocimientos, de mejores técnicas y avances tecnológicos disponibles en el mercado. Además, se recalca la importancia de la innovación ecológica para la conservación de los recursos hídricos, la biodiversidad y el equilibrio de los ecosistemas. En la figura 1.4 se observa, según datos extraídos de la base de datos de Scopus, como en los últimos años ha aumentado considerablemente el número de publicaciones científicas relativas a nuevas tecnologías de tratamiento de aguas residuales. Como curiosidad, en el informe de 2012 de la Comisión Europea se plantea la evaluación y cuantificación del efecto que sus acciones para fomentar el crecimiento de la I+D en el ámbito del agua, tengan sobre el empleo en éste sector.

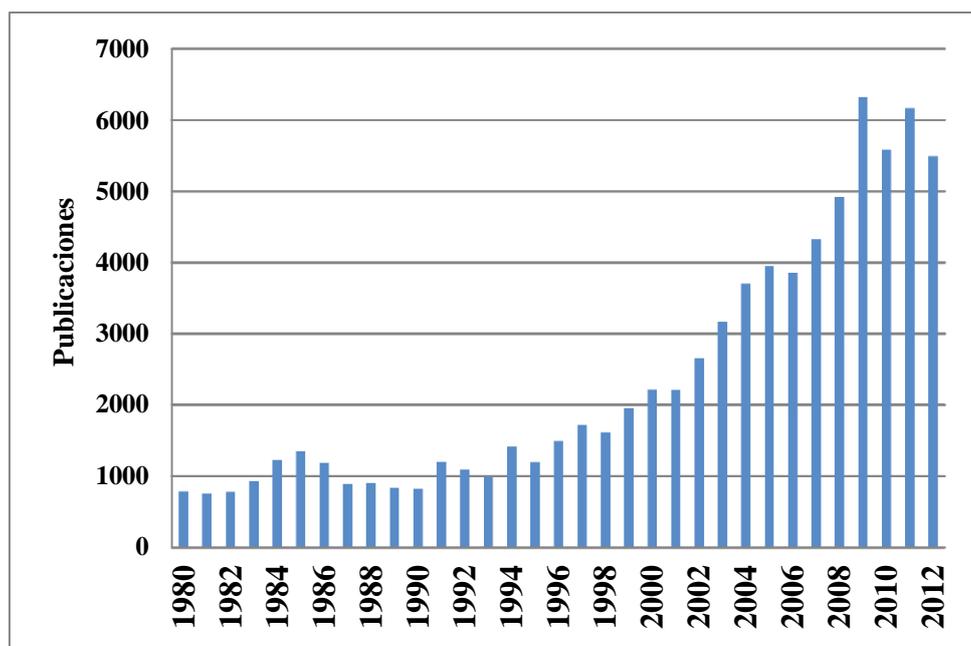


Figura 1.4 Número de publicaciones científicas relacionadas con el tratamiento de aguas residuales en los últimos 30 años.

Un aspecto imprescindible que se considera dentro de la UE para conseguir una buena gestión de las aguas es reforzar la concienciación y la educación pública sobre cuestiones relativas al consumo y gestión del agua. En la figura 1.5 se muestran algunas respuestas del Eurobarómetro, donde se observa que la mayoría de la población es consciente del problema de una mala gestión del agua, pero más de un 60% admite no estar bien informada y cree que es necesario seguir concienciando a la población con la finalidad de lograr una mejor comprensión por parte de consumidores, operadores sanitarios y encargados de la política; además de facilitar la toma de decisiones y la relación entre agua, ecosistemas, saneamiento, higiene, salud, etc. (INI 2011/2297).

Finalmente, es necesario prevenir o reducir el impacto de los incidentes de contaminación accidental del agua. En un nuevo programa de medidas deben incluirse aquellas encaminadas a ese fin. En relación con la prevención y el control de la contaminación, la política comunitaria de aguas debe basarse en un enfoque combinado a partir del control de la contaminación en la fuente mediante la fijación de valores límite de emisión y de normas de calidad medioambiental. Las decisiones deben tomarse al nivel más próximo posible a los lugares donde el agua es usada o se halla degradada. Uno de los retos de la legislación relativa a la contaminación de las masas de

agua, ante la emergente variedad de sustancias contaminantes, es encontrar las claves para determinar cuáles deben ser consideradas como sustancias prioritarias y aparecer en las nuevas normativas. Términos como los protocolos analíticos a seguir, análisis toxicológicos, medidas de repercusión en el medio ambiente, son temas que en la actualidad se están abordando por la comunidad científica (Von del Ohe et al. 2011).

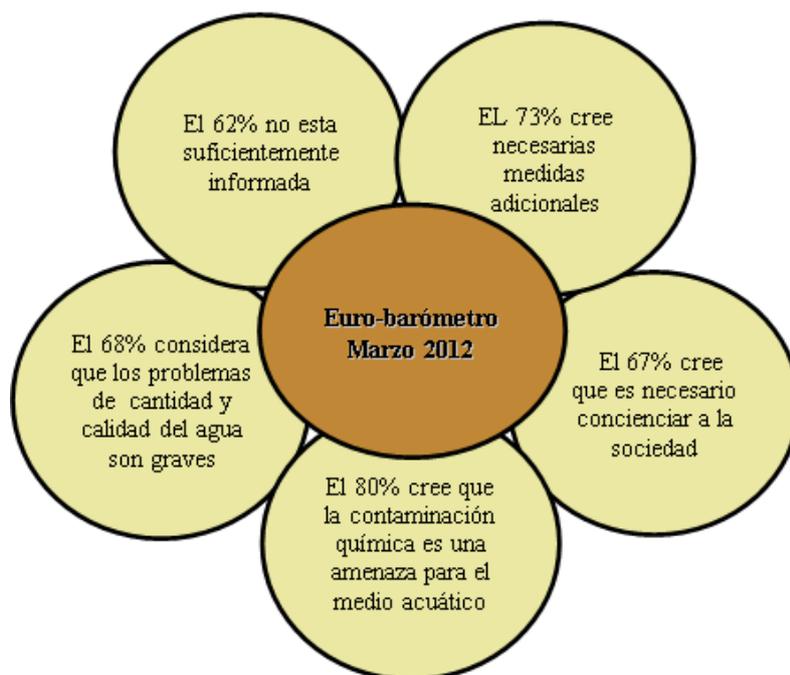


Figura 1.5 Resultados de encuestas sobre la gestión del agua del Eurobarómetro de Marzo del 2012.

1.3 Microcontaminantes en el medio natural.

Es evidente que la evolución en el estilo de vida humana queda igualmente reflejada en los residuos que el hombre genera. Hoy en día no es difícil encontrar en vertederos restos de equipos electrónicos, ordenadores, móviles y un largo etcétera que hace varias décadas era impensable. De igual modo, la contaminación en el agua ha evolucionado. La amplísima variedad de fármacos que la sociedad necesita diariamente, o los nuevos productos de belleza, fragancias, protectores solares y muchos más ejemplos de sustancias de uso cotidiano, indispensables en algunos casos, llegan al medio ambiente de forma continua.

Evidentemente, ahora somos conscientes de este problema gracias a la evolución de las técnicas de análisis disponibles que permiten encontrar concentraciones más bajas de contaminantes disueltos (Agüera *et al.* 2013). Estas sustancias, que están en el punto de mira de la comunidad científica desde los últimos años, se han venido llamando “contaminantes emergentes” (CE) o, más recientemente, “contaminantes de interés emergente”. Estas sustancias no están reguladas, aunque sí son susceptibles de ser consideradas en las nuevas normativas según resultados sobre sus efectos en la salud humana, las formas de vida acuática y su persistencia en el medio ambiente (Martínez-Bueno *et al.* 2012 b; Verlicchi *et al.* 2012).

A continuación, se comentarán los riesgos asociados a este tipo de contaminantes, así como las principales vías por las que son depositados en el medio ambiente. En mayor profundidad se analizarán las EDAR, teniendo en cuenta que su mal funcionamiento hace que este tipo de sustancias sean la principal fuente de contaminación de las aguas urbanas.

Durante décadas, la atención en la investigación sobre la contaminación del agua ha estado centrada en los agentes contaminantes clasificados como “peligrosos prioritarios” que, como hemos visto, están contemplados en el ámbito legislativo (tabla 1.1). A parte de los contaminantes prioritarios, muy poco se había estudiado sobre la mayoría de los compuestos orgánicos, y no existían criterios de calidad ambiental para ellos (Kummerer, 2011).

Entre los CE se encuentran sustancias sintéticas biológicamente activas que se utilizan en la agricultura, la industria y la medicina, que han sido vertidas en el medio ambiente de forma incontrolada sin tener en cuenta las posibles consecuencias negativas sobre los ecosistemas acuáticos. Tales compuestos representan un nuevo problema medioambiental, bien porque pueden ser tóxicos, bioacumulables y persistentes en el medio ambiente, o bien como consecuencia de su continua y masiva introducción en el ciclo del agua. Una característica importante de los CE es que no necesitan ser persistentes en el medio para causar efectos negativos, ya que sus velocidades de transformación y/o eliminación son compensadas por su continua introducción en el medio ambiente (Pal *et al.* 2010; Jelic *et al.* 2011; Lapworth *et al.* 2012).

Muchos investigadores han estudiado el elevado número de contaminantes presentes en los efluentes de EDAR urbanas e industriales. Una gran variedad de CE aparece junto con otros contaminantes prioritarios, como plaguicidas por ejemplo, a pesar de estar regulados por la ley. Todos ellos se han detectado dentro de un rango de concentraciones entre ng/L y µg/L (*Joss et al. 2008; Martínez Bueno et al. 2011*). Teniendo en cuenta este rango de concentraciones tan pequeño, en el resto de este trabajo de tesis doctoral nos referiremos a todo el grupo de estos contaminantes prioritarios y emergentes que aparecen en los efluentes de EDAR como microcontaminantes.

Una vez que los microcontaminantes alcanzan el medio ambiente pueden sufrir diferentes procesos, incluyendo absorción en sólidos y sedimentos, complejación con metales u otras sustancias orgánicas, oxidación química, fotólisis, volatilización o biodegradación (*Babic et al. 2007*). Por lo tanto, las propiedades físico-químicas, (el coeficiente de reparto octanol/agua, las constantes de disociación, la constante de la ley de Henry, etc.) son factores que pueden cambiar el hecho de que una sustancia se concentre más fácilmente en el medio acuático, en la tierra, o en la atmósfera. Los factores que comúnmente son utilizados como indicadores para predecir la permeabilidad o acumulación de estas sustancias son la hidrofobicidad y la lipofobicidad (*Fatta-Kassinos et al. 2011*).

Por otro lado, algunos de estos microcontaminantes son sustancias activas, que han sido metabolizadas extensamente o en parte, por consumo humano, animal o incluso por los procesos de depuración en una EDAR. Estos metabolitos o productos de transformación, que se suman al grupo de microcontaminantes, normalmente son compuestos más polares y solubles en agua, presentan menor actividad que los productos de partida, sin embargo pueden presentar también cambios en la toxicidad. Por lo tanto es importante tener en cuenta su presencia respecto a los efectos o riesgos que pueden presentar los microcontaminantes en el medio ambiente (*Martínez-Bueno et al. 2012 b*).

Los microcontaminantes que hoy en día se pueden encontrar en el medio ambiente son muy numerosos, varias publicaciones han realizado revisiones de los mismos mostrando información acerca del grado de aparición, los riesgos que conlleva su presencia en el

medio ambiente, los lugares donde se han encontrado, límites de detección, características y un largo etcétera (*Fatta-Kassinos et al. 2011; Michael et al.2013*). En la siguiente tabla 1.2 se presenta un resumen de los distintos tipos de microcontaminantes pertenecientes al grupo de contaminantes emergentes, dónde aparecen sus categorías, además de los rangos de concentración en los que se han detectado.

Tabla 1.2. Listado de contaminantes emergentes detectados en el medio ambiente.

Tipo	Familia	Contaminante	Rangos Observados [ng/L]	Referencias
Fármacos	Antiinflamatorios no esteroides	Ácido acetil salicílico	30-19400	<i>Nakada, 2006; Moldovan, 2006</i>
		Ácido salicílico	38-12700	<i>Verenitch, 2006; Lee, 2005</i>
		Diclofenaco	32-3600	<i>Gómez, 2007; Unceta, 2010; Verenitch, 2006; Lin, 2009; Hogenboom, 2009; Hernando, 2006;</i>
		Fenoprofeno	20-91	<i>Nakada, 2006</i>
		Ibuprofeno	3-168000	<i>Gómez, 2007; Gómez, 2006; Moldovan, 2006; Pailler, 2009; Barnes, 2008; Klammerth, 2010b</i>
		Carboxi-Ibuprofeno	430-10750	<i>Bendz, 2005</i>
		Indometacina	40-490	<i>Lee, 2005; Bueno, 2009</i>
		Ketoprofeno	68.1-219	<i>Nakada, 2006</i>
		Ketorolac	200-59500	<i>Gómez, 2007</i>
		Ácido Mefenámico	4.45-396	<i>Roberts, 2006; Nakada, 2006; Bueno, 2009</i>
		Naproxeno	24-1298	<i>Verenitch, 2006; Unceta, 2010; Kim, 2007</i>
		Paracetamol	380-246000	<i>Gómez, 2007; Barnes, 2008; Lin, 2009; Grujić, 2009; Choi, 2008</i>
		Codeína	17-123	<i>Nakada, 2007</i>
	Hydrocodona	41306	<i>Kim, 2007</i>	
	Agentes reductores de lípidos en sangre	Benzafibrate	40-130	<i>Bueno, 2009</i>
		Ácido Clorofíbico	36-2593	<i>Lin, 2009; Bueno, 2009</i>
		Gemfibrozil	470-3550	<i>Bueno, 2009; Klammerth, 2010;</i>
		Lovastatin	49	<i>Miao, 2003</i>
		Pravastatin	38-505	<i>Gómez, 2010</i>
		Simvastatin	4	<i>Miao, 2003</i>
	Antibióticos	Ciprofloxacina	79.6-1260	<i>Pena, 2007; Seifrová, 2008; Gómez, 2010</i>
		Flumequina	3	<i>Lin, 2009</i>
		Enrofloxacina	53.7-211.5	<i>Seifrová, 2008; Pena, 2007</i>
		Levofloxacina	87.4	<i>Kim, 2009</i>
		Ácido Nalidíxico	26-372	<i>Lin, 2009</i>
		Norofloxacina	9.4-35	<i>Seifrová, 2008; Pena, 2007; Xu, 2007</i>
		Ofloxacina	53-1139	<i>Lin, 2009; Brown, 2006; Klammerth, 2010b</i>
		Ampicillina	21	<i>Lin, 2009</i>
Penicillina G	1680	<i>Li, 2008</i>		

Tipo	Familia	Contaminante	Rangos Observados [ng/L]	Referencias
Fármacos	Antibióticos	Lincomicina	320	<i>Barnes, 2008</i>
		Clarithromicina	59-1433	<i>Lin, 2009</i>
		Erithromicina	8.9-294	<i>Kim, 2007</i>
		Sulfaclopiridazina	< 30-476	<i>Choi, 2008</i>
		Sulfadiazina	38-209	<i>Xu, 2007</i>
		Sulfadimetoxina	0.3-74	<i>Pailler, 2009; Perret, 2006</i>
		Sulfametazina	76-360	<i>Batt, 2006; Barnes, 2008</i>
		Sulfametoxazol	< 8-1510	<i>Camacho-Muñoz, 2010; Hogenboom, 2009; Benotti, 2009; Barnes, 2008</i>
		Sulfapiridina	< 12-121	<i>Perret, 2006</i>
		Sulfatiazol	0.3-2	<i>Pailler, 2009</i>
		Tetraciclina	16-234	<i>Lin, 2009</i>
		Cloroamfenicol	41-127	<i>Xu, 2007</i>
		Metronidazol	10-126	<i>Lin, 2009</i>
		Miconazol	<0.5-35.7	<i>Van de Steene, 2010</i>
	Trimetoprim	13-180	<i>Brown, 2006; Gulkowska, 2007, Grujić, 2009, Prieto Rodriguez 2012</i>	
	Hormonas	Diethylstilbestrol	20	<i>Yang, 2006</i>
		17-β-Estradiol	1.0-85	<i>Pailler, 2009</i>
		Estrona	75	<i>Zhao, 2009</i>
		Mestranol	74	<i>Kolpin, 2002</i>
	Antiepilépticos	Carbamazepina	86-17300	<i>Camacho-Muñoz, 2010; Gómez, 2007; Hogenboom, 2009; Leclercq, 2009; Sui, 2010</i>
	β-bloqueantes	Acebutolol	390-510	<i>Vieno, 2006</i>
		Atenolol	27-1168	<i>Vieno, 2006; Klammerth, 2010; Hogenboom, 2009; Lin, 2009; Castiglioni, 2005, Prieto Rodriguez 2012</i>
		Metoprolol	14-1350	<i>Vieno, 2006; Lin, 2009; Hogenboom, 2009; Lin, 2009</i>
		Propranolol	20-6500	<i>Camacho-Muñoz, 2010; Klammerth, 2010; Gómez, 2006; Vieno, 2006</i>
		Sotalol	700-2600	<i>Hogenboom, 2009</i>
	Diuréticos	Furosemide	21-429	<i>Nakada, 2007; Klammerth, 2010</i>
	Protectores estomacales	Ranitidine	77-175	<i>Rodríguez-Gil, 2010</i>
	Antidepresivos/ Antipsicóticos	Amitriptilina	17.6-20.8	<i>Lajeunesse, 2008</i>
		Nortriptilina	3.1-4.5	<i>Lajeunesse, 2008</i>
		Citalopram	13-612	<i>Vasskog, 2006</i>

Tipo	Familia	Contaminante	Rangos Observados [ng/L]	Referencias
Fármacos	Antidepresivos/ Antipsicóticos	Flouxitina	1.1-18.7	<i>Benotti, 2009; Vasskog, 2008; Lajeunesse, 2008</i>
		Fluvoxamina	0.4-3.9	<i>Vasskog, 2006</i>
		Paroxetina	1.0-11.7	<i>Vasskog, 2008; Lajeunesse, 2008</i>
		Sertralina	2.4-19.8	<i>Vasskog, 2008; Lajeunesse, 2008</i>
		Venlafaxina	195.7-213.0	<i>Lajeunesse, 2008</i>
		Diazepam	4.6-59	<i>Rodríguez-Gil. 2010; Klammerth, 2010</i>
		Pipamperona	961.3	<i>Van De Steene, 2010</i>
	Antineoplásicos	Ciclofosfamida	< 30-64.8	<i>Moldovan, 2006</i>
		Tamoxifeno	143-215	<i>Roberts, 2006</i>
	Medio de contraste de Rayos-X	Diatrizoato	1600-9600	<i>Ternes, 2007</i>
		Iohexol	2800-4760	<i>Buseti, 2008</i>
		Iomeprol	100-160	<i>Seitz, 2006</i>
		Iopamidol	180-620	<i>Sacher, 2001; Busetti, 2008; Hirsch, 2000</i>
	Otros	Nicotina	31-166	<i>Rodríguez-Gil. 2010; Klammerth, 2010</i>
		Cafeína	15-1308	<i>Rodríguez-Gil. 2010; Camacho-Muñoz, 2010; Sui, 2010; Klammerth, 2010, Prieto Rodriguez 2012</i>
		Metadona	0.087	<i>Wick, 2009</i>
		Cocaina	9-683	<i>van Nuijs, 2009</i>
		THC-COOH	159	<i>Zuccato, 2008</i>
		Metanfetamina	<0.5-541.7	<i>Bartelt-Hunt, 2009</i>
	Metabolitos	Metamizol	4-MAA	5-41524
4-AAA			389-28500	<i>Martinez Bueno 2012,</i>
4-FAA			186-70750	<i>Martinez Bueno 2012,</i>
4-DAA			9-1582	<i>Martinez Bueno 2012,</i>
4-AA			38-22000	<i>Martinez Bueno 2012,</i>
Cafeína		Paraxantina	55-40000	<i>Martinez Bueno 2012,</i>
Carbamazepina		Carbamazepine 10,11 epoxido	18-939	<i>Martinez Bueno 2012,</i>

Tipo	Familia	Contaminante	Rangos Observados [ng/L]	Referencias
Productos de Cuidado Personal	Fragancias Sintéticas	Celestolide	23, 11-30	<i>Gómez, 2009</i>
		Fantolide	14, 13-16	<i>Gómez, 2009</i>
		Traseolide	20-22	<i>Gómez, 2009</i>
		Galaxolide	4-8697	<i>Gómez, 2009; Reiner, 2010; Lee, 2010; Zhang, 2008; Miège, 2009; Snyder, 2008</i>
		Musgo Xileno	13-203	<i>Gómez, 2009</i>
		Tonalide	56-981	<i>Gómez, 2009; Reiner, 2010; Lee, 2010; Zhang, 2008</i>
		Musgocetona	15-218	<i>Gómez, 2009</i>
		Cashmeran	238-533	<i>Calderón-Preciado, 2011</i>
	Filtros solares	Benzofenona	720-7800	<i>Balmer, 2004</i>
		Benzofenona-3	5-125	<i>Poiger, 2004</i>
	Desinfectantes	Triclosan	24-719	<i>Miège, 2009; Gómez, 2009; Calderón-Preciado, 2011</i>
	Antioxidantes	Butilhidroxitolueno	100	<i>Kolpin, 2002</i>
		Butilhidroxianisol	50	<i>Snyder, 2008</i>
	Repelentes de insectos	N, N-dietil-meta-toluamida	60	<i>Kolpin, 2002</i>

1.3.1 Riesgos asociados a la presencia de microcontaminantes en el Medio Ambiente.

En general, los riesgos para la salud humana derivados de la presencia de estos contaminantes en el medio ambiente han sido abordados en numerosos estudios por la comunidad científica (*EEA 2011*). Sin embargo, quedan muchas cuestiones que no han sido resueltas y es de suma importancia tener una visión de la repercusión que el hecho de la presencia de estos microcontaminantes en el medio ambiente puede tener en la vida, siendo este aspecto la mayor prioridad, por cuestiones de salud y calidad de los ecosistemas marinos. Pero además puede llegar a tener repercusiones socio económicas; por ejemplo, unos niveles elevados de estas sustancias químicas en el agua potable pueden dar lugar a impactos económicos asociados a los costes de operación y tratamiento de las aguas, que se verían reflejados en las tarifas de agua corriente que pagan los ciudadanos.

Entre los años 1950 y 1960 se dieron las primeras alertas de los peligros ambientales que ocasionaban la producción y el uso de productos químicos. Los primeros estudios identificaron las propiedades químicas particularmente importantes con respecto a los efectos ambientales, que más tarde se convirtieron en importantes criterios para la clasificación y etiquetado de productos químicos en la legislación. Ejemplos de estos criterios son la solubilidad en lípidos (lipofilia, hidrofobicidad), persistencia y potencial de bioacumulación.

Numerosos estudios han documentado una serie de impactos negativos de sustancias peligrosas en los ecosistemas acuáticos, no solo en ambiente de agua dulce, estuarios y costeros, sino también en mar abierto. Los efectos sobre las aves y mamíferos marinos también están bien documentados (*Hario et al. 2004; Sormo et al. 2005; Helander et al. 2009*).

Una de las consecuencias más importantes y una de las más observadas en los ecosistemas es la alteración endocrina de diversas especies por la presencia de sustancias químicas no naturales en el medio ambiente. Un ejemplo muy claro es la aparición de perturbación sexual en los peces de agua dulce que se encuentran próximos a la descarga de efluentes de EDAR (*Jobling et al. 2006*). En España, se

encontró un aumento de hormonas estrógenos en representantes masculinos de carpa debajo de una planta EDAR (*Petrovic et al. 2002*), mientras que en Italia, el 50% de los barbos muestreados por debajo de un afluyente contaminado del río Po mostró gónadas intersexuales (*Viganò et al. 2001*). Adicionalmente, estudios de laboratorio han demostrado que los efectos combinados de estas sustancias pueden sumarse, por lo que aunque esos productos químicos de forma individual estén presentes a muy bajos niveles a los que cualquier efecto puede no ser detectado, si se combinan pueden observarse efectos perjudiciales (*Brian et al. 2005*).

La alteración endocrina en ambientes de estuarios y marinos también ha sido documentada. Por ejemplo en bacalao capturados en aguas abiertas del Mar del Norte, donde los peces estaban en alta mar lejos de fuentes directas de contaminación (*Scott et al. 2006*). En los peces más grandes se encontraron más probabilidades de tener niveles elevados de estrógenos, lo que sugiere una acumulación gradual de dichas hormonas a través de la alimentación en la cadena alimentaria. La alteración endocrina también se ha detectado en el atún y el pez espada en el Mediterráneo (*Fossi et al. 2002*).

Con una mayor conciencia del problema, la preocupación con respecto a nuevos grupos de sustancias ha crecido, y aunque éstas a menudo sólo se presentan en el medio ambiente acuático en concentraciones muy bajas, estos niveles pueden ser suficientes para causar efectos perjudiciales. Para profundizar un poco en este tema nos centraremos en tres grupos de contaminantes: plaguicidas, fármacos y productos de cuidado personal (PCP). Estos dos últimos grupos entran dentro del cuadro de contaminantes emergentes. Cabe señalar que los efectos de los estrógenos pueden ser causados por una amplia gama de productos químicos, pero lo más importante es que la combinación de varias sustancias químicas también puede presentar riesgos significativos.

- **Plaguicidas:** El riesgo relacionado con cada plaguicida es rigurosamente evaluado antes de ser aprobado para su comercialización. Sin embargo, su uso, sobre todo si no se siguen las indicaciones pertinentes, puede tener efectos nocivos sobre organismos que no sean su objetivo, incluida la biota de agua dulce. Aparte de la posibilidad de efectos derivados de los estrógenos (*Tyler et al. 2000*), se ha observado el deterioro grave del sistema nervioso de varias

especies de peces en el lago Balaton, Hungría, tras el uso de deltametrina, un plaguicida sintético utilizado para el exterminio de los mosquitos en las orillas del lago (*Csillik et al. 2000*). Beketov et al. (2008) también encontraron que la exposición a los plaguicidas provoca cambios a largo plazo en las comunidades de invertebrados. A pesar de estos y otros estudios, el conocimiento de los efectos ecotoxicológicos de los plaguicidas sobre la biota acuática sigue siendo limitado. En particular, se sabe muy poco acerca de los efectos de los metabolitos o productos formados por la transformación del compuesto plaguicida de origen, o por el riesgo de efectos aditivos o sinérgicos que pueden surgir de la utilización combinada de plaguicidas agrícolas.

- Fármacos: Si bien las concentraciones de medicamentos observados en las masas de agua en Europa no es probable que sean lo suficientemente altas para causar toxicidad aguda en la biota de agua dulce, la exposición crónica a bajas concentraciones puede llegar a causar efectos subletales (*Hoeger et al. 2005; De Lange et al. 2006; Tribskorn et al. 2007*). Algunas investigaciones han observado efectos en las branquias, el hígado y los riñones de las especies de trucha y carpa expuestas a varios fármacos diferentes, incluyendo el diclofenaco, a concentraciones ambientales irrelevantes. También existe preocupación con respecto a la posibilidad de que algunos antibióticos y/o medicamentos esteroides puedan causar resistencia entre las poblaciones bacterianas naturales (*Obst et al. 2006*). También se han observado impactos negativos de productos farmacéuticos en los organismos marinos. La capacidad osmoreguladora de los crustáceos como el cangrejo verde (*Carcinus maenas*) se ve afectada cuando se expone al diclofenaco (*Eades et Waring., 2010*). Además, se ha observado que el fármaco antiepiléptico carbamazepina da lugar a efectos perjudiciales en el mejillón mediterráneo (*Mytilus galloprovincialis*) (*Martin-Diaz et al. 2009*). Se ha demostrado también, que el clotrimazol, utilizado para el tratamiento de infecciones por hongos, afecta de forma negativa a las algas unicelulares que conforman la base de la cadena alimentaria oceánica (*Porsbring et al. 2009*).
- Productos de cuidado personal: A menudo agrupados junto a los productos farmacéuticos de acuerdo con sus trayectorias ambientales e impacto, incluyen cosméticos, perfumes, lociones, champús, jabones, pastas de dientes y

protectores solares. Como en el caso de otras sustancias recientes, la comprensión de los efectos de los productos de cuidado personal en los ecosistemas acuáticos sigue siendo incompleta, aunque algunos estudios toxicológicos indican la existencia de un problema potencial. Filtros UV utilizados en protectores solares y cosméticos, por ejemplo, se ha demostrado que causan efectos derivados de los estrógenos en los peces, tanto individualmente (*Christen et al. 2011*) como varios tipos acumulados (*Kunz et Fent, 2006*). También se ha observado que están relacionados con el blanqueo de los corales (*Danovaro et al. 2008*).

1.3.2 Rutas de entrada de los microcontaminantes en el medio ambiente.

Las emisiones de sustancias peligrosas pueden ocurrir en cualquier etapa de su ciclo de vida, desde la producción, procesado, manufactura, usos en sucesivos procesos de producción, o vertidos eventuales.

Para llevar a cabo una adecuada gestión del agua, y de acuerdo con la normativa europea en materia de aguas, es necesario analizar las presiones que pueden afectar al estado de los sistemas acuáticos como consecuencia de la actividad humana. Las principales presiones que se ejercen sobre las aguas superficiales son: la contaminación puntual y difusa, la extracción de agua, la regulación, las alteraciones morfológicas, y los usos del suelo. En el caso de las aguas subterráneas, las principales presiones son: la contaminación difusa y puntual, la extracción de agua y la recarga artificial de acuíferos (*Libro Digital del Agua; Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2013*).

Las fuentes puntuales de contaminación son aquellas en las que existe un punto de emisión concreto como son los vertidos de las aguas residuales de poblaciones, industrias, y piscifactorías entre otros. Estos vertidos introducen diversas sustancias en los sistemas hídricos alterando su calidad y llegando a limitar el empleo del agua para determinados usos. Los vertidos también pueden introducir energía térmica en los sistemas hídricos cuando provienen de la refrigeración de instalaciones industriales.

La actividad doméstica produce principalmente residuos orgánicos, pero el alcantarillado arrastra además todo tipo de sustancias, como las procedentes de las emisiones de los automóviles (hidrocarburos, plomo, otros metales, etc.), sales, ácidos, etc. La carga de contaminación orgánica de los vertidos urbanos depende del número de habitantes de la población, incluyendo la población estacional, y de la carga contaminante procedente de las instalaciones industriales conectadas al saneamiento urbano.

La contaminación de fuente difusa se refiere a la descarga de contaminantes en el medio acuático a partir de una serie de puntos dispersos o amplias superficies cuyo control y detección suelen ser difíciles. La mayor parte de la contaminación difusa está relacionada con las actividades agrícolas y ganaderas que se desarrollan sobre grandes extensiones de terreno. Otras fuentes de contaminación difusa son los suelos contaminados por la actividad industrial, los vertederos incontrolados y la minería. En la tabla 1.3 se muestra un breve esquema de las principales vías por las que los contaminantes alcanzan las reservas de agua dulce y marina.

Tabla 1.3. Principales fuentes de contaminación en el medio natural debido a la acumulación de microcontaminantes.

Contaminantes	Fuentes	Problemática
<p>Entorno Urbano</p> <p>Compuestos químicos para el mantenimiento de viviendas, higiene, cuidado personal, medicamentos, compuestos de índole industrial, hidrocarburos o metales pesados relacionados con el transporte o la construcción, así como plaguicidas usados en jardines o césped deportivo.</p>	<p>Normalmente las aguas urbanas son dirigidas por alcantarillado hasta las EDAR donde se unen, en algunos casos, a otro tipo de aguas (p.e. Industriales o escorrentías).</p> <p>Las escorrentías pueden arrastrar todas las sustancias depositadas en el suelo.</p> <p>Pueden llegar al aire por emisiones industriales o emisiones de gases de coches: su deposición puede ser directa o indirecta.</p> <p>Pueden ser depositados próximos al punto de emisión o ser transportados largas distancias. Pueden tener efecto adverso en regiones remotas al punto de origen (p.e. En el Ártico).</p>	<p>No existen procesos que eliminen en su totalidad los contaminantes presentes. Por lo tanto estos no necesitan ser persistentes para acumularse en el medio ambiente.</p> <p>En algunos casos las EDAR no están diseñadas para la colección de las aguas torrenciales, entonces son descargadas al medio ambiente sin ningún tipo de tratamiento.</p> <p><i>Brausch, y Rand, 2011</i> <i>EEA 2011.</i></p>
<p>Hospitales</p> <p>Mayoritariamente fármacos, entre ellos principalmente antibióticos. Pero también sustancias xenobióticas, radio nucleídos, desinfectantes, disolventes de uso médico, que se pueden encontrar en diferentes concentraciones. Sustancias exclusivas de los hospitales son los medios de contraste de R-X, o analgésicos de uso exclusivo legal como la morfina.</p>	<p>Los hospitales son la mayor fuente de desechos farmacéuticos en el medio ambiente.</p> <p>Las aguas grises procedentes de los enfermos internos.</p> <p>Desinfectantes procedentes de lavandería o sistemas de refrigeración.</p> <p>Desechos procedentes de laboratorios de estudio o ensayos clínicos.</p>	<p>En algunas ciudades los vertidos de hospital están regulados, contaminantes típicos, p.e. los agentes de contraste de R-X están restringidos a esos focos concretos, pero existen lugares donde los pacientes abandonan el hospital sin excretar los residuos por lo cual este tipo de contaminantes pueden alcanzar las aguas residuales por otras vías que no estén adecuadas para su tratamiento.</p> <p><i>Fatta-Kassinis et al, 2011</i></p>
<p>Agricultura</p> <p>Plaguicidas en su mayoría, biocidas y fármacos de uso veterinario.</p>	<p>Los plaguicidas pueden ser transportados por vías indirectas, como percolado o escorrentías.</p> <p>Biocidas empleados en agricultura para proteger el almacenamiento de alimentos o el ganado.</p> <p>Los medicamentos de uso veterinario son frecuentemente detectados en abonos naturales.</p>	<p>Con el abonado el suelo se enriquece de todas las sustancias presentes, además de la posible percolación de los contaminantes, ya parece un exceso de nutrientes en las aguas circundantes.</p> <p><i>EEA 2011</i></p>

	Contaminantes	Fuentes	Problemática
Minería	De forma particular por la contaminación por metales pesados.	Las minas abandonadas se pueden inundar de agua arrastrando gran cantidad de sustancias disueltas.	<i>EEA 2011</i>
Vertederos	Todo tipo de sustancias procedentes de los desechos urbanos y/o industriales. Disolventes, aceites, petróleo, metales, incluso sustancias radiactivas que si no son debidamente tratadas pueden contaminar el suelo y las aguas superficiales.	Percolado de la lluvia a través de los residuos arrastrando un amplio rango de contaminantes. Lixiviados con el potencial de contaminación de aguas subterráneas.	Las cercanías de los vertederos pueden acabar contaminadas por todo tipo de sustancias peligrosas, en parte relacionadas con actividades industriales o fugas accidentales. <i>Slack et al., 2005</i>
Transporte fluvial	Cualquier tipo de contaminante	Una vez que alcanzan los ríos, los contaminantes pueden ser transportados por la corriente. En algunos casos éstos son depositados en el lecho del río, unidos a otras partículas, materiales orgánicos o partículas de erosión. En periodos de mayor caudal, los contaminantes sedimentados pueden ser resuspendidos por la corriente hasta el final del curso del río.	El monitoreo de los contaminantes debe ser minucioso ya que puede no ser representativo por falsas medidas de concentración debido a este ciclo de sedimentación y resuspensión. <i>Osorio et al. 2012</i> <i>EEA 2011</i>
Directas al Mar	Sustancias de origen industrial, así como fármacos veterinarios asociados a la acuicultura y productos de cuidado personal.	Astilleros, industria naviera, actividad portuaria, pueden emitir sustancias dañinas o basura que va directamente al mar. En zonas de baño, playas, al nadar se pueden desprender restos de productos de cuidado personal, como protectores solares o fragancias a través de la propia piel. Contaminación por explotaciones petroleras en alta mar. Acuicultura, su práctica carga el medio marino de biocidas, antibióticos y químicos anti-fouling típicos del sector. Aumenta de forma artificial los nutrientes de la zona.	En muchos casos los residuos de la industria naviera, grasas, aceites, etc., son vertidos de forma ilegal. <i>OSPAR 2009</i> <i>EEA 2011</i> <i>Pal et al. 2010</i>

1.3.2.1 Estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR).

Como se ha visto, una de las mayores fuentes de contaminación del agua se encuentra en las áreas urbanas, y en consecuencia en las EDAR dónde son tratadas las aguas residuales. La eficacia de una EDAR para depurar el agua contaminada es un punto clave para prevenir la contaminación de las masas de agua donde son vertidos los efluentes de dichas EDAR, reduciendo la gravedad de la contaminación derivada del entorno urbano. De ahí que sea imprescindible conocer con más profundidad el comportamiento de cada etapa del proceso de tratamiento de una EDAR para poder solventar posibles problemas o mejorar la eficiencia de cada tipo de tratamiento aplicando diferentes tecnologías más modernas y avanzadas.

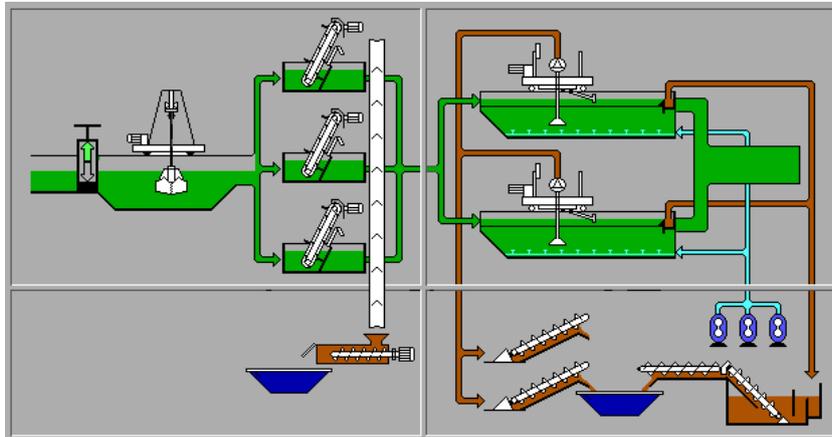
Por lo general, la línea de tratamiento de agua de una EDAR está dividida en 4 procesos diferenciados: un pre-tratamiento para eliminar los sólidos de mayor tamaño por separación física; un tratamiento primario, donde se lleva a cabo un proceso físico-químico de sedimentación; un sistema biológico, generalmente conocido como tratamiento secundario, en el cual la carga orgánica disuelta y los nutrientes son eliminados por la acción de lodos activos aerobios y anaerobios (*Gupta et al. 2012*) y finalmente, en muchos casos, un tratamiento terciario (aún no extendido al 100%), usualmente dedicado a la desinfección, pero que debe eliminar también la carga orgánica remanente en el agua depurada procedente especialmente de los microcontaminantes que escapan al tratamiento biológico. A continuación, se describen con más detalle cada uno de los tratamientos presentes en una EDAR:

El pretratamiento que sufre el agua residual en primer lugar, consta de dos etapas que se pueden observar de forma esquemática en la figura 1.6 a):

- i) una etapa de desbaste donde se eliminan primero los sólidos de mayor tamaño y pesados por medio de un pozo de gruesos y una cuchara anfibia, seguido de unas rejillas de gruesos que eliminan los sólidos grandes flotantes. Y por último las rejillas de finos, que retienen los sólidos flotantes mayores de 10 mm.
- ii) La segunda etapa del pretratamiento se realiza en los desarenadores-desengrasadores, donde gracias al aire aportado por varias soplantes a través de unos difusores, flotarán las grasas y aceites que son recogidos por sendas rasquetas a un pozo desde el cual se

bombean a un contenedor. Al mismo tiempo, la arena, desprovista casi en su totalidad de materia orgánica, sedimentará y será evacuada a través de bombas al clasificador de arenas y posteriormente, a un contenedor.

a)



b)

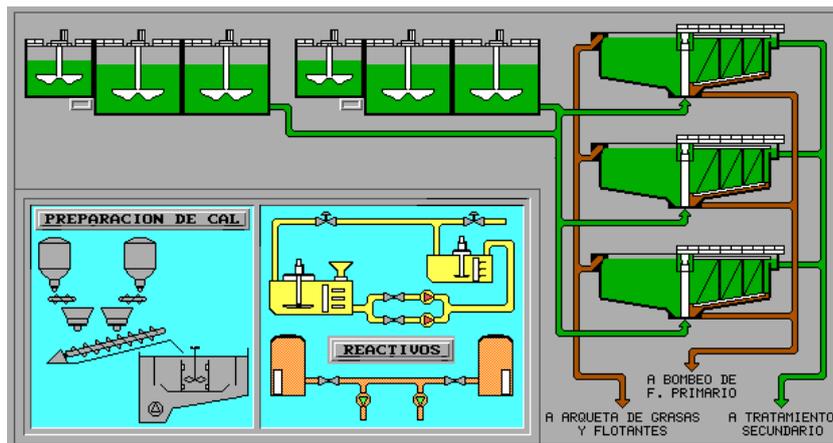


Figura 1.6 Esquemas de a) pretratamiento y b) tratamiento primario de una EDAR convencional.

En el tratamiento primario (figura 1.6 b)) se elimina la materia en suspensión sedimentable, para lo cual se emplean decantadores donde la mayor parte de la carga orgánica particulada sedimenta por acción de la gravedad. Este proceso se potencia normalmente con reactivos como sales de aluminio o hierro trivalentes. Habitualmente, el tratamiento primario físico-químico se divide en dos etapas: en la primera, se produce la coagulación en los tanques de mezcla rápida y en la segunda se produce la floculación. Los tanques de mezcla están provistos de electro-agitadores para conseguir la mezcla del agua a depurar con los reactivos dosificados. En los tanques de

floculación, hay también electro agitadores, pero éstos giran a una velocidad mucho menor para conseguir que los microflóculos se encuentren y se agreguen sin romperse. Si bien no todas las EDAR cuentan con tratamiento físico-químico previo a la decantación primaria, sí es habitual que cualquier instalación de más de 10.000 h.e. Posea decantadores primarios. Cada decantador circular posee un vertedero perimetral, con deflector para retener flotantes y un puente radial de accionamiento periférico, que recoge y conduce los fangos sedimentados hacia una arqueta. Del mismo modo, los flotantes son arrastrados hacia una pequeña tolva donde pasan a otra arqueta para ser evacuados por medio de bombas sumergibles.

El tratamiento secundario se realiza en varios reactores biológicos. En la actualidad existen diferentes alternativas en lo referente a sistemas biológicos que se pueden aplicar en las EDAR. En la tabla 1.4 se presentan de forma resumida las características, ventajas e inconvenientes de algunos de los sistemas biológicos más aplicados y de mayor tendencia en la actualidad, como son los reactores de lecho fijo, así como los biorreactores de membranas.

Tabla 1.4. Cuadro-resumen de diferentes sistemas secundarios biológicos aplicados en la actualidad.

	Características	Ventajas	Inconvenientes
Sistema biológico convencional	<p>Es el sistema más aplicado en EDAR con cierta antigüedad (Desarrollados en 1914 por Arden y Lockett). Consiste en grandes tanques de aireación donde se mezclan los lodos activos y el agua residual. Los microorganismos responsables de la depuración se encuentran en suspensión y fluyen de forma conjunta con el agua residual. El sistema opera en continuo en modo pseudo flujo-pistón, ya que la depuración avanza a lo largo de los tanques desde el punto de entrada de la recirculación del fango procedente del decantador secundario hasta el final del proceso donde el efluente pasa normalmente a pasos sucesivos de decantación y digestión anaerobia. Los tanques normalmente presentan tabiques en su construcción para direccionar el flujo y regular los tiempos de residencia.</p> <p><i>Henry: Ingeniería Ambiental 1999</i></p>	<p>Es el proceso biológico más sencillo y económico. Presenta la posibilidad de tratar grandes flujos de agua residual.</p> <p>Gran eficiencia en eliminar la materia orgánica biodegradable.</p>	<p>Problemas de bulking por desnitrificación o por bacterias filamentosas. Elevados costes eléctricos asociados a la aireación. Escasa resistencia a cambios bruscos en el agua. El exceso de fango por crecimiento celular debe ser continuamente purgado. Necesita amplio terreno de construcción y tratamientos posteriores.</p>
Reactor biológico secuencial	<p>Equivalente al sistema convencional, se trata de un tanque único mezcla perfecta donde se dan los procesos de depuración biológica en ciclos de aireación y anoxia, seguidos de una etapa de sedimentación y finalmente descarga del agua tratada. El sistema opera en discontinuo o por lotes de forma secuencial en el mismo tanque.</p> <p><i>González et al 2009</i> <i>Henry: Ingeniería Ambiental 1999</i></p>	<p>La homogenización de caudales, la sedimentación primaria (en la mayoría de los casos), el tratamiento biológico y la sedimentación secundaria pueden lograrse en un único tanque/reactor. Flexibilidad de operación y control. Superficie requerida mínima. Ahorro potencial de inversión de capital por la eliminación de sedimentadores y otros equipos. Altas eficiencias de degradación de la materia orgánica y los procesos de nitrificación y desnitrificación.</p>	<p>Se requiere un nivel mayor de sofisticación en programación temporal y controles. Un nivel más alto de mantenimiento de interruptores y válvulas automáticas. Descarga de lodos flotantes o sedimentados durante la fase de descarga o decantación del reactor. Problemas con bacterias filamentosas que dificulten la sedimentación. Taponamiento de los dispositivos de aireación durante ciclos operativos específicos.</p>

	Características	Ventajas	Inconvenientes
Reactor biológico granular	<p>Este sistema es equivalente a los anteriores reactores biológicos. La biomasa granular aerobia se forma en reactores discontinuos sin materiales soporte. Estos sistemas deben cumplir los requerimientos necesarios para la formación de los gránulos: períodos de saciedad-hambruna y condiciones de bajo estrés hidrodinámico, de esta forma se consiguen agregados de los flóculos haciendo que sedimente claramente más rápido que los lodos activos. Una vez formada la estructura granular, el propio granulo es un ecosistema con zonas de anoxia y oxia, presenta elevada capacidad metanogénica y elevada densidad.</p> <p><i>Lotito et al 2012</i></p>	<p>Estabilidad y flexibilidad. Pueden adaptarse a condiciones fluctuantes. Excelente sedimentabilidad. Concentraciones de biomasa más altas para tratar mayores cargas de sustrato. Presencia de zonas aerobias y anóxicas dentro de los gránulos. El coste de operación puede ser un 20% menor que trabajando con lodos activos convencionales. Se reduce el espacio requerido hasta un 75%. Se reducen los problemas de sedimentación debido a bacterias filamentosas.</p>	<p>Problemas similares a los asociados a un reactor biológico secuencial. Es esencial controlar meticulosamente el crecimiento de la estructura granular ya que el rendimiento del sistema está limitado por la transferencia de masa a su través.</p>
Reactor biológico de lecho fluidizado	<p>En este sistema la biomasa activa se encuentra adherida a soportes pequeños de baja densidad emplazados en un reactor vertical donde tanto la corriente de aireación como la propia recirculación del agua residual entran por la base de la columna en sentido ascendente. El caudal de recirculación ascendente debe ser tal que supere el peso de los soportes y estos entren en continuo movimiento en todo el reactor. Así se maximiza la superficie de contacto entre el agua residual y la biopelícula. La biomasa queda adherida a los soportes y no abandona el biorreactor, evitando etapas posteriores de separación y recirculación del fango activo. Son sistemas no muy grandes.</p> <p><i>Rao et al. 2012</i></p>	<p>Altas propiedades de transferencia de masa. Lo cual permite el tratamiento de aguas residuales de baja carga. Altas concentraciones de biomasa, adheridas a un soporte denso, el cual permite que no se elimine esta del reactor. Grandes áreas disponibles para la adhesión de la biomasa. No se producen taponamientos, ni canalizaciones, o retención de gas. Es posible controlar y optimizar el espesor de la biopelícula.</p>	<p>Coste energético elevado debido al alto caudal de recirculación necesario. Dificil desarrollo de la biopelícula en la superficie de los soportes durante el periodo de arranque. Biomasa joven muy frágil a cambios bruscos de las características del agua residual.</p>

	Características	Ventajas	Inconvenientes
Reactor biológico de lecho fijo	<p>Consiste en un tanque relleno de soportes específicos para el crecimiento de una biopelícula bacteriana en su superficie. En este caso el lecho esta fijo en el reactor y el agua residual pasa a través del lecho. El sistema puede operar en continuo o por lotes. Por la base del reactor se aporta el aire necesario para el proceso aerobio, normalmente mediante una placa porosa o diferentes difusores. Dependiendo de la calidad del sistema de aireación pueden darse los procesos de nitrificación y desnitrificación, evitar caminos preferenciales. Este tipo de sistemas es una alternativa clara barata y sencilla al sistema biológico convencional, existe una tendencia creciente en los últimos años al uso de reactores de lecho fijo en nuevas instalaciones, sobre todo para el tratamiento de aguas industriales.</p> <p><i>Wang et al. 2013</i></p> <p><i>Oller et al. 2008</i></p>	<p>Reducción del volumen del reactor gracias al empleo de un soporte que proporciona una superficie específica elevada. Dependiendo del porcentaje de soporte plástico se consigue modificar la superficie y en consecuencia la eficiencia del proceso. No requiere recirculación de biomasa al reactor desaparecen los problemas habituales relacionados con la sedimentabilidad del fango. La operación y control son sencillos, se evitan los problemas de atascamiento y no es necesario realizar un control de la purga de fangos. Este tipo de reactor permite la generación de una biopelícula con una elevada actividad.</p>	<p>Un crecimiento excesivo de biomasa adherida a los soportes puede llevar a problemas de taponamiento e incluso a un excesivo porcentaje de zonas de anoxia en el reactor.</p>
Filtros percoladores	<p>El sistema consiste en un tanque relleno compacto de material altamente permeable en el que crece una película de biomasa. El agua residual se pulveriza en continuo por la parte superior y percola por gravedad a lo largo de toda la profundidad del reactor. El agua limpia se recoge en la base del reactor. El material de relleno puede ser natural o sintético. La morfología del reactor normalmente es cilíndrica con regaderas radiales en movimiento circular, también pueden ser piscinas con regaderas fijas en la parte superior. Es un sistema ampliamente empleado en zonas donde no se dispone de grandes infraestructuras de EDAR.</p> <p><i>Bolong et al. 2009</i></p> <p><i>Henry: Ingeniería Ambiental 1999</i></p>	<p>Baja demanda de energía eléctrica. Baja producción de lodos. Simplicidad de operación. Bajo coste de inversión y mantenimiento.</p>	<p>No garantiza el 100% de degradación de la materia orgánica. Bajas tasas de eliminación de nutrientes. Es poco flexible y difícil de controlar. Se ve muy afectado por la temperatura ambiental. Riesgo elevado de atascamiento que acarrea malos olores atrayendo insectos.</p>

	Características	Ventajas	Inconvenientes
reactor biológico de membranas	<p>Este tipo de reactor consiste en un sistema de tratamiento combinado formado por un proceso aerobio y técnicas de separación mediante membranas. Mediante una bomba, el licor mezcla se conduce a la velocidad adecuada hacia el sistema de membranas, donde se facilita la separación. Se obtiene un perneado de elevada calidad y un concentrado de fangos que es recirculado al reactor biológico. Periódicamente se debe realizar una purga de fangos para mantener una concentración adecuada de fangos en el reactor.</p> <p><i>Tambosi et al. 2010</i> <i>Radjenović et al. 2010</i></p>	<p>Mejor calidad del efluente. Consigue el tratamiento biológico y la desinfección en una única etapa. Flexibilidad del proceso frente a variaciones en el influente. Bajos tiempos de residencia del influente en el reactor. Disminución de la cantidad de fangos en exceso. Eliminación de problemas habituales en el decantador. Fácil control del proceso. Elevada concentración de biomasa sobre la membrana con altas edades del fango, con lo cual se consigue un incremento del tiempo de contacto macromolécula/microorganismo lo que favorece una mayor degradación. Posibilidad de afinar la calidad del efluente en función del tamaño de poro de la membrana.</p>	<p>El consumo energético medio aproximado de este tipo de reactor, puede llegar a ser cinco veces superior al de un sistema convencional. Disminución del flujo de perneado con el tiempo debido al ensuciamiento de la membrana. Corta vida media de las membranas en comparación con un decantador. Alto coste de las membranas.</p>

Por antigüedad, la mayoría de las EDAR disponen de sistemas biológicos convencionales. La mayoría de los sistemas biológicos requieren un aporte suficiente de oxígeno, para lo cual existen electroagitadores superficiales o inyección de aire por difusores cerámicos. Estos difusores suelen estar instalados en el fondo y aportan el aire en forma de burbujas, lo que además, favorece la agitación. El aire es captado de la atmósfera por varias soplantes de gran potencia.

Los sistemas de lodos en suspensión convencionales, precisan de una decantación secundaria o clarificación final, que se realiza en varios decantadores generalmente circulares dotados de rasquetas que van suspendidas de un puente radial, arrastrando el fango hacia la zona central del decantador, desde donde dicho fango es recirculado mediante bombas sumergibles o tornillos de Arquímedes a la entrada del tratamiento biológico. Con esta recirculación se consigue concentrar los microorganismos hasta valores muy altos. Para mantener controlado el proceso es necesario eliminar continuamente fango. Las purgas de fangos en exceso se pueden realizar desde el

reactor biológico o desde la recirculación, esta última estará más concentrada. En la figura 1.7 se muestra un esquema típico de un tratamiento secundario convencional de EDAR:

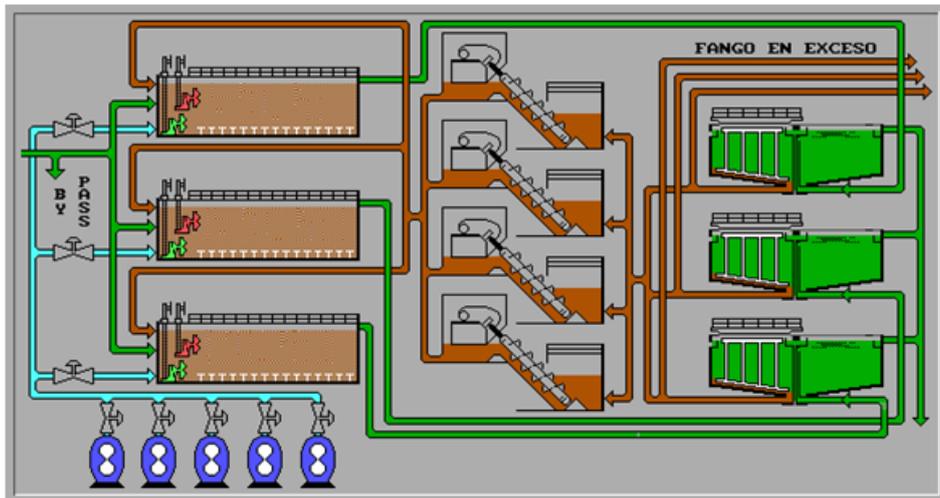


Figura 1.7 Esquema de un tratamiento biológico secundario convencional de una EDAR.

El tratamiento terciario tiene como finalidad la desinfección y eliminación de aquellas sustancias orgánicas y contaminantes resistentes a los tratamientos secundarios. Como se ha comentado anteriormente, son muy numerosos y de diversa naturaleza los microcontaminantes presentes en los efluentes de las EDAR. Sin embargo, en la actualidad no en todas ellas se lleva a cabo un tratamiento terciario, siendo muy diferentes las tecnologías e instalaciones escogidas por aquellas EDAR que sí aplican esta tercera fase del tratamiento. Por lo tanto es interesante revisar el grado de aplicación de este tipo de tratamientos a escala europea y el grado de aplicación de tratamientos terciarios en España en particular, observando algunos ejemplos de las técnicas aplicadas.

Por otro lado, la eficiencia de los tratamientos terciarios se encuentra hipotecada a las características del agua residual a tratar, es decir, un efluente de un tratamiento secundario que no ha sido tratado correctamente puede empeorar la eficiencia del tratamiento terciario que le sigue. Por consiguiente es de vital importancia para el buen funcionamiento de una EDAR que cada uno de los tratamientos en que se divide funcione adecuadamente. Para ello deben ser diseñados para tratar una carga máxima

acorde con los efluentes urbanos, además las instalaciones o técnicas aplicadas deben ser revisadas y/o remodeladas en los casos pertinentes.

1.3.2.1.1 Estado actual del tratamiento de aguas residuales urbanas en Europa.

En la Unión Europea se analizan periódicamente los hitos alcanzados en relación al tratamiento de aguas residuales urbanas según la Directiva 91/271/ECC, para lo cual se hace uso de dos parámetros clave, en primer lugar el porcentaje de la población nacional en cada país que dispone de un tratamiento de las aguas residuales y también el porcentaje que dispone de un tratamiento terciario (*EEA 2013*).

En los países del norte y del sur de Europa, alrededor del 80% de la población dispone de dicho tratamiento de aguas residuales. Esta tasa, en los países centroeuropeos es aún mayor, y supera el 90%. Sobre la base de los datos publicados en 2011, cerca del 67% de la población tiene acceso a un tratamiento de aguas residuales en los países de Europa del Este. El porcentaje medio de tratamiento en el sudeste de Europa (Turquía, Bulgaria y Rumania) es de aproximadamente el 40%. Alrededor de un cuarto de la población en los países del Sureste está conectado a un sistema de captación sin tratamiento. Para el resto de países el valor del porcentaje de población con acceso a los sistemas colectores sin tratamiento oscila entre el 1,5 y el 5,6 %.

De forma paralela, está publicado (*EEA 2011*) que más del 70% de la población en el norte y centro de Europa dispone de una EDAR que implementa algún tipo de tratamiento terciario, para la eliminación de nutrientes y materia orgánica remanente tras el proceso biológico. Las aguas residuales generadas por casi la mitad de la población en Europa meridional y oriental reciben un tratamiento terciario. Esto representa aproximadamente un aumento del 30% en los últimos 10 años. En el sureste de Europa, el porcentaje de población con acceso a instalaciones de tratamiento terciario es baja (menos del 9%), con un 21% de la población de la región que dispone de un tratamiento secundario. En la figura 1.8 se muestra la situación general de la gestión de aguas residuales de aglomeraciones urbanas de más de 150.000 h.e., expresado como la proporción del total del efluente generado que es tratado por alguno de los procesos expuestos.

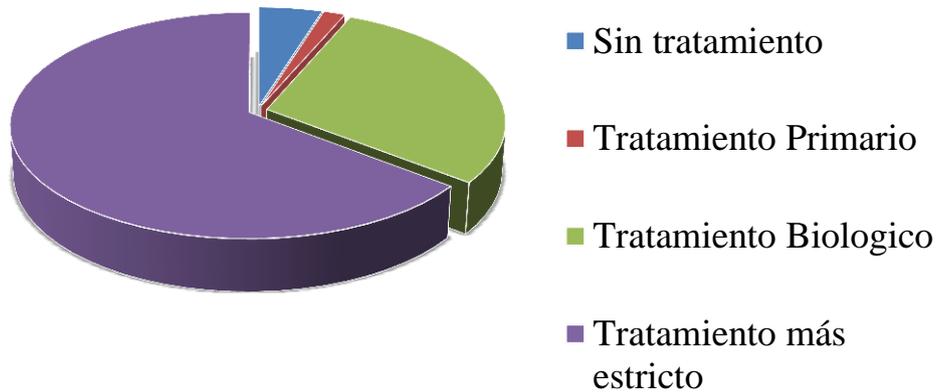


Figura 1.8 Ejemplo de la situación de la gestión de aguas residuales en Europa, en aglomeraciones urbanas de más de 150.000 h. e.

Es necesario subrayar que en la Directiva 91/271/ECC no se define un tratamiento terciario específico, sino un tratamiento adicional más estricto. Durante largo tiempo los tratamientos terciarios han tenido la finalidad de eliminar los nutrientes residuales (fosforo y nitrógeno) tras el tratamiento biológico, además de la tarea de desinfección. Sin embargo, la problemática relativa a los microcontaminantes presentes en las aguas residuales es relativamente reciente, luego, existe la posibilidad de que muchos de los tratamientos terciarios aplicados en toda Europa en la actualidad no sean lo suficientemente efectivos como para poder eliminar este tipo de contaminantes.

La figura 1.9 muestra de forma rápida y general la situación de las diferentes regiones en lo relativo al grado de tratamiento que se aplica a las aguas residuales, según los datos de la Agencia Europea del Medio Ambiente (EEA) del año 2009 (<http://www.eea.europa.eu>).

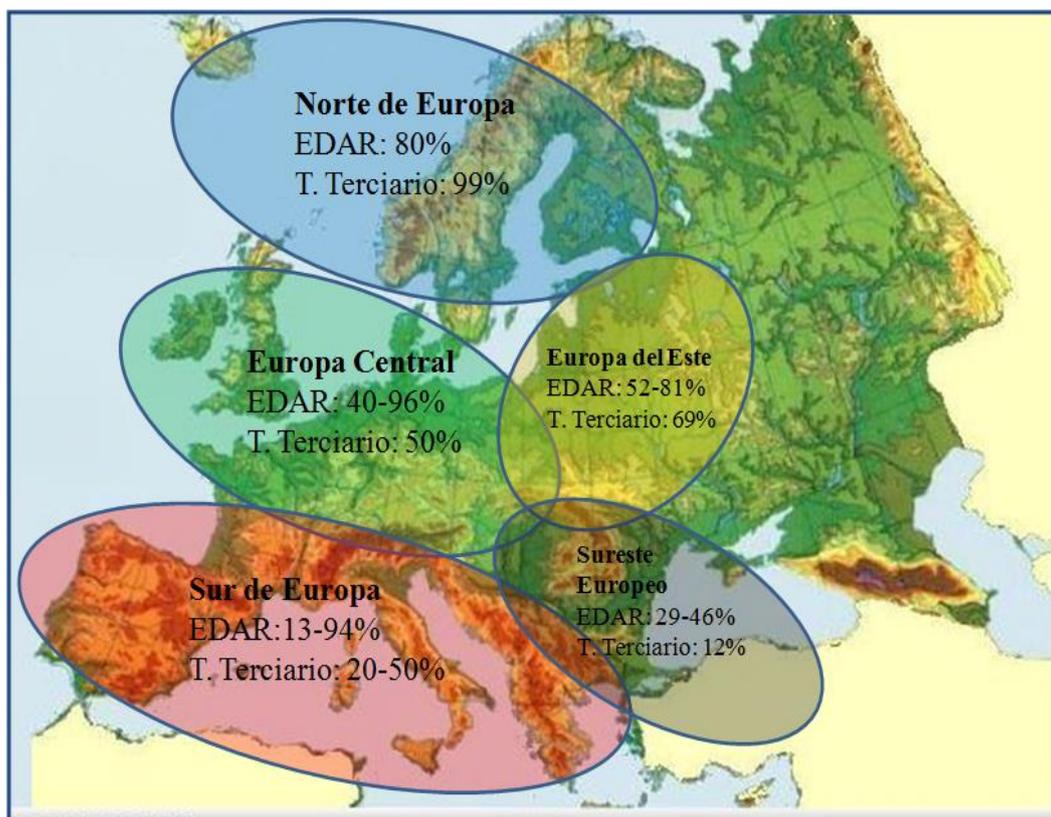


Figura 1.9 Situación del grado de tratamiento de aguas residuales urbanas marcado en las diferentes regiones europeas.

1.3.2.1.2 Estado actual del tratamiento de aguas residuales urbanas en España.

Si nos centramos ahora en el caso de España, en la tabla 1.5 aparece una relación de las depuradoras instaladas actualmente en España (*PRTR España; LDA*). En esta tabla se especifican aquellas EDAR que presentan un tratamiento terciario, normalmente basado en una digestión anaerobia para la eliminación de nutrientes. Como se puede observar, son pocas las estaciones que incorporan un tratamiento terciario a su línea de aguas residuales. En general, estas EDAR están proyectadas para producir agua de calidad suficiente para su reutilización en el riego agrícola (*Ciclo del agua, 2009*). Algunos ejemplos son: la EDAR de Benidorm, en la que el sistema instalado incluye un tamizado previo con filtros de 500 μ , ultrafiltración, un proceso de desalación por membranas de osmosis inversa y una desinfección final por lámparas UV (con una capacidad de producción total de 24.500 m³/día); la EDAR del Baix-Llobregat, con un tratamiento biológico modificado para reducir nutrientes y un tratamiento físico-químico, filtración y desinfección por UV, además dispone de un proceso complementario de microfiltración y osmosis inversa que permite obtener un efluente

de alta calidad (hasta un total de 50 hm³/año); la EDAR de Castellón dispone de un tratamiento terciario de ozonación con una capacidad de 45 hm³día⁻¹; o la estación de “Las 4 Vegas” en la provincia de Almería que presta un servicio de tratamiento terciario por ozonación a la EDAR de El Bobar. Este último caso, como muchos otros, consta de un sistema diseñado y construido en 1997, por lo cual las instalaciones comienzan a estar obsoletas para el tratamiento del creciente volumen de efluente de EDAR según el desarrollo de la ciudad colindante (*Pérez Sánchez, 2008*).

Tabla 1.5. Características más relevantes de las EDAR distribuidas por comunidades autónomas de España (2009).

Comunidades Autónomas	Habitantes equivalentes	Número total de EDAR	Activas	Inactivas	Tratamiento Primario	Tratamiento Secundario	Secundario + Terciario	Pretratamiento y/o Emisario
ANDALUCIA	10.531.031	398	392	6	19	249	12	0
ARAGON	1.978.166	55	53	2	0	20	0	0
BALEARES	2.142.359	83	78	5	0	27	5	0
CANARIAS	1.230.400	57	53	4	0	11	3	0
CANTABRIA	462.100	16	16	0	0	4	0	0
CASTILLA-LA MANCHA	2.769.566	210	194	16	0	65	0	0
CASTILLA-LEON	4.010.559	134	131	3	3	67	0	0
CATALUÑA	9.156.443	214	202	12	1	65	0	0
CEUTA	120.000	1	1	0	0	0	0	0
EXTREMADURA	1.407.029	113	113	0	0	33	2	0
GALICIA	2.697.026	92	90	2	0	31	3	2
LA RIOJA	928.983	25	25	0	0	23	0	0
MADRID	9.656.100	105	100	5	0	59	1	0
MELILLA	124.200	1	1	0	0	1	0	0
MURCIA	2.220.438	56	50	6	0	37	2	0
NAVARRA	1.140.233	44	43	1	0	32	1	0
PAIS VASCO	1.329.484	47	44	3	1	24	1	0
PRINCIPADO ASTURIAS	1.434.592	22	19	3	2	9	0	3
VALENCIA	9.679.803	209	185	24	1	105	57	2
TOTAL	63.018.512	1.882	1.790	92	27	649	87	7

Un estudio reciente del grupo de Química Analítica de la universidad de Almería ha evaluado el comportamiento de 5 depuradoras españolas durante un periodo de casi dos años (*Martinez-Bueno et al. 2012*). En este trabajo se comenta que en España, aunque los procesos para conseguir las características del agua residual tratada que exige la

legislación han mejorado bastante, en muchos casos, la efectividad de las EDAR para eliminar los microcontaminantes presentes está limitada a un tratamiento secundario del tipo fangos activos o filtros biológicos (Carballa et al. 2004; Gómez et al. 2007; Gros et al. 2009). De esta forma, un gran número de contaminantes orgánicos escapan a los tratamientos convencionales y acaban estando presentes de forma constante en el medio ambiente. En la figura 1.10 se pueden observar los valores medios obtenidos de todas las muestras colectadas. Se hace evidente que los procesos que aplican cada una de las EDAR estudiadas no son efectivos en la eliminación de microcontaminantes (Martínez-Bueno et al. 2012).

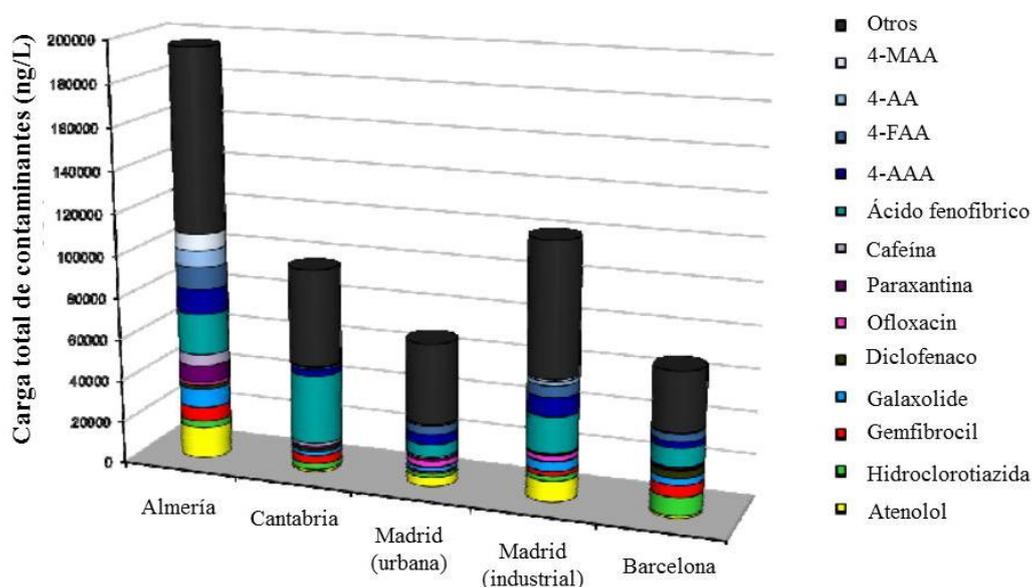


Figura 1.10 Carga de microcontaminantes detectados en los efluentes de 5 EDAR españolas (Martínez-Bueno et al. 2012).

Además, este estudio también revela que el comportamiento de las EDAR está fuertemente influenciado por la época del año, siendo el verano la estación en la que la suma de la concentración de microcontaminantes es tres veces mayor que en el periodo invernal. Esta respuesta es lógica debida a cambios de población provocados por el turismo y el mayor consumo de agua en periodo estival, sin embargo pone de manifiesto que las EDAR no están preparadas para amortiguar cambios en las características del agua que les llega. Este es un punto débil de las estaciones depuradoras frente a vertidos, lluvias torrenciales, cambios estacionales y demás imprevistos que pueden afectar a las características de las aguas residuales; por lo tanto este hecho debe ser

considerado a la hora de diseñar, remodelar o comparar el funcionamiento de las EDAR.

1.4 Técnicas analíticas avanzadas para la monitorización de microcontaminantes presentes en aguas residuales urbanas.

Es evidente que la preocupación relacionada con la presencia de microcontaminantes en el medio ambiente viene de la mano del desarrollo de técnicas analíticas avanzadas capaces de detectar y cuantificar concentraciones traza de estos compuestos en distintas muestras ambientales.

Hasta la fecha, los procedimientos más utilizados para llevar a cabo la determinación de compuestos orgánicos en matrices ambientales acuosas, aplican métodos de pre-concentración de la muestra, tales como extracción en fase sólida (SPE) o extracción líquido-líquido (LLE), seguidos de la separación y determinación de los analitos mediante cromatografía de líquidos (LC) o cromatografía de gases (GC), en combinación con técnicas de espectrometría de masas (LC-MS o GC-MS). La cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas es la técnica más empleada en el análisis de compuestos orgánicos polares y semipolares en muestras medioambientales. Sin embargo, para la determinación de analitos no polares, volátiles y térmicamente estables, la metodología analítica más utilizada ha sido la cromatografía de gases.

- La situación actual demanda información de alta calidad sobre los contaminantes emergentes y sus productos de transformación, que desde el punto de vista analítico puede abordarse de dos maneras: análisis de un elevado número de compuestos previamente seleccionados, o de compuestos “objetivo” mediante la aplicación de métodos de monitoreo de amplio alcance.
- Desarrollo de métodos de barrido rápidos y eficientes para determinar compuestos no incluidos a priori en el método de análisis, compuestos “no objetivo” o “desconocidos” (productos de transformación).

En ambos casos son necesarias mejoras tecnológicas para proporcionar métodos sensibles y selectivos capaces de obtener la identificación, confirmación y cuantificación exactas. Estas mejoras vienen de la mano de las técnicas de espectrometría de masas (MS, por sus siglas en inglés: Mass Spectrometry), principalmente acoplada a la separación por cromatografía líquida (LC, por sus siglas en inglés), ya que expande su aplicabilidad a compuestos más polares y metabolitos. La extensa bibliografía disponible hoy en día sobre aplicaciones de LC-MS en análisis medioambientales confirma ésta como la técnica más usada para este fin (*Petrovic et al. 2010; Richardson, 2011; Fischer et al. 2012*).

El desarrollo y aplicación de la espectrometría de masas de alta resolución (HRMS) en los últimos años ha representado un gran avance para la identificación de compuestos desconocidos, siendo el espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOF), el cuadrupolo acoplado a TOF (QTOF), o el Orbitrap, los más aplicados con este objetivo. Por otro lado, el desarrollo de sistemas híbridos, como el triple cuadrupolo (QqQ-MS/MS) y el cuadrupolo-trampa de iones lineal (QqLIT-MS/MS), altamente sensibles y selectivos, ha convertido a estos analizadores en la opción más adecuada para el análisis cuantitativo de compuestos objetivo (*Gros et al. 2010*).

1.4.1 Técnicas de espectrometría de masas para compuestos objetivo.

El desarrollo técnico experimentado por los equipos de espectrometría de masas en los últimos años ha supuesto una enorme mejora de los mismos, particularmente en términos de selectividad, sensibilidad y especificidad. Estos avances permiten la identificación y cuantificación de bajas concentraciones de contaminantes objetivo con un alto grado de exactitud, incluso en matrices tan complejas como las aguas naturales o aguas residuales. Debido a su sensibilidad y robustez, el analizador de triple cuadrupolo (QqQ) ha sido el más referenciado en el análisis de CE en el medio ambiente y en aguas residuales (*Grabic et al. 2012*). Este sistema se comporta de manera excelente para el análisis cuantitativo trabajando en modo SRM (“selected reaction monitoring”). Este modo de trabajo se emplea en espectrometría de masas en tándem (MS/MS) y consiste en seleccionar en una primera etapa del proceso (en el primer cuadrupolo) un ion

determinado para cada compuesto que es posteriormente fragmentado en la celda de colisión del instrumento para dar una serie de iones producto.

En una segunda etapa, un ion producto de la reacción de fragmentación es de nuevo seleccionado en el tercer cuadrupolo para su detección. Este modo de trabajo es altamente selectivo y al no tener que monitorizar un elevado número de iones, sino solo aquellos previamente seleccionados, también se obtiene una elevada sensibilidad. La confirmación de la identidad de los analitos en la muestra se obtiene mediante la selección de dos transiciones ion precursor-ion producto para cada compuesto, tal como establece la Comisión Europea (*Decisión 2002/657/EC*), para la confirmación de resultados positivos. Aunque esta decisión se definió originalmente para la determinación de contaminantes orgánicos en muestras de alimentos, se ha adoptado también como criterio para la confirmación de los resultados positivos en otras matrices, tales como muestras ambientales (*Reemstma 2003; Hernández et al. 2004*). Sin embargo, el uso del modo SRM presenta algunas limitaciones para compuestos que generen solo una transición o cuando la segunda transición se presenta con muy poca intensidad, ya que dificulta la identificación de los compuestos a niveles de concentración muy bajos (*Martinez-Bueno et al. 2007*).

Nuevas configuraciones de espectrometría de masas en tándem (MS/MS) o la espectrometría de masas de alta resolución (HRMS) pueden mejorar la información analítica disponible para la correcta identificación de los compuestos. Este es el caso del analizador híbrido triple cuadrupolo-trampa de iones lineal (QqLIT), el cual, además de los modos de operación típicos de un triple cuadrupolo, permite obtener mayor sensibilidad en análisis en full-scan y mayor versatilidad cuando el tercer cuadrupolo (Q3) opera en modo de trampa de iones. Este instrumento hace posible la aplicación de nuevos modos de análisis. Un ejemplo es el uso del modo IDA (information-dependent-acquisition) que combina de forma secuencial experimentos SRM y MS/MS en un solo análisis, de tal modo que el instrumento opera en modo SRM, realizando una búsqueda de las transiciones seleccionadas, y cuando la correspondiente transición alcanza un determinado umbral de intensidad, la trampa de iones registra un espectro del iones producto completo para ese compuesto. Este espectro es muy útil para confirmar la presencia de un analito, cuando el uso de dos transiciones falla debido al bajo nivel de

concentración. La eficacia de este modo de operación ha sido ampliamente demostrada en diferentes trabajos (*Martinez-Bueno 2009, 2010; Perez-Parada 2012*).

Para ayudar a la identificación basada en los espectros es posible disponer de bases de datos de espectros MS/MS para los analitos de interés registrados a diferentes energías de colisión (*Mueller et al. 2005; Gros et al. 2012*). La búsqueda automatizada en esas bases de datos permite una rápida identificación de los analitos evitando el registro de falsos positivos. Otra ventaja de los instrumentos QqLIT es que permiten elevadas velocidades de barrido en MS/MS sin pérdidas de sensibilidad, lo que permite desarrollar métodos de análisis para la determinación simultánea de un elevado número de compuestos. Por ejemplo, *Mueller et al. (2005)* propuso el análisis simultáneo y la confirmación de 301 drogas en sangre y orina necesitando solamente 5ms por transición. Avances instrumentales más recientes en los sistemas QqLIT han introducido el modo de trabajo denominado “time-schedule” MRM, donde cada transición es buscada en una estrecha ventana de tiempo, lo que aumenta la capacidad del método. Los fabricantes afirman que esta técnica permite el seguimiento de hasta 1000 compuestos en un mismo análisis.

En paralelo a las mejoras en la identificación y capacidad de análisis, los principales desarrollos se han focalizado en la mejora de los límites de detección. Así, en los últimos años han aparecido nuevas aplicaciones que proporcionan límites de detección impresionantemente bajos para el análisis cualitativo y cuantitativo de compuestos objetivo (*Berset et al. 2010*). Un ejemplo ha sido publicado por *Martinez-Bueno et al. (2011)*, en el que se propone un método analítico rápido usando inyección directa de la muestra para la identificación/cuantificación simultánea de 22 drogas y sus principales metabolitos en muestras medioambientales. El análisis directo presenta importantes ventajas frente a las técnicas de preparación de muestras convencionales, como la reducción del tiempo de análisis, reducción de pérdidas durante el pretratamiento de la muestra, mínimo consumo de disolventes o reducción de los problemas de aumento o supresión de la señal por efecto matriz, mejorando de forma general la robustez del análisis.

Mejoras en la capacidad de identificación de contaminantes objetivo también se han obtenido con la introducción de la espectrometría de masas de alta resolución basada en

el empleo de analizadores de TOF u Orbitrap en combinación con cromatografía líquida.

Estos sistemas han resultado ser una herramienta muy valiosa no solo para el análisis cualitativo sino también para la cuantificación de compuestos. Su elevado poder de resolución de masas permite la mejora de la identificación de compuestos isobáricos, o con igual masa nominal, proporcionando así una identificación fiable de los analitos objetivo en matrices complejas o en presencia de compuestos que eluyen conjuntamente (*Cahill et al. 2012*). Kaufmann et al. (2010) sugieren que la selectividad de los sistemas LC-HRMS supera la de los LC-MS/MS si los datos de HRMS se registran con una resolución de 50.000 (FWHM, full width at half maximum). Además, las medidas de masa exacta proporcionan un alto grado de certeza a efectos de confirmación de la identidad de los compuestos.

Desde el punto de vista cuantitativo, los sistemas Orbitrap ofrecen un buen rendimiento asociado a su mayor rango lineal, de hasta tres órdenes de magnitud (*Krauss et Hollender, 2008; Hogenboom, et al, 2009*). El limitado rango lineal tradicionalmente atribuido a los sistemas de QTOF, debido a los efectos de saturación, ha sido mejorado por los instrumentos modernos (Triple TOF, AB Sciex) que funcionan a alta frecuencia de adquisición (100 Hz) y permiten obtener un rango lineal de al menos cuatro órdenes de magnitud, según los fabricantes. Otra ventaja de estos instrumentos es la posibilidad de trabajar con el método IDA, ya comentado, combinando un barrido de masas operando en modo TOF-MS con eventos en MS/MS (*Martínez-Bueno et al. 2012 a*). Además de un aumento en la capacidad de confirmación, esta estrategia permite el análisis simultáneo de compuestos objetivo y no objetivo. La identificación de compuestos objetivo se basa por lo general en el uso de bases de datos de masa exacta, que proporcionan un rápido análisis automatizado de las muestras. Un ejemplo es el trabajo de Gómez et al. (2010), que describen la ventaja de utilizar un analizador QTOF en la identificación, confirmación y cuantificación de casi 400 contaminantes (principalmente plaguicidas y productos farmacéuticos) en aguas superficiales y residuales, con un rango lineal de hasta tres órdenes de magnitud (*Schriks et al, 2010*). A pesar del limitado rango lineal, en muchos casos, éste es suficiente para obtener buenos resultados de cuantificación, dado que la concentración de los contaminantes que normalmente se observan en las muestras naturales se encuentra dentro del rango

lineal del equipo. Sin embargo, a pesar de las ventajas descritas, éstos sistemas aún presentan problemas de registro de falsos positivos y negativos, generalmente asociados a la falta de sensibilidad de los iones buscados (*Malato et al. 2011; Perez-Parada et al. 2012*).

1.4.2 Estrategias de análisis para compuestos no objetivo y productos de transformación.

La identificación de compuestos no incluidos en los métodos de análisis o compuestos “no objetivo”, presenta gran dificultad debido a la complejidad y variabilidad de las muestras y al elevado número de compuestos que pueden estar presentes. Los sistemas LC-HRMS, trabajando en modo de full-scan, son la mejor opción para la identificación de compuestos no objetivo ya que no es necesario optimizar los parámetros individuales para cada compuesto. Existen dos estrategias que se pueden aplicar en estos casos, ambas basadas en el uso de instrumentación que ofrezca sensibilidad en modo full-scan y posibilidad de uso de bases de datos de espectros:

- El uso de medidas de masa exacta
- El uso de patrones de fragmentación obtenidos mediante MS/MS.

La detección de compuestos que no están incluidos en el método analítico pero aparecen en las bases de datos de MS/MS no tiene que estar planificada y se puede realizar después de la adquisición de datos, cuando las muestras son reprocesadas. Se han publicado estrategias combinadas para el análisis simultáneo de los compuestos objetivo y no-objetivo. Un ejemplo es el descrito por Martínez-Bueno et al. (2012b) utilizando un sistema Triple TOF. El espectro adquirido se busca automáticamente por comparación espectral en una base de datos de MS/MS comercial para la identificación del compuesto. Los resultados aparecen tabulados en base a la presencia del ion molecular de una determinada masa exacta, ordenados en función del error de masa obtenido, y el patrón de fragmentación (pureza espectral). Además se toma como criterio un mínimo de intensidad en la señal para discriminar aquellos compuestos que no presenten una concentración significativa en las muestras analizadas.

La identificación de productos de transformación presenta un mayor grado de dificultad, derivada de que en la mayoría de los casos estos compuestos no están incluidos en las bases de datos y es necesario realizar la elucidación estructural. La importancia del análisis de productos de transformación ha sido remarcada debido a que pueden ser más tóxicos y/o persistentes que los compuestos de partida, por lo cual podrían presentar mayor riesgo en el medio ambiente. (Gómez *et al.* 2008; Escher y Fenner, 2011). Además pueden traer nuevos riesgos asociados al reuso del agua residual (Candela *et al.* 2007; Muñoz *et al.* 2009; Fatta-Kassinos *et al.* 2011b). Durante la última década, se ha utilizado la HRMS como mejor opción para la identificación de productos de transformación desconocidos. Los sistemas de TOF y Orbitrap y sus configuraciones híbridas, generalmente combinadas con cromatografía líquida, se han aplicado ampliamente para este propósito (Agüera *et al.* 2012). La capacidad de medir masa exacta de estos instrumentos permite obtenerla composición elemental de estas moléculas desconocidas con un bajo rango de error (< 5 mg/L), reduciéndose así la lista de posibles compuestos y proporcionado un alto grado de certeza en la asignación. La asignación correcta de la composición elemental con un elevado grado de exactitud es esencial para la identificación de productos de transformación pero no es suficiente para asignarla estructura de la molécula. Es necesaria información estructural adicional que normalmente se obtiene a partir del patrón de fragmentación de la molécula obtenido en MS/MS. En otros casos, la información que facilita el espectro de masas no es suficiente para la asignación de la estructura del compuesto, como es el caso de isómeros de posición, para los cuales no existe diferencia en el espectro MS/MS. En consecuencia, existe una tendencia creciente a utilizar técnicas complementarias como la obtención de espectros de MSⁿ proporcionados por sistemas QLIT –MS (Perez *et al.* 2007) o más recientemente la resonancia magnética nuclear (NMR) (Prasse *et al.* 2011).

1.5 Revisión de las actuales técnicas para la eliminación de microcontaminantes presentes en aguas residuales municipales.

A continuación se presenta una revisión de las técnicas aplicadas como tratamiento terciario para la eliminación de los microcontaminantes presentes en las aguas residuales municipales. Se discutirán tanto las desarrolladas desde un punto de vista

comercial, como aquellas que se encuentran bajo investigación y presentan un alto potencial para este tipo de tratamiento, aunque actualmente no estén optimizadas.

Como se ha comentado anteriormente, en sus inicios, los tratamientos terciarios aplicados en las EDAR tenían la finalidad de desinfectar el agua, tratada previamente mediante un proceso biológico, para que pudiera ser vertida o reutilizada. Por eso no es extraño que procesos como la cloración, la ozonación o la desinfección con luz ultravioleta sean los tratamientos terciarios más usados en las EDAR más antiguas. Sin embargo, en las últimas décadas, gracias al avance de las técnicas analíticas que permiten detectar concentraciones muy bajas de contaminantes orgánicos en el agua residual, la presencia y eliminación de microcontaminantes ha adquirido mayor importancia, convirtiéndose en objeto del interés científico. En consecuencia, los tratamientos aplicados para desinfección, comienzan a ser estudiados por su capacidad para eliminar los microcontaminantes presentes en el agua.

En la tabla 1.6 se presentan las técnicas más aplicadas actualmente como tratamientos terciarios (*Rack et Goel 2010*). Desde mediados del siglo XIX se aplica el proceso de cloración para desinfección de agua, mientras que el proceso de ozonación se incorpora a finales del mismo siglo. El tratamiento con ozono (O_3) se ve muy afectado por el pH, convirtiéndose en un proceso avanzado de oxidación (PAO) cuando se trabaja en medio alcalino, provocando la generación de radicales hidroxilo (*Hollender et al. 2009*).

En estos dos casos, cloración y ozonación, los contaminantes son parcialmente oxidados, sin llegar a mineralizar por completo los compuestos orgánicos presentes en el agua, lo que puede llevar a la formación de derivados más tóxicos, en algunos casos, que el compuesto original (*Deborde y Von Gunten, 2008; Sharma, 2008; Altmann et al. 2012*).

Tabla 1.6. Resumen de los tratamientos terciarios más aplicados e investigados en la actualidad.

	Proceso	Características	Eliminación de microcontaminantes
Cloración	<p>Aunque menos reactivo que el O₃, el Cl₂ o en forma de hipoclorito se ha usado frecuentemente para el tratamiento de agua para desinfección y oxidación de compuestos orgánicos.</p> <p>En sistemas acuáticos el Cl₂ se hidroliza y forma ácido hipocloroso, que se disocia a hipoclorito.</p> <p>(pKa =7,54 a 25°C, pH 6-9).</p>	<p>Ventajas: Además del bajo coste de este reactivo, la principal ventaja es que puede reaccionar fácilmente con compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el agua.</p> <p>Inconvenientes: Su principal desventaja es la posible formación de subproductos altamente tóxicos, como compuestos orgánicos halogenados (considerados cancerígenos: trihalometanos o ácidos haloacéticos).</p>	<p>La eficiencia de la eliminación para compuestos de forma individual solo alcanza alrededor de un 30%. Para toda la suma en global se alcanza un 60%.</p> <p><i>Sharma 2008</i> <i>Deborde et Gunten 2008</i> <i>Rack et Goel 2010</i> <i>Acero et al. 2013</i></p>
Ozonación	<p>O₃ es inestable en un medio acuoso, por lo que reacciona fácilmente con los diferentes componentes de la matriz. Se trata de un electrófilo muy selectivo que reacciona preferentemente con grupos funcionales de alta densidad electrónica (dobles enlaces, sistemas aromáticos, aminas, o especies con sulfuros), con cinética de segundo orden.</p>	<p>Ventajas: Es un proceso efectivo para la eliminación de microcontaminantes que puede proporcionar una fuente de agua regenerada de calidad apta para reuso. Formación de radicales hidroxilo (•OH) no selectivos en condiciones alcalinas.</p> <p>Inconvenientes: Baja solubilidad del O₃. Elevado coste, principalmente relacionado con la generación de O₃. Posible generación de subproductos tóxicos (N-nitrosodimetilamina). Producción de gases de efecto invernadero debido al elevado consumo eléctrico.</p>	<p>Con dosis de O₃ entre 6 y 12 mg/L se puede eliminar la mayoría de los microcontaminantes por debajo de su límite de detección. La mayoría de los contaminantes no son mineralizados, sino simplemente transformados en subproductos desconocidos.</p> <p><i>Altmann et al. 2012</i> <i>Hollender et al 2009</i></p>

	Proceso	Características	Eliminación de microcontaminantes
Adsorción	<p>Es un proceso superficial.</p> <p>La adsorción es la retención, adhesión o concentración en la superficie de un sólido de sustancias disueltas o dispersas en un fluido.</p> <p>El pH, la temperatura, la concentración de contaminantes, el tiempo de contacto, la forma y tamaño del adsorbente y la naturaleza de adsorbentes y contaminantes, influyen en el proceso.</p> <p>Los adsorbentes más conocidos son: el carbón activo, óxidos metálicos, zeolitas, biomasa, geolitas, entre otros.</p>	<p>Ventajas: Se obtienen efluentes de elevada calidad, aptos para el reuso. Es un proceso fácil de pronosticar siguiendo los modelos clásicos de Langmuir, Freundlich, etc.</p> <p>Inconvenientes: La generación térmica del carbón activo es cara y poco respetuosa con el medio ambiente. No se destruyen los contaminantes, solo se trata de un cambio de fase. Pueden ser necesarios pretratamientos para eliminar las partículas y aceites presentes en el agua, que pueden reducir la eficiencia. Difícil manejo y regeneración de las columnas de adsorbente agotado que son aún objeto de estudio científico.</p>	<p>Se ha observado una eliminación de contaminantes del agua dentro del rango entre 90 y 99%.</p> <p><i>Oen et al. 2012</i> <i>Rack y Goel 2010</i> <i>Michael et al 2013</i></p>
Separación por membranas	<p>La nanofiltración y la osmosis inversa pueden considerarse similares, con la diferencia de que la nanofiltración trabaja a menores valores de presión aplicada.</p> <p>La nanofiltración es una de las tecnologías más utilizada como tratamiento terciario actualmente, ya que elimina sustancias orgánicas como los microcontaminantes, además de los iones multivalentes y de forma moderada los monovalentes.</p>	<p>Ventajas: Efluentes de calidad aptos para reuso. Se aplica en plantas de producción de agua potable, principalmente la osmosis inversa.</p> <p>Inconvenientes: No se destruyen los contaminantes solo se separan del agua y se concentran en un volumen menor. El concentrado debe ser tratado mediante un proceso posterior o devuelto a la entrada de la EDAR correspondiente. Coste elevado del proceso (membranas y energía eléctrica) y difícil mantenimiento de las membranas (limpieza y condiciones de operación).</p>	<p>Para diferentes tipos de compuestos, hidrofóbicos e hidrofílicos a pH neutro se han observado porcentajes de retención entre 50 y 92% de los contaminantes presentes en el agua.</p> <p><i>Rack y Goel 2010</i> <i>Pérez-González et al.2012</i> <i>Michael et al. 2013</i></p>

Por otro lado, los procesos de adsorción en carbón activo son técnicas ampliamente utilizadas para separar los microcontaminantes del agua, incluso en plantas de producción de agua potable, generando efluentes de elevada calidad (*Oen et al. 2012*). No obstante, los contaminantes no son eliminados en absoluto, sino concentrados en un volumen menor o retenidos en un medio sólido, lo que no elimina el problema medioambiental ya que la gestión de estos residuos también supone un problema que se debe resolver (*Pérez-González et al.2012*).

Es muy importante comentar el hecho de que el proceso de adsorción puede ocurrir en cualquier momento del tratamiento del agua residual. Normalmente se suele observar una reducción de la carga de microcontaminantes inicialmente presente en el agua residual municipal, debida, principalmente, al proceso de adsorción, incluso en EDAR que no disponen de un tratamiento terciario específico para su eliminación. La retención y adsorción de estos microcontaminantes, aparte de la posible biodegradación o hidrólisis, se produce en diferentes etapas del proceso (*Rack et Goel, 2010*). Principalmente durante el tratamiento primario, una parte importante de los contaminantes queda retenida en el fango residual y, durante el tratamiento biológico, dependiendo de las características físico químicas de cada contaminante, éstos quedan adsorbidos en los flóculos de fangos activos (*Hyland et al.2012*). Existen varios trabajos que han detectado la presencia de microcontaminantes en los lodos y desechos sólidos de una EDAR (*Hamid et al. 2012; Jelic et al. 2012; Silva et al. 2012*).

1.5.1 Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) para la eliminación de microcontaminantes.

El término Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) se refiere a aquellos procesos en los que la oxidación de compuestos orgánicos tiene lugar, principalmente, mediante reacciones que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) (*Glaze et al. 1987*). La eficiencia de los PAO se basa en que poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de estos radicales hidroxilo. Los $\cdot\text{OH}$ pueden ser generados por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y poseen alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica.

En la tabla 1.7, que muestra los potenciales de oxidación de distintas especies, se puede ver que después del flúor, el $\cdot\text{OH}$ es el oxidante más energético (*Legrini et al. 1993*). Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 .

Tabla 1.7. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.

Especie	E⁰ (V, 25°C)*
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígenoatómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácidohipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

*Potenciales referidos al electrodo normal de hidrógeno.

Al tratarse de un oxidante tan energético y poco selectivo es necesario evitar la presencia de otras especies en el medio de reacción susceptibles de ser oxidadas, como iones cloruro, amonio, carbonatos y bicarbonatos, que capturarían los $\cdot\text{OH}$ generados, reduciendo la velocidad del proceso.

Normalmente, un PAO consiste en dos etapas, en primer lugar la formación de los radicales hidroxilo, y en segundo lugar la reacción de éstos con los compuestos orgánicos presentes en el agua. Los PAO son considerados como una tecnología altamente competitiva para la eliminación de contaminantes orgánicos que, debido a su alta estabilidad química y/o baja biodegradabilidad no son correctamente eliminados mediante los procesos convencionales (*Oller et al. 2011*). Los PAO presentan una serie de ventajas frente a los demás tratamientos convencionales:

- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica. Asimismo, los PAO transforman químicamente al contaminante, no se trata sólo de un cambio de fase (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado).
- En general, no generan residuos (como en el caso de adsorción en carbón activo o los sistemas de membranas) que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición en el medio ambiente.

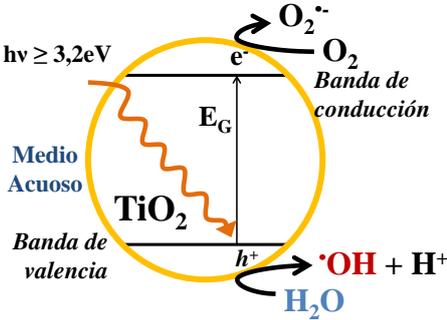
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (del orden de los $\mu\text{g/L}$). Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración. Normalmente se puede conseguir una mineralización completa.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Evitan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

El número de PAO que se encuentran en estudio o que son aplicados en la actualidad es elevado. Su grado de desarrollo y comercialización es también variado y en constante cambio a medida que se avanza científica y tecnológicamente en el tema. En la tabla 1.8 se presenta un resumen de los principales PAO. Se puede destacar el empleo de diferentes combinaciones tales como: O_3 y H_2O_2 , foto-Fenton, UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 y UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$.

Tabla 1.8. Resumen de los principales Procesos Avanzados de Oxidación.

Proceso	Características	
(O₃/OH[•])	$\text{O}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{O}_2$ $\text{O}_3 + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{O}_2^- + \text{O}_2$	<p>Desventajas: baja solubilidad del O₃, elevado coste, los carbonatos y bicarbonatos presentes capturan los radicales hidroxilo generados.</p>
O₃/H₂O₂	<p>Se aplica para la eliminación de contaminantes orgánicos en agua, la desinfección de efluentes de EDAR, producción de agua potable. Elimina el sabor y el olor del agua. También se aplica a aguas residuales industriales. <i>Hollender et al. 2009</i> <i>Esplugas et al 2007</i></p>	<p>Proceso caro pero rápido, puede tratar contaminantes orgánicos presentes en muy bajas concentraciones (µg/L) a pH entre 7 y 8; la relación molar óptima O₃/H₂O₂ es ≅ 2:1. El proceso se acelera a pH alcalino. Es efectivo para descomponer compuestos organoclorados por lo que es excelente para el postratamiento de aguas sometidas a tratamientos de desinfección con cloro. También se aplica es la degradación de plaguicidas presentes en aguas y la decoloración de compuestos en aguas residuales industriales.</p>
Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)	<p>Este proceso combina la oxidación directa (y selectiva) del ozono con la reacción rápida y poco selectiva de los [•]OH con los compuestos orgánicos. $\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}^+$ $\text{HO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{O}_2^- + \text{O}_2$ El uso de dos o más oxidantes combinados permite una destrucción adicional de la carga orgánica. Es difícil prever el rendimiento, que debe determinarse en ensayos de laboratorio. <i>Domènech et al. 2001</i> <i>Rivas et al. 2001</i></p>	<p>El Fe(II) es abundante y no tóxico, el H₂O₂ es fácil de manejar y ambientalmente inocuo. No se forman compuestos clorados y no existen limitaciones de transferencia de masa por ser un sistema homogéneo. El diseño de reactores es bastante sencillo. Requiere la adición continua y estequiométrica de Fe (II) y H₂O₂. A pH > 5 se forma hidróxido férrico; se generan barros que obligan a su posterior gestión.</p>
<p>Los ensayos de Fenton de fines del siglo XIX demostraron que las soluciones de H₂O₂ y sales ferrosas eran capaces de oxidar compuestos orgánicos: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^\bullet + \text{HO}^-$ $\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^-$ $\text{RH} + \text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ROH} + \text{H}_3\text{O}^+$ A pH < 3 la reacción es autocatalítica. <i>Pignatello et al (2006).</i> <i>Domènech et al. 2001</i></p>		

	Proceso	Características
Oxidación electroquímica/ Electro-Fenton	<p>La aplicación de corriente eléctrica (2-20 mA) entre dos electrodos adecuados en agua produce reacciones químicas primarias, con la generación de $\cdot\text{OH}$:</p> $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$; oxidación anódica $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$; reducción catódica La eficiencia del sistema puede mejorarse por agregado de Fe(II), y el proceso se conoce como electro-Fenton. Se aumenta la capacidad de oxidación del H_2O_2 en presencia de Fe(II) en un medio ácido. El Fe(II) se regenera por reducción directa en el cátodo: $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ El ánodo debe ser de Pb/PbO ₂ o Pt. <p><i>Domènech et al. 2001</i> <i>Sirés et al 2007</i></p>	<p>Se puede usar un ánodo de sacrificio de Fe, que provee cantidades estequiométricas de Fe para la reacción de Fenton, el proceso se conoce como peroxicoagulación. Combinado con radiación UV da el proceso de foto-electro-Fenton, aún en los primeros estadios de estudio científico. Las desventajas de este proceso son los elevados costes, la necesidad de elevadas concentraciones de hierro y sales para elevar la conductividad del medio.</p>
Sonólisis/ Ultrasonidos	<p>Usa ultrasonidos de alta potencia (de 15 kHz hasta 1 MHz), aprovecha la cavitación electrohidráulica. El gas implota y se alcanzan temperaturas y presiones locales muy altas. La degradación de materia orgánica por sonólisis ocurre a través de tres procesos: reacciones de H_2O supercrítica, pirólisis directa, y reacciones con los radicales generados por las reacciones:</p> $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^{\cdot}$ $2\text{HO}^{\cdot} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{H}^{\cdot} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^{\cdot}$ $\text{H}^{\cdot} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{O}^{\cdot}$ <p><i>Joseph et al 2000</i> <i>Domènech et al. 2001</i> <i>Ibañez et al 2013</i></p>	<p>La técnica es económicamente competitiva y simple, y se puede alcanzar la degradación completa en tiempos cortos (de minutos a horas). El método es muy bueno para tratar sustratos volátiles, ya que la combustión se realiza directamente dentro de las burbujas calientes colapsantes.</p>
Fotólisis del agua en UV de vacío (UUV)	<p>Este proceso aprovecha la irradiación a longitudes de onda menores que la UV (< 190 nm). La excitación bajo estas longitudes de onda conduce, en la mayoría de los casos, a la ruptura homolítica de enlaces químicos, y puede producir la degradación de materia orgánica. Sin embargo, el uso más importante de la radiación UUV es la fotólisis del agua en presencia de luz, $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H}^{\cdot} + \cdot\text{OH}$ que produce radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno. La técnica no está aún comercializada, y se encuentra en la etapa de desarrollo <i>Domènech et al. 2001</i></p>	<p>Se pueden producir simultáneamente reacciones de oxidación y reducción ($\cdot\text{OH}, \text{H}^{\cdot}$). La técnica se utiliza para la degradación de contaminantes en aguas y en corriente de aire con alto contenido de humedad. El proceso posee alta eficiencia por la intensidad de la iluminación y la alta capacidad de absorción del H_2O. No es necesario agregar agentes químicos, y resulta un método competitivo y simple. Requiere el suministro de O_2, el uso de material de cuarzo y la provisión de alta potencia.</p>

Proceso	Características	
<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">UV/H₂O₂</p>	<p>Los radicales $\cdot\text{OH}$ se generan por fotólisis del H_2O_2 bajo una longitud de onda específica. H_2O_2 ($\lambda < 300 \text{ nm}$) $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\cdot\text{OH}$ La fotólisis se ve favorecida por un aumento del pH. <i>Justo et al. 2013</i></p>	<p>Se emplea para eliminar contaminantes orgánicos presentes en el agua. Desinfección, y producción de agua potable. Elimina el sabor y olor del agua. Tiene mayor aplicación en el tratamiento de aguas industriales. Presenta un coste elevado y una velocidad de formación de radicales baja.</p>
<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">UV/H₂O₂/O₃</p>	<p>Se generan radicales $\cdot\text{OH}$ por la reacción de fotólisis del H_2O_2 ($\lambda < 310 \text{ nm}$). $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \cdot\text{OH} + \text{HO}_2\cdot$ Esta técnica presenta costes elevados. <i>Domènech et al. 2001</i> <i>Justo et al. 2013</i></p>	<p>Eliminación de contaminantes orgánicos en diferentes tipos de aguas residuales. Desinfección de efluentes biotratados. Tratamiento de agua potable. Eliminación de olor y sabor. Aplicada en mayor medida en el tratamiento de aguas industriales.</p>
<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Fotocatálisis heterogénea TiO₂</p>	<p>Se basa en el uso de un sólido semiconductor (TiO_2, ZnO, CdS, óxidos de hierro, ZnS, etc.) en suspensión. Este sólido se excita cuando absorbe luz ($\lambda < 390 \text{ nm}$) en un medio acuoso, formándose un par electrón /hueco. Se generan radicales $\cdot\text{OH}$ a través de la oxidación del agua.</p>  <p>El proceso se ve favorecido por la adición de H_2O_2, lo que aumenta la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ evitando la recombinación de los pares electrón/hueco. $\text{H}_2\text{O}_2 + e^- \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\cdot\text{OH}$ <i>Malato et al. 2009</i> <i>Herrmann 2010</i></p>	<p>Elimina los contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales. También presenta aplicaciones en desinfección. Se trata de un tratamiento relativamente sencillo y barato. No precisa elevadas temperaturas y se puede desarrollar a temperatura ambiente. Es un proceso fuertemente afectado por la intensidad de radiación. La etapa de adsorción de los contaminantes en la superficie del catalizador puede limitar la velocidad de reacción. Precisa una etapa posterior para la separación del catalizador. Una alternativa de gran interés es la posibilidad de operar con el catalizador soportado dentro del fotorreactor.</p>

	Proceso	Características
Foto-Fenton	<p>En la aplicación de la reacción de Fenton, la degradación de contaminantes aumenta con radiación UV/visible (foto-Fenton). El ión Fe(II) oxidado a Fe(III) en la reacción de Fenton, se reduce de nuevo a Fe(II) por la acción de la radiación.</p> <p>Ambas reacciones generan radicales hidroxilo.</p> $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \bullet\text{OH} + \text{HO}^-$ $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \bullet\text{OH} + \text{H}^+$ <p>Dependiendo de la presencia de complejos fotoactivos, la absorción más efectiva es entre 550 y 600 nm (28-35% de la luz solar). La velocidad de degradación de compuestos orgánicos se incrementa con la concentración de hierro, aunque un exceso suele provocar un elevado consumo de peróxido de hidrógeno. El pH tiene una gran influencia en la eficiencia de oxidación.</p> <p>La temperatura del agua es un parámetro fundamental para el proceso de foto-Fenton. El H₂O₂ es el agente oxidante consumido en el proceso, su concentración es un factor limitante de la velocidad de reacción.</p> <p><i>Pignatello et al. 2006</i> <i>Malato et al. 2009</i> <i>Klamerth et al 2011</i></p>	<p>Es posible mineralizar los compuestos orgánicos presentes en aguas residuales de muy diversos tipos.</p> <p>También se ha aplicado de forma exitosa para desinfección.</p> <p>Reduce el consumo de peróxido característico de la reacción de Fenton.</p> <p>Es un proceso sencillo.</p> <p>El pH se debe controlar a lo largo del proceso. Para valores de pH superiores a 4 la degradación disminuye considerablemente, el hierro precipita en forma de hidróxido.</p> <p>En la actualidad varios trabajos se centran en optimizar este proceso a pH neutro por adición de agentes quelantes del hierro.</p>

Los PAO basados en O₃, son los más aplicados actualmente. Sin embargo, no carecen de interés las técnicas de foto-Fenton y fotocátalisis con TiO₂, que presentan un gran potencial para ser comercializadas y aplicadas a gran escala (*Klavarioti et al. 2009; Domènech et al. 2001; Gupta et al. 2012*). Este hecho se observa en la figura 1.11, que muestra una distribución del grado de interés científico de 7 tipos distintos de PAO (fotocátalisis heterogénea, ozonación, foto-Fenton, ultrasonidos, UV/H₂O₂, oxidación húmeda y electrólisis) según el trabajo de Klavarioti et al. (2009).

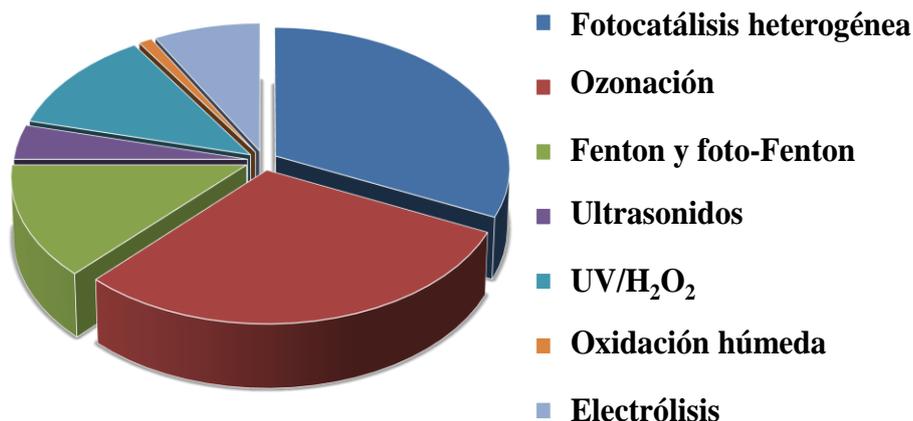


Figura 1.11 Distribución de los tipos de PAO de mayor interés científico para el tratamiento de compuestos farmacéuticos en aguas residuales (*Klavarioti et al. 2009*).

En general, la aplicación a gran escala de PAO para el tratamiento de aguas residuales se ve limitada por una serie de desventajas: el elevado coste (sobre todo en aquellos casos en los que se aplican lámparas de luz UV), así como el consumo de grandes concentraciones de reactivos (por ejemplo H₂O₂). Por esta razón no es extraño que entre los PAO de mayor interés científico se encuentren aquellos que pueden aprovechar la radiación solar, ya que además de reducir el consumo de energía eléctrica, reduciendo el coste del proceso, se utiliza una fuente de energía sostenible y respetuosa con el medio ambiente (*Comninellis et al. 2008; Shannon et al 2008; Malato et al 2009*). Estos procesos son la fotocatalisis heterogénea con TiO₂ y la fotocatalisis homogénea mediante el proceso de foto-Fenton, ambos ampliamente descritos en literatura (*Pignatello et al. 2006; Malato et al. 2009; Herrmann 2010*). Sin embargo, aún es necesario profundizar en su estudio con el fin de optimizar estos procesos como tratamientos terciarios para eliminar los micrcontaminantes presentes en las aguas residuales municipales a concentraciones en el rango de µg/L.

1.5.2 Combinación de procesos para la eliminación de microcontaminantes.

En ocasiones, la aplicación de un determinado proceso como tratamiento terciario, para la eliminación de microcontaminantes y/o la desinfección de aguas de salida de EDAR,

no se ajusta a las premisas de eficiencia en cuanto a alcanzar la calidad final exigida para el reúso del agua residual tratada. Por esta razón, es común combinar varios procesos de diferentes tipologías, físico-químicos, biológicos, avanzados de oxidación, etc., de forma que las ventajas e inconvenientes de los mismos de forma individual, sean compensados.

Es imprescindible no olvidar que uno de los parámetros más importantes en la evaluación de la eficiencia de una línea de tratamiento determinada, es el coste de operación asociado a cada proceso. En este sentido es necesario matizar que los procesos biológicos son reconocidos como los más rentables (según su relación eficiencia/coste). Además, las diferentes alternativas de biotratamiento son las más aplicadas a nivel mundial para el tratamiento de aguas residuales (*Liu et al. 2009*). Según esto, es imprescindible plantear una etapa de degradación biológica al considerar el tratamiento de un agua residual siempre que sea posible (*Oller et al. 2011*). Dependiendo de las características específicas, como la toxicidad y la biodegradabilidad, de cada tipo de agua residual (municipal, agrícola, industrial, etc.) se pueden plantear diferentes alternativas, como pretratamientos físico-químicos, postratamientos basados en la tecnología de filtración, PAO como pretratamientos o postratamientos, incluso como un tratamiento integrado al biológico en sí.

Numerosos trabajos actuales se centran en observar el comportamiento de diversos sistemas biológicos. Por ejemplo, Collado et al. (2013) comenta el efecto de la exposición al antibiótico sulfametoxazol sobre un estudio genético de la población microbiana de un SBR. Aunque el comportamiento del sistema en cuanto a la buena eliminación de DOC y nitrógeno, no se ve afectado, si se observan diferencias en la genética de la biomasa adaptada. El trabajo de Cruz-Morató et al. (2013) propone la eliminación de los fármacos presentes en un agua residual urbana mediante un reactor biológico de lecho fluidizado. Adicionando nutrientes (glucosa y amonio) de forma continuada durante todo el proceso se eliminaron por completo 7 de 10 fármacos detectados. Otro ejemplo es el trabajo de Wijekoon et al. (2013), el cual proporciona un marco para predecir la eliminación de diversos microcontaminantes orgánicos según su hidrofobicidad, mediante un reactor biológico de membrana (MBR).

La tecnología de un reactor biológico de membrana es un ejemplo claro de combinación de dos procesos: un sistema biológico convencional con un sistema de filtración por membranas. Las membranas (tamaños de poro de 0,05 a 0,4 micras) pueden retener por completo los flóculos bacterianos y prácticamente todos los sólidos en suspensión, produciendo un efluente de alta calidad (*Tambosi et al. 2010*).

El potencial del sistema MBR para la eliminación eficiente de sustancias peligrosas de aguas residuales es reconocido actualmente, siendo uno de los procesos que más se aplican en las EDAR de última generación (*BCC 2008; Chae et al. 2009*), ya que puede operar con concentraciones de biomasa más altas que los procesos biológicos convencionales. Por otra parte, la adsorción de las bacterias sobre la membrana provocan que sustancias hidrófobas que tienden a acumularse en el lodo, sean retenidas en dichas biopelículas y, de este modo, no alcancen el efluente (*Radjenović et al. 2008; Handbook of Environmental Chemistry*). Sin embargo, los sistemas de membranas en general no resultan una tecnología definitiva para hacer frente a los microcontaminantes, aunque suponen un buen tratamiento previo mediante ósmosis inversa o nanofiltración, para la aplicación de PAO como tratamiento del concentrado, debido a sus efluentes de alta calidad.

En este sentido, la combinación de un MBR con un tratamiento posterior, nanofiltración (NF) u osmosis inversa (OI) (*Gros et al. 2010; Joss et al. 2011*), es una alternativa ampliamente reconocida para obtener agua tratada de elevada calidad. Sin embargo, estas técnicas no son destructivas. Los concentrados resultantes, por lo general, contienen materia orgánica, microcontaminantes y residuos de tratamiento de aguas residuales (es decir, los productos solubles microbianos, orgánicos parcialmente biodegradados y productos químicos antiincrustantes) (*Westerhoff et al. 2009*), y no pueden ser descargados en el medio ambiente, por lo que en muchos casos son recirculados al tratamiento biológico, saturando el sistema, cuando deben ser debidamente tratados para minimizar la carga orgánica y reducir el impacto en el medio ambiente. Pérez-González et al. (2012) proponen el tratamiento de este tipo de concentrados mediante PAO. Para la depuración de los concentrados de OI, Zhou et al. (2011), aplica un tratamiento de ozonación simple, obteniendo solamente un 22% de eliminación de la carga orgánica residual, siendo éste resultado más eficiente que en los casos en que se aplicaba UV/H₂O₂. Sin embargo, al aplicar el proceso de

fotocatálisis heterogénea UV/TiO₂, se consigue mejorar la eliminación de compuestos orgánicos hasta un 52%. El sistema combinado UV/TiO₂/O₃ presentó incluso mejores resultados cuando se realizó un pretratamiento del concentrado mediante coagulación. Westerhoff et al. (2009) observaron que con el tratamiento O₃/H₂O₂ se conseguía un 75% de degradación de la materia orgánica, aunque tras consumir dosis demasiado elevadas de O₃ (1000 mg/L de O₃) y de H₂O₂ (0,7 mol H₂O₂/mol de O₃). En el mismo trabajo se comenta también que la aplicación del proceso Fenton (pH 3,3; 10 mM de Fe²⁺ y 10 mM de H₂O₂) solo alcanzó un 50% de degradación de los compuestos orgánicos. Dialynas et al. (2008) presenta un proceso de adsorción en oscuridad con TiO₂ a concentrados con 10 mg/L de DOC residual, eliminando un 30% de la carga orgánica. Además, también se aplicó radiación UV durante 1h, consiguiendo una oxidación del DOC entre el 41 y 49 % dependiendo de la concentración de catalizador. Este mismo autor también aplicó la sonólisis al mismo tipo de concentrado, consiguiendo solo un 29% de oxidación del DOC en 1h a 67,5 W.

El sistema combinado NF+PAO también puede considerarse una potente alternativa como tratamiento terciario de EDAR posterior a un sistema biológico convencional. Mediante el proceso de NF se consiguen efluentes de elevada calidad y se reduce de forma considerable el volumen de agua residual (concentrado) que debe ser tratado mediante un PAO, lo cual disminuye el coste total de la operación (*Miralles-Cuevas et al. 2013*).

Por otro lado, cabe destacar también, el proceso de ultrafiltración (UF), que en el trabajo de Acero et al. (2012) aparece combinado como postratamiento o pretratamiento en un proceso de adsorción en carbón activo para el tratamiento terciario de un efluente biológico de EDAR. Se utiliza carbón activo en polvo como pretratamiento a la UF, lo que reduce los problemas de incrustaciones en las membranas y facilita el proceso de eliminar el carbón activo en suspensión (dosis entre 10-50 mg/L). Para el caso de la combinación UF+adsorción se seleccionó el carbón activo con morfología granular, llevando esta segunda combinación a mejores resultados de eliminación de microcontaminantes.

Otra técnica aplicada a gran escala como tratamiento terciario en EDAR para la eliminación de contaminantes emergentes es la combinación de filtración-luz UV-

cloración, como presenta el trabajo de Matamoros y Salvador (2013), donde exponen porcentajes de eliminación de contaminantes entorno al 60% con esta técnica. Por su parte Chiang et al. (2010) estudiaron los efectos en la formación de haloacetnitrilos y tricloronitrometano durante el proceso de cloración como tratamiento de desinfección, observando que con dosis de O_3 de 25 mg/min se reducía la formación de dicloroacetnitrilo y bromocloroacetnitrilo, sin embargo la preozonación tiene un efecto negativo en la formación de tricloronitrometano y haloquetonas. Para mejorar el proceso de mineralización del tratamiento con O_3 se han aplicado monolitos de nanofibras de carbono con el fin de eliminar los intermedios de reacción generados, aunque no afecta a la oxidación de los compuestos clave iniciales (*Restivo et al. 2013*). Por su parte, Rodríguez et al. (2012) estudia diferentes tratamientos terciarios para la degradación de microcontaminantes, observando una eliminación de TOC mayor al 80% tras 2 h de tratamiento mediante UV/ O_3 /Fe (III) a diferentes pH entre 3 y 6,5. Mientras que Reungoat et al (2012) proponen un sistema combinado de O_3 más biofiltración con carbón activo consiguiendo un 50% de eliminación del DOC y más de un 90% de eliminación de los microcontaminantes presentes con dosis de O_3 entre 0,2 y 0,8 mg/mg de DOC.

Los procesos de fotocatalisis tanto homogénea como heterogénea, surgen actualmente como claras alternativas para el tratamiento de los microcontaminantes orgánicos presentes en aguas residuales. Son muy numerosas las publicaciones científicas dedicadas al estudio de estos procesos (*Michael et al. 2013*), además se tiende a mejorar la adaptabilidad de estos procesos a condiciones más suaves y aptas para un tratamiento terciario. Tal es el caso del trabajo de Klamerth et al. (2010 b y 2013) que presenta un proceso de foto-Fenton modificado, a pH neutro y bajas concentraciones de hierro, para el tratamiento de contaminantes emergentes presentes en unos efluentes de EDAR. Consiguiendo más de un 95% de eliminación de contaminantes mediante el proceso de foto-Fenton a pH 3, y presentando, por otro lado, la adición de EDDS (Ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid) como agente quelante para mantener el hierro en disolución a pH natural, obteniendo resultados favorables. Otro caso es el trabajo de Michael et al. (2013b) que estudia el efecto de diferentes matrices acuosas en la degradación del antibiótico ofloxacino mediante un proceso de foto-Fenton solar a escala planta piloto, así como el estudio de los intermedios de reacción generados. Fan et al. (2013), sin embargo, se centra en la caracterización estructural de la materia

orgánica natural (NOM por sus siglas en inglés) y su efecto en la eliminación de metomilo mediante el proceso Fenton. Por otro lado, Yang et al. (2009) propone un tratamiento de foto-Fenton (1300 mg/L de H_2O_2 y 4900 mg/L de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) combinado con microondas (300 W) a pH 4,4 durante 6 minutos de iluminación para degradar el 55% de los compuestos presentes en un agua residual farmacéutica.

Para el caso del proceso de fotocatalisis heterogénea existe una búsqueda de nuevos materiales catalizadores, así como diferentes sistemas de soporte para evitar el inconveniente de la posterior separación de las partículas en suspensión del medio acuoso. Tal es el caso de Miranda-García et al. (2011) que presenta un estudio a escala piloto para el tratamiento de una mezcla de 15 microcontaminantes añadidos a efluentes de EDAR, mediante un proceso de fotocatalisis solar con TiO_2 inmovilizado sobre pequeñas esferas de vidrio insertadas en los tubos de un sistema de colectores cilindro parabólicos (CPC). Observando que tras cinco ciclos de tratamiento el catalizador sigue siendo capaz de eliminar la mayoría de los compuestos, pero con una clara repercusión en el tiempo de tratamiento. Por otro lado Borges et al. (2013) presenta un tratamiento terciario basado en fotocatalisis heterogénea utilizando como catalizador cenizas volcánicas y nanopartículas de TiO_2 soportadas sobre las mismas cenizas volcánicas, obteniendo buenos resultados de desinfección y eliminación de fosfatos. Wang et al. (2007) por su parte, propone el proceso de fotocatalisis para el tratamiento de aguas que contienen estrógenos en el medio natural, utilizando como catalizador $\text{FeCl}_3/\text{NaNO}_2$, logrando una degradación del 87% tras 1 día de tratamiento. Elmolla y Chaudhuri (2011) utilizaron el sistema UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ (250 mg/L de H_2O_2 y 1 g/L de TiO_2) como pretratamiento de un agua contaminada con amoxicilina, que posteriormente sería tratada en un SBR con un tiempo de retención hidráulico de 24 h.

Un postratamiento que parece atractivo para los concentrados de OI es el proceso de electrooxidación química gracias a la elevada concentración de sales que favorece una conductividad muy alta del medio. Pérez et al. (2010) trataron un concentrado de efluentes de EDAR con contaminantes emergentes presentes y consiguieron eliminar un 92% tras 2 h de electrooxidación. Este PAO también ha sido ampliamente estudiado durante la última década (Feng et al. 2013), principalmente a escala de laboratorio, llegando a resultados prometedores para aplicaciones a gran escala. Procesos como la oxidación anódica (Panizza et al. 2009), electro-Fenton (Zhao et al. 2009), fotoelectro-

Fenton y sonoelectro-Fenton (*Oturan et al. 2008*) han probado ser buenas alternativas para el tratamiento de compuestos persistentes tras un proceso biológico. Por ejemplo, Zhao et al (2009) estudiaron el tratamiento de los antiinflamatorios ibuprofeno y naproxeno, que fueron rápidamente degradados mediante un proceso combinado de electrooxidación y fotocátalisis, demostrando que la combinación de ambos conlleva a una degradación más eficiente que cada uno de los procesos por separado.

Recientemente, surge un elevado interés científico por el proceso de oxidación mediante ultrasonidos. Algunos autores han estudiado este proceso combinado con otras técnicas como la ozonación (*Ibáñez et al. 2013*), resultando poco ventajosa la utilización de ultrasonidos comparada con la eficiencia del proceso de ozonación por sí solo. En otro trabajo se estudia la técnica de ultrasonidos combinada con la oxidación por Fe(II)/UV para el tratamiento de soluciones de bisfenol A en agua, obteniendo una degradación del 80% del TOC tras 90 min de tratamiento (*Torres et al. 2007*).

Finalmente se puede destacar otro trabajo en el que se propone un tratamiento híbrido sostenible, combinando procesos naturales de recarga y recuperación de acuíferos como biotratamiento, con pretratamientos basados en O₃ y PAO, o microfiltración. Además de aplicar un proceso para desinfectar el agua por UV/cloración y eliminar los posibles microcontaminantes que no hayan sido debidamente eliminados mediante NF y/o adsorción con carbón activo. El proceso aún debe ser estudiado y optimizado en profundidad para obtener la mejor opción de hibridación, pero supone una alternativa a los sistemas convencionales de las EDAR, sobre todo en países en vías de desarrollo (*Sudhakaran et al. 2013*).

2 Objetivos y Plan Experimental

2.1 Objetivos

El objetivo general de esta tesis doctoral es la evaluación experimental y la comparación de sistemas a escala planta piloto para el tratamiento de aguas residuales municipales que contienen microcontaminantes mediante la combinación de procesos biológicos y químicos avanzados (fotocatálisis solar). Para alcanzar este fin, se pueden definir tres objetivos generales que se desarrollan en tres bloques de tareas diferenciados y especificados a continuación:

1. Dada la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías para conseguir mejores resultados en la depuración biológica de aguas residuales municipales que contienen microcontaminantes, se pretende analizar la viabilidad y determinar las ventajas que presenta el sistema biológico de lecho fijo (RLF) frente a los tratamientos biológicos convencionales aplicados actualmente en la mayoría de las EDAR, consistentes normalmente en tanques de aireación con lodos activos.
2. La elevada eficiencia contrastada de los PAO en la depuración de numerosos tipos de aguas residuales, a pesar de su limitada aplicación comercial, hace extremadamente interesante su estudio y optimización como tratamientos terciarios de efluentes de EDAR conteniendo microcontaminantes. Además, el fomento del empleo de la energía solar en la operación de los mismos ofrece un valor añadido desde el punto de vista económico. Como objetivo específico en esta tesis doctoral se plantea la evaluación y optimización de aquellos PAO que se pueden desarrollar con energía solar como la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 y la fotocatalisis homogénea mediante foto-Fenton. Mediante la comparación de dichas tecnologías avanzadas con aquellos procesos terciarios comercialmente disponibles en las EDAR, como por ejemplo la ozonación, se pretende definir la mejor estrategia de tratamiento en este caso específico, desde el punto de vista técnico y económico.
3. El estudio detallado de los tratamientos secundarios (biológicos) y terciarios (químicos) alternativos para la depuración de aguas residuales municipales conteniendo microcontaminantes, permitirá definir una línea de tratamiento avanzada de acuerdo con los resultados obtenidos en la fase previa de optimización, con el objetivo específico de mejorar la eficiencia en la

eliminación completa de los microcontaminantes detectados y cuantificados en el caudal de alimentación de una EDAR municipal.

2.2 Plan experimental

Con el fin de alcanzar los objetivos enumerados anteriormente se propone el siguiente plan experimental:

Objetivo 1: Estudio, optimización y comparación de reactores biológicos de lecho fijo (RLF) y tanques de aireación (comúnmente presentes en las EDAR) para el tratamiento secundario de aguas residuales municipales conteniendo microcontaminantes.

- a. En primer lugar se pretende llevar a cabo la caracterización de las aguas residuales urbanas de entrada a EDAR tomadas en diferentes épocas del año, en cuyo tratamiento se centra el trabajo desarrollado en esta tesis doctoral. Para ello se realizará una analítica completa de las mismas desde el punto de vista no sólo químico sino también biológico: medida de Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Química de Oxígeno (DQO), concentración de cationes y aniones, sólidos totales en suspensión, turbidez, concentración de microcontaminantes, y análisis de la biodegradabilidad y fraccionamiento de la DQO por técnicas respirométricas.
- b. Selección de compuestos representativos para enriquecer el agua residual y observar su evolución durante los experimentos preliminares de una forma rápida y eficaz; mediante UPLC (Ultra Performance Liquid Chromatography), evitando la ardua tarea de detectar y cuantificar todos los contaminantes presentes en el agua residual, lo que requeriría la preconcentración y análisis por espectrometría de masas de cada una de las muestras colectadas durante la experimentación. Estos compuestos se utilizarán para evaluar la eficiencia de los diferentes procesos estudiados en esta tesis doctoral, indicándose en cada caso los compuestos seleccionados.
- c. Estudio de la viabilidad de un reactor biológico de lecho fijo (RLF) para el tratamiento de aguas residuales urbanas de entrada a EDAR. Puesta en marcha del sistema de lecho fijo mediante inóculo de fangos activos procedente de la

misma EDAR. Alimentación en discontinuo del reactor biológico con agua real de entrada a la EDAR enriquecida con 100 µg/L de 4 microcontaminantes tipo. Evaluación de los parámetros de operación del sistema biológico: pH, oxígeno disuelto (OD), temperatura, COD, DQO, y concentración de los contaminantes tipo añadidos (medidos mediante UPLC-DAD).

- d. Operación en discontinuo y en continuo del sistema RLF para el tratamiento de agua real procedente de la salida del decantador primario de la EDAR. Se evaluarán los parámetros ingenieriles característicos, tales como el tiempo de residencia, el caudal máximo de tratamiento, velocidad de dilución, etc. Determinación de la capacidad máxima de tratamiento del RLF en términos de eliminación de COD y nitrificación, así como la velocidad de eliminación y/o adsorción sobre la biopelícula de los microcontaminantes estudiados. Se aplicarán técnicas analíticas avanzadas (LC-MS/MS) al estudio de la capacidad máxima de tratamiento de un RLF aplicado a aguas residuales municipales reales procedentes de la EDAR en estudio, para la eliminación de microcontaminantes.
- e. Comparación de los resultados obtenidos con los parámetros de operación correspondientes al sistema de depuración mediante fangos activos en tanques de aireación disponibles en la EDAR. Comparación de la eficiencia en la eliminación y/o adsorción sobre la biopelícula de los microcontaminantes.

Objetivo 2: Evaluación y optimización de PAO basados en energía solar para el tratamiento terciario de efluentes de EDAR. Comparación con técnicas comerciales tales como la ozonación.

- a. Estudio del tratamiento terciario de efluentes de EDAR mediante fotocátalisis solar heterogénea con TiO₂ en condiciones de operación suaves (bajas concentraciones de catalizador acordes a las bajas concentraciones de microcontaminantes presentes). La optimización del proceso de fotocátalisis solar con TiO₂/H₂O₂ se llevará a cabo mediante un diseño experimental CCD, tomando como variables de diseño la intensidad de radiación, la concentración de catalizador (TiO₂) y la concentración de agente oxidante H₂O₂. Los ensayos

correspondientes al diseño experimental se realizarán en un simulador solar a escala de laboratorio con efluente de depuradora enriquecido con 100 µg/L de microcontaminantes tipo. El seguimiento de las concentraciones de cada contaminante se llevará a cabo mediante UPLC-DAD. Se considerará como factor respuesta del diseño experimental la velocidad inicial (r_0) de eliminación de la suma de los microcontaminantes añadidos.

- b. Tratamiento del efluente real sin enriquecer procedente de una EDAR municipal, mediante fotocátalisis heterogénea con bajas concentraciones de TiO₂ en foto-reactores de diferentes características ópticas. Seguimiento de los microcontaminantes presentes en el agua mediante la aplicación de técnicas analíticas avanzadas (SPE+LC-MS/MS). Estudio de la influencia de las características ópticas (diámetro de tubo) de cada fotorreactor en la eficiencia del proceso.
- c. Estudio del tratamiento terciario de efluentes de EDAR mediante foto-Fenton solar en condiciones de operación suaves (bajas concentraciones de catalizador) adaptadas al tratamiento de concentraciones muy bajas de contaminantes. La optimización de este proceso se realizará mediante la aplicación de un diseño experimental CCD tomando como variables de diseño la temperatura, la concentración de hierro y la concentración de H₂O₂. Los ensayos correspondientes al diseño experimental se llevarán a cabo en planta piloto con efluente de depuradora enriquecido con 100 µg/L de microcontaminantes tipo. La técnica empleada para el seguimiento de las concentraciones de cada contaminante fue UPLC-DAD. Se considerará como factor respuesta del diseño experimental la energía UV acumulada (Q_{UV}) necesaria para eliminar más del 90 % de los microcontaminantes añadidos.
- d. Aplicación del tratamiento de foto-Fenton solar a escala planta piloto y bajo las condiciones óptimas de operación que se hayan obtenido previamente, para la eliminación de los microcontaminantes presentes en aguas residuales reales de salida de una EDAR municipal. Aplicación de técnicas analíticas avanzadas para el seguimiento de la concentración de dichos contaminantes (SPE+LC-MS/MS).

- e. Evaluación y comparación de la viabilidad de los dos PAO operados con luz solar y seleccionados para ser optimizados en esta tesis doctoral, con un tratamiento terciario de amplia aplicación comercial en la actualidad como es la ozonación. En esta serie experimental se realizarán análisis de la eliminación de microcontaminantes presentes mediante LC-MS/MS; análisis de toxicidad mediante *Vibrio fischeri* y respirometría con fangos activos para comprobar que durante la degradación de los microcontaminantes no se generan subproductos más tóxicos que los de partida. Finalmente, se compararán los procesos terciarios estudiados no sólo desde un punto de vista técnico sino también económico.

Objetivo 3: Análisis de la eficiencia en la eliminación de microcontaminantes presentes en aguas de salida de EDAR mediante la combinación de un proceso biológico de depuración en RLF y el PAO óptimo encontrado en las tareas previas que se desarrollarán en esta tesis doctoral.

- a. Operación en continuo del RLF bajo las condiciones experimentales observadas como más eficientes en los ensayos previos, durante el tiempo necesario para colectar un volumen de agua biológicamente tratada suficiente para realizar el tratamiento terciario correspondiente a escala planta piloto (entre 40 y 100 L). Seguimiento de la depuración del agua residual (degradación del COD y proceso de nitrificación) y análisis rutinarios de la concentración de microcontaminantes por SPE+LC-MS/MS.
- b. Tratamiento terciario del efluente del RLF mediante el PAO más eficiente bajo las condiciones de operación encontradas como óptimas según los estudios de diseño experimental previamente realizados. Determinación del consumo de reactivos necesarios para alcanzar la eliminación de los microcontaminantes presentes, así como la energía acumulada (Q_{UV}) requerida al finalizar el proceso.

3 Experimental

3.1 Agua Residual Urbana.

Toda la experimentación que se presenta en esta tesis doctoral se ha llevado a cabo utilizando siempre agua residual real procedente de una EDAR municipal. Es importante mencionar que la experiencia previa del grupo de investigación de residuos de pesticidas de la Universidad de Almería adquirida conjuntamente con el grupo de tratamiento solar de aguas de la PSA (*Klamerth. et al. 2011; Martínez-Bueno et al. 2012 b*), ha servido de base teórica para desarrollar los trabajos de determinación y cuantificación de microcontaminantes en las aguas residuales.

La EDAR seleccionada para tomar el agua residual, pertenece a una zona conocida por presentar una gran concentración de producción agrícola industrial bajo invernadero. Por esta razón se pueden encontrar biocidas o diferentes plaguicidas en dichas aguas residuales, debido a filtraciones o arrastre por escorrentías que, aunque no son frecuentes, pueden ocurrir debido a la tipología de precipitaciones de la zona. Esta EDAR trata el agua de un municipio de 68.000 habitantes. Consta de un pretratamiento por filtros de arena, un decantador primario y un tratamiento biológico de balsas de aireación con fangos activos de 7,5 días de edad media. Un paso posterior lo forma el proceso combinado de nitrificación-desnitrificación por digestión anaerobia. El caudal máximo de diseño son 1.765 m³/h.

El agua residual municipal bajo estudio fue recogida en distintos puntos de la EDAR según la experimentación a la que estaba destinada. En todos los casos, el agua era inmediatamente caracterizada al ser recibida:

- Agua residual efluente del pre-tratamiento, entrada al decantador primario: Este agua residual fue colectada para llevar a cabo el estudio del fraccionamiento de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).
- Agua residual efluente del decantador primario, entrada al tratamiento biológico: Este agua residual fue colectada principalmente para alimentar y colonizar el sistema biológico de lecho fijo (RLF) evaluado a lo largo del presente trabajo.

- Agua residual efluente del tratamiento biológico secundario: En este caso se recogieron aguas para la experimentación relativa a la optimización de los tratamientos de fotocátalisis solar con TiO_2 y de foto-Fenton solar, así como para la evaluación de la ozonación como tratamiento terciario de referencia. Las aguas fueron recogidas a la salida del decantador secundario tras la digestión biológica.

En la tabla 3.1 se recogen las características químicas pertenecientes a las aguas residuales utilizadas en esta tesis doctoral, y colectadas en diferentes puntos del proceso de depuración de la EDAR.

Tabla 3.1: Caracterización de las distintas aguas residuales colectadas de EDAR.

		Entrada Tratamiento Primario		Entrada Tratamiento Biológico		Efluente de la EDAR	
				(min)	(max)	(min)	(max)
pH				7,6	8,3	7,3	7,8
Conductividad	mS/cm					2,2	2,5
Turbidez	N.T.U	9	4	69	8	14	
CT		186	131	187	48	120	
CI		109	101	107	97	108	
COD		77	30	81	5	29	
DQO		176	75	184	19	84	
NT		64	46	71	-	-	
NH_4^+		71	41	89	5	29	
Na^+	mg/L	345	298	399	163	410	
K^+		35	25	40	14	39	
Mg^{2+}		94	75	105	8	50	
Ca^{2+}		128	125	153	128	151	
Cl ⁻		510	425	554	410	562	
SO_4^{-2}		182	123	258	105	279	
PO_4^{-2}		-	0	28	-	-	

Como se puede observar en la tabla, el contenido de carbono inorgánico en las aguas colectadas ha sido siempre bastante elevado, de forma que previamente a toda experimentación con respecto al tratamiento terciario, se ha llevado a cabo la eliminación de carbonatos y bicarbonatos ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$) mediante la adición de ácido sulfúrico puro sin necesidad de provocar bajadas muy bruscas de pH. Dichas sustancias son ampliamente conocidas por capturar los radicales hidroxilo generados, disminuyendo la eficiencia en la oxidación de los contaminantes objetivo (Pignatello et al. 2006).

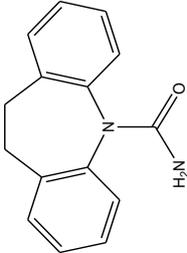
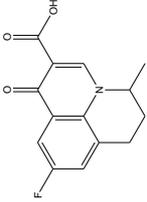
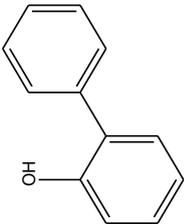
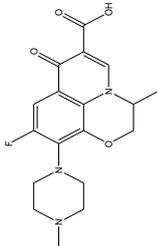
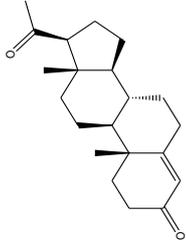
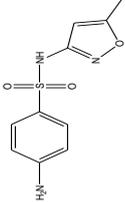
3.2 Contaminantes seleccionados.

Dado que el agua residual urbana presenta un número elevado de diferentes compuestos a niveles de $\mu\text{g/L}$ tanto a la entrada como a la salida de las EDAR, se seleccionaron 6 compuestos representativos como modelo para observar su evolución a lo largo de los diferentes tratamientos aplicados, de una forma rápida y eficaz; sin necesidad de llevar a cabo una pre-concentración y posterior medida en LC-MS para cada una de las muestras colectadas durante la experimentación recogida en esta tesis doctoral.

La selección de estos compuestos se basó en primer lugar en datos de bibliografía sobre los contaminantes usualmente detectados en los efluentes de EDAR (*Martinez-Bueno et al. 2007*) (*Fatta-Kassinos et al. 2011*); en segundo lugar, según las características de cada compuesto, es decir, la solubilidad, la estabilidad, la polaridad y la separabilidad en el sistema de medida por HPLC, así como la facilidad para ser detectado en un detector de red de diodos UV (DAD). Por ejemplo las sustancias tales como almizcles sintéticos (galaxólido, tonalide y almizcle de xileno) se excluyeron debido a su baja solubilidad. Nicotina, y atenolol (detectados prácticamente en un alto porcentaje de efluentes estudiados) fueron excluidos debido a su reducido tiempo de retención en el sistema de HPLC, y sustancias tales como la eritromicina fueron excluidas por baja emisión en UV, cualidad imprescindible para ser detectado por HPLC-UV/DAD.

Además, los contaminantes seleccionados representan a una amplia variedad de sustancias tales como productos farmacéuticos, plaguicidas, hormonas y estimulantes. Estos contaminantes con sus propiedades fisicoquímicas, se recogen en la Tabla 3.2. Dicho compuestos fueron suministrados por Sigma-Aldrich en calidad analítica.

Tabla 3.2: Principales características de los microcontaminantes seleccionados.

<p>Carbamazepina</p> 	<p>benzo[b][1]benzazepine-11-carboxamida</p> <p>Número CAS: 298-46-4</p> <p>Fórmula: C₁₅H₁₂N₂O</p> <p>log P [Hidrofobicidad]: 2.3</p> <p>Solubilidad [mg/L]: 1.8*10⁴</p> <p>Peso Molecular [g/mol]: 236.3</p> <p>Tipo: Fármaco antiepiléptico</p>	<p>Flumequina</p> 	<p>Acido 7-fluoro-12-metil-4-oxo-1-azatri ciclo [7.3.1.05,13] trideca 2,5,7,9 (13)-tetraene-3-carboxílico</p> <p>Número CAS: 42835-25-6</p> <p>Fórmula: C₁₄H₁₂FN₃O₃</p> <p>log P [Hidrofobicidad]: 2.9</p> <p>Solubilidad [mg/L]: 5.3*10³</p> <p>Peso Molecular [g/mol]: 261.25</p> <p>Tipo: Antibiótico Quinolona</p>
<p>2-hidroxi bifenilo</p> 	<p>2-fenilfenol</p> <p>Número CAS: 90-43-7</p> <p>Fórmula: C₁₂H₁₀O</p> <p>log P [Hidrofobicidad]: 2.94</p> <p>Solubilidad [mg/L]: 5.4*10²</p> <p>Peso Molecular [g/mol]: 170.21</p> <p>Tipo: Biocida</p>	<p>Ofloxacin</p> 	<p>Acido 9-fluoro-3,7-dihidro-3-metil-10-(4-metilpiperazin-1-yl)-7-oxo-2H- [1,4]oxazino [2,3,4-ii]laurilino-6-carboxílico</p> <p>Número CAS: 82419-36-1</p> <p>Fórmula: C₁₈H₂₀FN₃O₄</p> <p>log P [Hidrofobicidad]: 2.1</p> <p>Solubilidad [mg/L]: 2.8*10⁴</p> <p>Peso Molecular [g/mol]: 361.4</p> <p>Tipo: Antibiótico Quinolona</p>
<p>Progesterona</p> 	<p>(8S,9S,10R,13S,14S,17S)-17-acetil-1,7,8,10,11,12,13,15,16,17-decahidro-10,13-dimetil-2H-ciclopenta[1,4]fenantren-3(6H,9H,14H)-ona</p> <p>Número CAS: 57-83-0</p> <p>Fórmula: C₂₁H₃₀O₂</p> <p>log P [Hidrofobicidad]: 3.5</p> <p>Solubilidad [mg/L]: 8.8*10⁰</p> <p>Peso Molecular [g/mol]: 314.5</p> <p>Tipo: Hormona</p>	<p>Sulfametoxazol</p> 	<p>4-amino-N-(5-metil-1,2-oxazol-3-yl) benzenosulfonamida</p> <p>Número CAS: 723-46-6</p> <p>Fórmula: C₁₀H₁₁N₃O₃S</p> <p>log P [Hidrofobicidad]: 0.7</p> <p>Solubilidad [mg/L]: 6.1*10²</p> <p>Peso Molecular [g/mol]: 253.3</p> <p>Tipo: Bacteriostático</p>

3.3 Reactivos.

Los reactivos empleados durante la experimentación desarrollada en esta tesis doctoral se presentan a continuación:

- El agua ultra pura empleada en todas las técnicas analíticas se obtuvo a partir de un equipo de agua desionizada de Millipore Milli-Q[®] (conductividad 0,054 $\mu\text{S}/\text{cm}$, COD máx: 0,3 mg/L).
- Para los análisis en UPLC se emplearon acetonitrilo de pureza analítica como disolvente, y agua con ácido fórmico a 25 mM (procedentes de Sigma Aldrich). En el proceso de pre-tratamiento de las muestras por extracción en fase sólida (SPE por sus siglas en inglés) se ha usado metanol como disolvente y etanol (96%) para el correcto lavado del equipo, ambos también de Sigma-Aldrich.
- Para los ajustes de pH pertinentes y la eliminación de carbonatos de las aguas residuales estudiadas, se utilizaron distintas diluciones de NaOH (60%) y H₂SO₄ (96%), facilitados por Panreac.
- Los experimentos de fotocatalisis heterogénea con TiO₂ se realizaron utilizando una suspensión de partículas de TiO₂ P-25 procedente de Evonik (80% anatasa y 20% rutilo), con un área superficial de entre 51 y 55 m²/g.
- Los experimentos fotocatalíticos en fase homogénea mediante el proceso de foto-Fenton, se desarrollaron utilizando como catalizador Fe²⁺ en forma de FeSO₄·7H₂O procedente de Panreac. Y peróxido de hidrógeno de pureza 30% p/v de Panreac.

3.4 Equipos y Técnicas de Análisis.

3.4.1 Carbono orgánico disuelto (COD) y Nitrógeno Total (NT).

Descripción del equipo y fundamento teórico

La evaluación del grado de mineralización durante el tratamiento de las aguas residuales se realizó mediante la determinación del carbono orgánico disuelto (COD). Para ello se empleó un analizador de carbono orgánico total Shimadzu modelo TOC-VCSN con detector infrarrojo no dispersivo (NDIR) (figura 3.1) que realiza mediciones de carbono total (CT) y carbono inorgánico total (CIT) en agua, obteniendo el valor del carbono orgánico total (COT) por diferencia entre el CT y el CIT.

El análisis del CT se lleva a cabo mediante la combustión de las muestras en un tubo relleno de un catalizador de platino soportado sobre bolas de alúmina, a una temperatura de 680 °C. El CT presente en la muestra se oxida generando una cantidad equivalente de CO₂ que se arrastra por aire de alta pureza (flujo de 150 mL/min), se enfría y se seca mediante un deshumidificador, para ser finalmente analizado en el NDIR. Haciendo uso de un procesador de datos, se registra un pico cuya área es proporcional a la cantidad de carbono presente en la muestra. En la medida del CIT, la muestra se introduce en un recipiente de reacción en el que se burbujea aire en presencia de ácido fosfórico (25% p/V). La descomposición de los carbonatos y bicarbonatos (CIT) presentes en la muestra genera CO₂, que se procesa en el NDIR de la misma forma que el CT.



Figura 3.1 Fotografía del analizador de carbono orgánico total Shimadzu TOC-VCSN con el sistema TNM-1 instalado en el laboratorio de la PSA.

La medida del nitrógeno total (NT) presente en las aguas residuales se hacen de forma simultánea con la medida de COD, en el mismo equipo mediante un Módulo de Nitrógeno Total Shimadzu, TNM-1 combinado con el analizador TOC-V (TOC-VCSH). La base de este análisis rápido y preciso de nitrógeno total está en medir la quimioluminiscencia de nitrógeno total al reaccionar con O_3 . Una muestra que contenga nitrógeno se quema produciendo monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno. Las especies de nitrógeno reaccionan entonces con ozono para formar un estado excitado de dióxido de nitrógeno. Al regresar a un estado relajado, la energía se emite en forma de luz, y de este modo, el NT se mide usando un detector de quimioluminiscencia.

La relación lineal existente entre el área calculada por el procesador de datos y la concentración correspondiente de CT, CIT y NT permite una cuantificación basada en rectas de calibración internas. Estas rectas se elaboran utilizando disoluciones estándar preparadas en agua desmineralizada (sistema Milli-Q), de hidrogeno ftalato de potasio para el CT (conteniendo unas gotas de ácido sulfúrico para evitar contaminación atmosférica de CO_2), una disolución de carbonatos en la que la mitad de carbonos procede de carbonato sódico y la otra mitad de bicarbonato sódico para el CIT y finalmente una disolución de nitrato potásico para la medida de NT. Los rangos correspondientes a las rectas de calibración realizadas para el CT y el CIT

respectivamente, son los siguientes: 1-10, 10-50, 50-250, 250-1000 y 1000-4000 mg/L, y 0.5-5, 5-20, 20-200 mg/L. Para el NT se realizan dos rectas de calibrado correspondientes a dos rangos de concentraciones: 1 a 10 mg/L; y una de mayor concentración, de 10 a 100 mg/L. Para todas ellas los coeficientes de regresión lineal obtenidos son próximos a 1. La desviación estándar del equipo es del 2%. La comprobación del correcto funcionamiento y calibración del equipo se llevan a cabo mediante la medida periódica de disoluciones patrón.

Procedimiento

Normalmente la concentración de COD se mide simultáneamente con la medida del NT. En ambas medidas la alícuota de muestra que se inyecta es colectada del mismo vial. La preparación de la muestra requiere un sencillo tratamiento previo consistente en la filtración de unos 12-15 mL de la misma a través de un filtro de PTFE con un tamaño de poro de 0.22 μm (Millipore Millex[®] GN) antes de introducirla en el muestreador del equipo. De esta forma se retiran los sólidos en suspensión presentes en la muestra. Una precaución a tener en cuenta en la medida del TN es tapar bien el vial con el correspondiente septum una vez filtrada la muestra, para evitar la evaporación de cualquier compuesto nitrogenado.

3.4.2 Cromatografía Líquida de Ultra Resolución con detector de red de diodos (UPLC-DAD).

Descripción del equipo y fundamento teórico

La cromatografía engloba a un conjunto de técnicas de análisis basadas en la separación de componentes de una mezcla y su posterior detección. En todas las técnicas cromatograficas existe una fase móvil formada por un fluido (gas, líquido, o fluido supercrítico) que arrastra a la muestra con un flujo de presión constante proporcionado por una bomba de pistón, hasta llegar al punto donde es introducida la muestra. Siguiendo el flujo de presión, la muestra se transporta a la columna donde se encuentra la fase estacionaria. Los componentes de la mezcla, o analitos, interaccionan de distinta forma con la fase estacionaria y con la fase móvil. Estableciéndose un equilibrio en la repartición de las moléculas de analito entre la fase móvil y la fase estacionaria. De este modo, los analitos atraviesan la fase estacionaria a distintas velocidades y se van

separando. La distribución del soluto o analito entre las dos fases depende de las propiedades de unión del medio, la hidrofobicidad del analito y la composición de la fase móvil.

En UPLC la fase móvil se bombea a través del sistema bajo condiciones laminares, es decir, con una mezcla vertical insignificante. La caída de presión a lo largo de la columna cromatográfica es elevada debido al pequeño tamaño de poro en la columna. Las caídas de presión son más altas en los sistemas UPLC debido a diferentes cubiertas y tamaño de la columna.

En la cromatografía de fase reversa, la fase estacionaria es no polar, mientras que la fase móvil es moderadamente polar. La fase estacionaria utilizada es de sílice (RMe_2SiCl) con un grupo alquilo de cadena lateral (R), que puede ser $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ o C_8H_{17} , de ahí el nombre de columna C18 o C8. En estas columnas, las moléculas menos polares presentan tiempos de retención más largos, mientras que las moléculas polares eluyen más rápidamente. Mediante un cambio en la fase móvil (mayor porcentaje acuoso u orgánico), la afinidad del analito por la fase estacionaria cambia, así como el tiempo de retención (t_R) con lo que los analitos pueden ser más o menos separados a lo largo del cromatograma. La cromatografía de fase reversa se basa en los principios de fuerzas e interacciones hidrófobas de unión entre el analito que es portado por la fase móvil y el ligando hidrófobo inmovilizado de la fase estacionaria. La fase móvil está compuesta normalmente por una mezcla de disolventes de agua ultra pura (Milli-Q y disolventes orgánicos como MeOH o ACN). Después de atravesar la columna cromatográfica, los analitos generan una señal en el detector UV / VIS al pasar a través de la célula de flujo. La señal se digitaliza y registra con el software. Existe una relación lineal entre el área del pico y la concentración, que se obtiene mediante la calibración con soluciones patrones a partir del compuesto estándar de cada analito.

El equipo empleado para estos análisis fue un UPLC-DAD (Series1200, Agilent Technologies, Palo Alto, CA) con una columna C-18 de fase reversa (AgilentXDB-C18, 1,8 micras, 4.6x50mm). El método utilizado en este trabajo fue desarrollado inicialmente por Bueno et al (2007) para la determinación de contaminantes emergentes y microcontaminantes en los efluentes de EDAR por HPLC-MS. Este método fue adaptado para la determinación de 15 contaminantes en UPLC-UV/DAD por Klammerth et al. (2011). El volumen de inyección usado es el volumen de inyección máximo

posible para este equipo (100 μ L), y la velocidad de flujo se establece en 1 mL/min. La velocidad de flujo típica para el UPLC es alrededor de 4 mL/min. Se utilizó la longitud de onda de absorción máxima para cada compuesto. Es importante tener en cuenta las posibles interferencias por la absorción de otras sustancias presentes en el agua, por eso en algunos casos es necesario evitar longitudes de onda muy cercanas a 200 nm, ya que es muy alta la probabilidad de que existan compuestos que absorban a esas longitudes de onda.



Figura 3.2 Fotografía del sistema UPLC – DAD (Agilent 1200).

Procedimiento.

Para el análisis se filtraban 10 mL de muestra a través de un filtro de jeringa de 0.22 μ m (MilliporeMillex[®] GN), seguidamente 3 mL de ACN se pasaban por el mismo filtro con la finalidad de arrastrar cualquier resto de compuesto absorbido en el mismo (y/o en el catalizador de TiO₂ retenido en el filtro cuando se realizaron los experimentos de fotocatalisis heterogénea). Los microcontaminantes seleccionados se analizaron con un método consistente en un gradiente lineal desde un 10% de fase móvil A (acetonitrilo) y 90% de fase móvil B (agua ultrapura con ácido fórmico 25 mM (pH3)) hasta un 82% de

A en 12 minutos con un tiempo para la readaptación al 10% de A de 3 minutos entre muestra y muestra. La velocidad de flujo fue de 1 mL/min y un volumen de inyección de 100 μ L

En la tabla 3.4 se resumen los parámetros de operación del UPLC para la correcta detección de cada microcontaminante.

Tabla 3.4. Parámetros del método de análisis por UPLC de los microcontaminantes seleccionados.

Compuesto	t_R [min]	abs max [nm]
Carbamazepina	5.979 \pm 0.022	211
2-hidroxibifenilo	8.305 \pm 0.039	243
Ofloxacino	2.775 \pm 0.043	295
Sulfametoxazol	4.306 \pm 0.026	267
Flumequina	6.268 \pm 0.020	248
Progesterona	10.162 \pm 0.031	248

Para el cálculo de las concentraciones correspondientes a las medidas de absorción observadas se prepararon rectas de calibrado de cada compuesto utilizando 5 concentraciones diferentes 100, 50, 25, 10 y 5 μ g/L. Los estándares se prepararon a partir de una solución madre de cada compuesto por separado (500 mg/L en MeOH) utilizando como matriz agua ultrapura Milli-Q hasta la correspondiente proporción de (90:10 agua/ACN). Además, se realizaron rectas de calibrado con el agua real matriz que se utilizó para cada experimentación con el fin de observar posibles interferencias por la presencia de otros compuestos o el efecto que pudiera tener el pH. Las curvas de calibración presentan un coeficiente de regresión (R^2) alrededor de 1.

3.4.3 Cromatografía iónica (CI).

Descripción del equipo y fundamento teórico

Los análisis de aniones y cationes fueron realizados rutinariamente en la caracterización de las aguas residuales estudiadas y en todas las muestras colectadas durante el tratamiento biológico.

La cromatografía iónica (CI) se basa en el uso de columnas cromatográficas que contienen resinas de intercambio iónico. Los procesos de intercambio iónico se basan en los equilibrios de intercambio entre los iones de una disolución y los iones del mismo

signo de la fase estacionaria. Existen dos tipos de resinas dependiendo de la naturaleza del ión retenido: por un lado están las resinas de intercambio catiónico, cuyos puntos activos más comunes son los grupos de ácido sulfónico (H^+SO_3^- , ácido fuerte) y por otro las resinas de intercambio aniónico, que contienen grupos de amina cuaternaria ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$, base fuerte) o grupos de amina primaria (NH_3^+OH^- ; base débil). La fase móvil empleada en los equipos de cromatografía iónica consiste en una solución acuosa (agua desmineralizada Milli-Q) de iones que compiten con los analitos de los puntos activos de la fase estacionaria. Para la medida de aniones, las fases móviles más usadas contienen bicarbonato/carbonato, hidróxido o una mezcla de ácido bórico y tetraborato. Las fases móviles más empleadas para la determinación de cationes contienen normalmente ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico o ácido clorhídrico.

El detector más empleado en la cromatografía iónica es el detector de conductividad, que registra cualquier aumento en la conductividad eléctrica de la fase móvil a medida que el analito va pasando por el detector una vez separado en la columna de intercambio iónico. Estos detectores pueden tener una elevada sensibilidad, son universales para las especies cargadas y, como norma general, responden de una forma predecible a los cambios de concentración. Sin embargo, presentan una limitación procedente de la elevada concentración de electrolito que se requiere para eluir la mayoría de los iones analitos en un tiempo razonable. Por ello, la conductividad de los componentes de la fase móvil tiende a enmascarar la de los analitos, reduciéndose así considerablemente la sensibilidad del detector. Este problema se resolvió en 1975 gracias al uso de una columna supresora de membrana en la que el eluyente y la disolución supresora fluyen en direcciones opuestas a ambos lados de unas membranas permeables de intercambio iónico, convirtiendo el eluyente en una forma no iónica de manera que los analitos puedan detectarse por su conductividad con mayor sensibilidad.

Para la detección de aniones se empleó un cromatógrafo Dionex DX-600 equipado con muestreador automático (Dionex AS40), bomba cuaternaria de gradiente (Dionex GP50), horno termostático (Dionex LC30) y detector de conductividad (Dionex ED50). En este equipo, la fase móvil pasa en primer lugar a través de una trampa de aniones (Dionex Ionpac ATC-3) que garantiza la pureza de la misma, para fluir a continuación a través de la pre-columna (Dionex Ionpac AG11-HC 4 x 50 mm), la columna cromatográfica (Dionex Ionpac AG11-HC 4 x 250 mm), y la supresora (Dionex ASRS-Ultra II 4 mm) alcanzando finalmente la celda de conductividad eléctrica.

Para el análisis de los cationes se hizo uso de un cromatógrafo Dionex DX-120 que consta de muestreador automático (Dionex AS40), bomba cuaternaria, pre-columna (Dionex Ionpac CG-12A 4 x 50 mm), columna cromatográfica (Dionex Ionpac CS12A 4 x 250 mm), supresora (Dionex CSRS-Ultra 4 mm) y celda de conductividad eléctrica.

La señal emitida por el detector genera un pico cuya área se evalúa mediante una calibración interna. La desviación estándar de ambos equipos es aproximadamente del 3%. La rutina de funcionamiento de los equipos, así como la evaluación y adquisición de los datos se lleva a cabo mediante la conexión a un ordenador en el que está instalado el software Chromeleon®. En la figura 3.3 se muestra una imagen de ambos equipos.



Figura 3.3 Fotografía de los cromatógrafos iónicos DX120 y DX600 disponibles en el laboratorio de la PSA.

Procedimiento

Antes del análisis, las muestras se filtraron a través de un filtro de PTFE con un tamaño de poro de 0.22 μm (Millipore Millex® GN). En la mayoría de los casos se diluyeron considerando los valores de calibración interna del equipo (concentración máxima 50 mg/L) y el elevado contenido en ciertas sales de algunas de las muestras (principalmente cloruro, sulfato, amonio y nitrato). Las condiciones de operación de los dos equipos se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5: Fase móvil y condiciones de detección en los cromatógrafos iónicos.

Equipo	Iones	Caudal bomba	Fase móvil (porcentajes)
Dionex DX-120	Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	1.2 mL/min	H ₂ SO ₄ 20 mN (isocrático)
Dionex DX-600	Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , F ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻	1.5 mL/min	H ₂ O/ NaOH100 mM (80/20): 0-8 min H ₂ O/ NaOH100 mM (65/35): 8-15 min (gradiente)

El buen funcionamiento de ambos equipos, así como la correcta calibración de los mismos, se comprueba mediante la inyección diaria de disoluciones patrón de cada uno de los iones que se van a medir.

3.5 Análisis de microcontaminantes

3.5.1 Preconcentración de las muestras

3.5.1.1 Extracción en fase sólida automatizada (ASPEC) de las muestras de agua residual

Descripción del equipo y fundamento teórico

El análisis de las bajas concentraciones de microcontaminantes presentes en el agua residual real de EDAR sería una tarea casi imposible si no se aplicara a las muestras un primer tratamiento de pre-concentración. En los ensayos realizados en esta tesis doctoral se ha empleado la técnica de extracción en fase sólida (SPE), empleando un equipo diseñado para llevar a cabo este pre-tratamiento de forma automática. Por sus siglas en inglés el equipo es denominado ASPEC (Automatic Solid PhaseExtraction).

La extracción en fase sólida (SPE) es una potente y sencilla técnica de limpieza y/o pre-concentración de muestras que al mismo tiempo es rápida y económica. Una columna SPE consiste en un lecho de adsorbente de partículas gruesas mantenido entre dos discos porosos en un tubo de jeringa desechable (cartucho). La SPE permite la pre-concentración de la muestra con un riesgo mínimo de pérdida o contaminación de la misma. El componente de interés resulta retenido en la fase sólida mientras que los contaminantes de la matriz se eluyen. Este método supone una buena alternativa a la clásica extracción líquido-líquido (LLE), requiere menos tiempo, reactivos y

disolventes, produce menos residuos y es capaz de extraer muchas sustancias polares que serían muy difíciles de concentrar de otra manera.

El mecanismo para la retención de los compuestos en el adsorbente del cartucho depende de las características propias del analito, así como de las del adsorbente, y se basa en interacciones tipo dipolo-dipolo, ión-dipolo, interacciones hidrofóbicas o de intercambio iónico. La diversidad de estas interacciones, además de la diversidad de los materiales adsorbentes disponibles, permite la adaptación del método de SPE a los analitos específicos que se pretenden analizar. Para desarrollar un método SPE es necesario saber qué tipo de analitos se pretende buscar, y cómo se comportan en términos de polaridad, hidrofobicidad, etc. Un parámetro que representa un buen criterio para medir la polaridad de cada compuesto es el coeficiente de reparto octanol-agua (K_{OW}). Es la relación en equilibrio de la concentración de un producto químico en octanol y en agua a una temperatura determinada. En el desarrollo del método multiresiduos es necesario llegar a un compromiso entre los diferentes parámetros que afectan a la solubilidad de los compuestos, como son el pH o la temperatura. Existirán analitos que se retengan mejor a un pH y otros a otro, es necesario considerar un óptimo general para todos los analitos buscados. Pero, en cualquier caso, puede ser difícil predecirla afinidad de un analito específico hacia el adsorbente. Además, hay compuestos muy solubles en agua, que no se retienen en el adsorbente o lo hacen escasamente, en cuyo caso es necesario llevar a cabo una LLE convencional.

En SPE se puede hacer uso de diferentes fases sólidas disponibles, como las resinas de carbono, HLB, MAX, o WAX que pueden ser acondicionadas de formas diferentes según el propósito que se trate. En este trabajo la SPE se llevó a cabo mediante cartuchos Oasis ®HLB (divenilbenzeno/N-vinilpirolidino) de 6 cm³ con 200 mg de adsorbente proporcionados por Waters (Waters, Miliford, EE.UU.) (Figura 3.4).

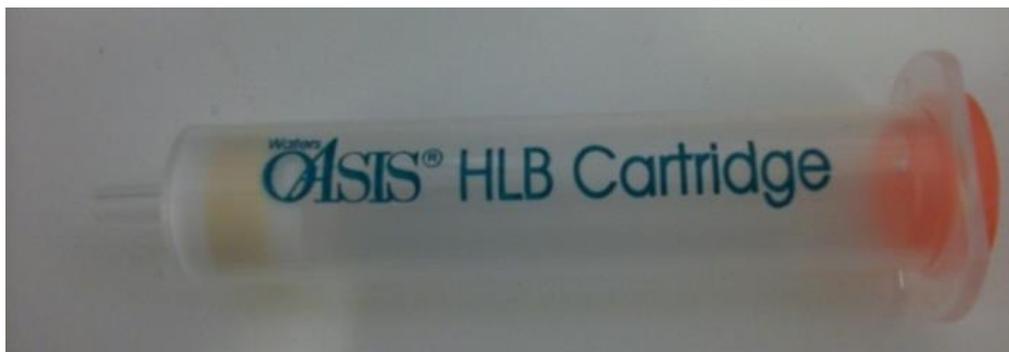


Figura 3.4 Fotografía del cartucho de SPE utilizado (6 cm³ HLB).

Este tipo de absorbentes son los más utilizados para retener una amplia cantidad de productos farmacéuticos, pesticidas y otras sustancias con propiedades polares y apolares. Aunque presentan muchas ventajas, existen ciertas limitaciones y desventajas:

- Compuestos que sean muy polares se pueden perder durante la adsorción en el cartucho debido a la baja afinidad que presentan con la fase sólida.
- Compuestos apolares con baja solubilidad en agua pueden proporcionar recuperaciones bajas debido a la adsorción en las conexiones y los tubos, o por un proceso de desorción incompleto.
- Los compuestos iónicos necesitan un ajuste del pH para aumentar su retención en el adsorbente. Hay que tener en cuenta que ciertos productos farmacéuticos sólo son estables en ciertos rangos de pH.
- Ciertos compuestos volátiles pueden evaporarse durante las etapas de secado.

El procesador de muestras automatizado ASPEC GX-271 de Gilson se utilizó para extraer las muestras automáticamente. La ventaja de este equipo es que después de haber recibido la orden de inicio, es capaz de extraer una secuencia de muestras sin necesidad de supervisión y durante un período de tiempo más largo (noche, fin de semana, etc.). Es más lento que una SPE manual convencional a vacío, pero debido a su automatización es más repetitiva. El ASPEC GX - 271 está compuesto por una mesa de trabajo donde se acomodan los cartuchos y disolventes necesarios para la extracción. (Figura 3.5). Esta mesa de trabajo está conectada a una bomba de jeringa individual 406

de Gilson y un sistema ValveMate® II (Gilson) que acciona una válvula de entrada y una salida, lo que permite programar una secuencia de 7 muestras (la octava entrada es para etapas de lavado del sistema) con volúmenes a extraerlo suficientemente grandes (100, 200, 500 o 1000mL) como para necesitar un frasco de vidrio y no un tubo de ensayo. El equipo está controlado por el software TRILUTION® LH de Gilson.



Figura 3.5 Fotografía del equipo de extracción en fase sólida automática ASPEC

La velocidad de flujo en el sistema lo proporciona el pistón insertado dentro de la bomba de jeringa. Dado que en este sistema no se aplica vacío para la carga completa del líquido (muestra o disolventes) en cada cartucho, se emplea una técnica alternativa, que consiste en crear una sobrepresión dentro del cartucho insuflando un pequeño volumen de N_2 posterior a cada etapa de carga en el cartucho. Para esto, el cartucho se cierra herméticamente cuando entra la aguja de inyección en un septum específico obligando al gas a atravesar la microcolumna arrastrando los restos de líquido. El sistema tiene una alarma para parar el proceso en el caso de que un límite de presión sea sobrepasado.

La secuencia que se sigue en un método de extracción SPE consiste típicamente en varios pasos:

1. Acondicionamiento del cartucho
2. Carga del cartucho con la muestra
3. Lavado del cartucho con agua
4. Secado con N_2 para evaporar el agua
5. Elución y recuperación de los analitos con un disolvente orgánico
6. Evaporación a sequedad con N_2
7. Recuperación en un disolvente apropiado para el análisis

Procedimiento

El procedimiento para la extracción de muestras fue desarrollado inicialmente por Bueno et al (2007) para una mezcla compleja de más de 60 contaminantes (productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, pesticidas, etc.) presentes en muestras de agua para un sistema SPE convencional, durante el presente trabajo se ha optimizado el método de extracción aplicando el sistema ASPEC.

Las muestras que se quieren preconcentrar deben ser previamente ajustadas a pH 8 (óptimo observado por Martínez-Bueno et al. (2007) para un agua problema similar) y seguidamente filtradas a vacío a través de un filtro para eliminar la máxima cantidad de impurezas particuladas en la muestra evitando la obstrucción y ensuciamiento del sistema ASPEC.

Una vez programada la secuencia, el primer paso es activar la fase estacionaria del cartucho con 6 ml de MeOH en dos alícuotas de 3 mL. Seguidamente se acondiciona el cartucho con 5 ml (2 x 2,5 mL) de agua MilliQ a pH 8, ya que la muestra es una disolución acuosa. El acondicionamiento permite "alineal" la fase estacionaria lejos de la superficie de la sílice, permitiendo la interacción entre el analito y la fase estacionaria. Cualquier solvente orgánico residual se elimina en esta etapa, asegurando la retención de los analitos. En este momento comienza a pasar el volumen de la muestra por el cartucho, las interacciones entre las moléculas de la muestra y la fase estacionaria controlan la retención en el adsorbente de SPE. Para maximizar las

interacciones la muestra deben cargarse en el adsorbente de SPE a la mínima velocidad técnicamente viable (3 mL/min).

Después de que se ha pasado a través de la fase estacionaria el volumen seleccionado de muestra, en éste caso 100 mL de muestra para una concentración 100:1, se lava el cartucho con 8 mL de agua MilliQ a pH 8 con el fin de arrastrar las impurezas que pueden quedar retenidas. El siguiente paso es secar la fase estacionaria con una corriente de N₂ durante 15 minutos. La elución de los analitos se efectúa mediante un eluyente orgánico adecuado, MeOH en nuestro caso, en dos etapas de 4 ml de metanol seleccionando también una velocidad de flujo pequeña (1 mL/min).

Finalmente, se evapora el disolvente orgánico hasta sequedad utilizando un termoblock (Stuart SBH200D) y un concentrador de muestras (Stuart SBHCONC/1) con una corriente de N₂ a 35°C y se reconstruye la disolución de los analitos que quedan en el tubo con un mililitro de mezcla acetonitrilo/agua, 10:90 (v/v). Las muestras se guardan entonces en viales opacos y se refrigeran hasta el análisis.

Para controlar la eficiencia del proceso de concentración se utiliza un patrón estándar de fenacetin añadido a cada una de las muestras en una concentración de 1µg/L. En general, el porcentaje de recuperación se encontraba en todas las muestras por encima del 75%.

3.5.1.2 Extracción de la biomasa del sistema biológico

Fundamento teórico

El número de estudios sobre la metodología de extracción de muestras de una matriz biológica (fangos activos) es limitado (*Diaz-Cruz et al. 2009*) (*Hamid y Eskicioglu, 2012*). La complejidad inherente asociada con la composición de un fango activo y las concentraciones tan bajas de contaminantes convierten en un desafío el análisis de este tipo de muestras. La detección y medida de los microcontaminantes presentes en cualquier muestra de biomasa activa implica una etapa de estabilización, extracción de los compuestos de la matriz biológica, lavado de la muestra y finalmente la cuantificación (*Hamid y Eskicioglu, 2012*).

Para analizar la concentración de microcontaminantes presentes o retenidos en la biomasa de los procesos biológicos desarrollados durante este trabajo es necesario variar el proceso de extracción y preconcentración que se ha descrito para las muestras de agua residual. En este caso se trata de una muestra semisólida, es decir, la biopelícula adherida a los soportes del reactor biológico de lecho fijo, o la biomasa activa en suspensión del sistema biológico convencional de una EDAR.

Procedimiento

Para el análisis de la concentración de microcontaminantes presentes en los fangos activos del tratamiento biológico convencional de una EDAR se toma una muestra representativa de licor mezcla, con una concentración apreciable de biomasa. La muestra se agita y sin dejar decantar se filtran a vacío 50 ml de la misma a través de un filtro de MF-Millipore Membrane Filter, 1,2 μm y 47 mm. El filtrado se descarta y se continúa la extracción de la biomasa retenida en el filtro. Con 50 mL de metanol se desprende la biomasa del filtro y se agita vigorosamente con el fin de romper los flóculos de biomasa celular y liberar los microcontaminantes adsorbidos. Tras 4 horas de agitación se filtra de nuevo la mezcla y se conserva el filtrado.

Cuando se trata de una muestra de biomasa adherida a los soportes que componen un biorreactor de lecho fijo, se toma un volumen de 100 mL ocupados por soportes con biomasa fija y se pesan. Seguidamente, se adicionan 100 mL de metanol a la muestra y se dejan agitando durante toda una noche en una cámara de agitación oscilatoria Heidolph Unimax 1010 a 170 rpm, para desprender completamente la biopelícula formada sobre la superficie de los soportes. Al día siguiente se filtra la mezcla, se conserva el filtrado y se lavan los soportes. Estos soportes se vuelven a pesar para calcular por diferencia la masa de biomasa adherida a los soportes, y así calcular el porcentaje en peso de biomasa en la muestra, así como la densidad aparente de la muestra de soportes más biomasa (ecuación 3.1)

$$\rho_{\text{ap}} = \frac{\text{masa soportes+ biomasa}}{\text{volumen soportes+ biomasa}} \quad (3.1)$$

En ambos casos, la mezcla de metanol resultado de la filtración, se lleva entonces al termoblock (Stuart SBH200D) a 35°C y se aplica una leve corriente de N₂, con el fin de evaporar hasta sequedad. En un tubo de ensayo único para cada muestra se va adicionando progresivamente el volumen de toda la muestra hasta que se evapora por completo quedando un residuo seco adherido al tubo de ensayo. La reconstitución de la muestra se lleva a cabo siguiendo el mismo procedimiento que el descrito para las muestras concentradas mediante ASPEC.

Para los dos tipos de muestra, procedentes de la biomasa procedente de los flóculos en suspensión y de la biomasa adherida a los soportes del lecho fijo, se pretende concentrar la muestra inicial hasta un factor de 100 veces, por tanto, en el caso de la muestra de 50 mL se utiliza 0,5 mL de la mezcla acetonitrilo/agua 10:90. Para las muestras de 100 mL, se utiliza 1 mL de la mezcla. Una vez adicionado este volumen se someten durante un par de minutos a un baño de ultrasonidos, finalmente se filtran y se vierten en los viales correspondientes al equipo de análisis.

3.5.1.3 Determinación mediante cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tándem (LC-MS/MS)

Descripción del equipo y fundamento teórico

Las competencias que se exigen a los equipos analíticos para el análisis multiresiduos de compuestos traza son que sean capaces de proporcionar una alta sensibilidad, selectividad e información abundante sin presentar restricciones en cuanto al tipo y la cantidad de compuestos que se pueden analizar de forma simultánea. Ante estas exigencias la técnica más empleada es la espectrometría de masas, como un solo analizador o combinando varias técnicas.

El desarrollo del acople de las técnicas de cromatografía líquida (LC) y espectrometría de masas (MS) alcanzó su mayor eficacia después de que en el año 2002 se concediera el premio Nobel de Química a los científicos Fenn, Tanaka y Wiithrich por su exitoso trabajo de identificación y análisis estructural de moléculas a través de técnicas de ionización blanda, como la ionización por electrospray. Desde entonces, la técnica LC-MS tiene un papel fundamental en la identificación y análisis de compuestos debido a su extraordinaria capacidad para generar información cualitativa y cuantitativa, así como la

fiabilidad y la asequibilidad de los sistemas comerciales actualmente disponibles en el mercado.

Para la detección y cuantificación de los microcontaminantes presentes en las aguas residuales reales a escala de nanogramos por litro, así como el estudio de la degradación de éstos durante los tratamientos propuestos en esta tesis doctoral, se hace uso de esta técnica analítica. En primer lugar, los distintos contaminantes son separados por cromatografía líquida siguiendo las mismas pautas descritas previamente. Una vez los analitos son separados por cromatografía líquida necesitan atravesar una interfaz para ser ionizados y entrar en forma de aerosol en el analizador de masas.

La técnica de Electrspray (ESI) es un método continuo de ionización que es particularmente útil para el uso como interfaz con HPLC. En la ESI la muestra es disuelta en la fase móvil, mezclando una parte de agua y otra de acetonitrilo o metanol, y es bombeada a través de un fino capilar de acero inoxidable. La punta del capilar está a presión atmosférica dentro de la primera región del espectrómetro y se le aplica un alto potencial (del orden de 3 a 4 kV) con respecto a un contra electrodo (que trabaja a un potencial cercano a 0 V). La gran diferencia de potencial crea un spray electrostático de múltiples gotitas cargadas conteniendo la muestra. El proceso de formación del spray es asistido por una corriente de nitrógeno gas (conocido como gas nebulizador) que fluye a través de un tubo coaxial al capilar de acero inoxidable. El spray es dirigido hacia una corriente de nitrógeno gas caliente (gas cortina secante, que tiene la función de acelerar la desolvatación de las moléculas de la muestra), a través de una serie de cámaras mantenidas a un vacío creciente. Después de la desolvatación, que origina la pérdida de moléculas de solvente-fase móvil con la subsiguiente concentración de cargas, se producen los iones en fase gas, por un fenómeno de repulsión de cargas (explosión coulombica) y son llevados hacia la región de alto vacío del analizador de masas. La técnica ESI es considerada una técnica de ionización blanda, ya que muy poca más energía es trasferida a la molécula que la requerida para producir la ionización. Así se generan compuestos protonados, desprotonados o moléculas catiónicas que sufren muy poca fragmentación, incluso aunque provengan de sustancias termolábiles muy polares.

Los iones generados mediante las técnicas de ionización ESI, son guiados hacia el espectrómetro de masas y separados por su relación masa/carga (m/z) creando el espectro de masas.

El cuadrupolo es un dispositivo en el cual se aprovecha la estabilidad de las trayectorias del ion para separar los iones de acuerdo con su coeficiente de masa-carga (m/z). Los analizadores de cuadrupolo consisten en cuatro barras cilíndricas o, idealmente, de secciones superficiales hiperbólicas, que están dispuestas de forma paralela y son exactamente equidistantes alrededor de un eje central. A estas barras cilíndricas se aplica una corriente continua (DC) sobre la que se superpone un potencial de radiofrecuencia (RF). El campo creado en las barras actúa a modo de filtro y determina que iones alcanzarán el detector. El analizador híbrido de triple cuadrupolo consiste en dos cuadrupolos con un segundo cuadrupolo entre ellos que actúa como celda de colisión, permitiendo el análisis de masas en tándem. En el modo de operación por seguimiento de la reacción seleccionada (SRM *selected reactions monitoring*), se selecciona el ión molecular en el primer cuadrupolo y se envía al segundo cuadrupolo para su colisión y fragmentación. En el tercer cuadrupolo se selecciona y analiza un ión producto específico. Este modo de operación es el más utilizado para el análisis cuantitativo ya que es el más sensible y selectivo, aunque también es el que proporciona una menor información estructural.

En el sistema de Trampa de Iones los iones generados en la fuente son “atrapados”, durante un cierto tiempo, en un campo de radiofrecuencia dentro de un anillo toroidal situado entre dos electrodos hiperbólicos.. Una vez allí, dichos iones pueden ser extraídos a voluntad aplicando corrientes de radiofrecuencia variables hasta valores de resonancia y expulsados a través del anillo de salida.

El analizador híbrido triple cuadrupolo-trampa de iones lineal (QqLIT o QTRAP) combina la funcionalidad de un triple cuadrupolo con las capacidades de una trampa de iones. En la figura 3.6 se muestra un esquema general principales partes del sistema QTRAP LC/MS/MS.

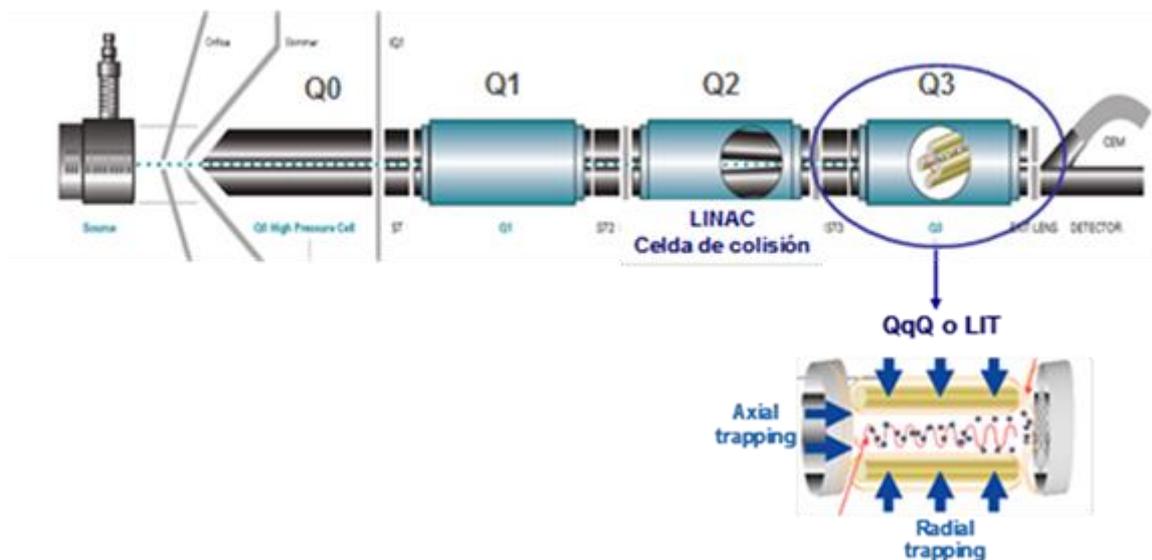


Figura 3.6 Esquema general principales partes del sistema QTRAP LC/MS/MS.

El QTRAP está basado en un QqQ en el cual el tercer cuadrupolo (Q3) puede operar como un cuadrupolo normal (modo cuadrupolo) o como una trampa de iones lineal (modo LIT). La tecnología del QTRAP constituye una poderosa herramienta para obtener excelentes resultados cualitativos y cuantitativos en un solo análisis, ya que presenta una alta selectividad y especificidad en la cuantificación de los analitos; permite el empleo del criterio de confirmación que ofrece el QqQ empleando los *SRM ratios* y, finalmente, un alto grado de confirmación que se puede conseguir usando la trampa lineal de iones en *full scan* MS/MS.

El método aplicado para el seguimiento de los microcontaminantes durante este trabajo, se desarrolló en un sistema 3200 QTRAP MS/MS (Applied Biosystems, Concord, ON, Canadá) (Figura 3.7). La separación de los analitos se lleva a cabo usando cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) (serie 1100, Agilent Technologies, Palo Alto, CA) equipada con una columna analítica de fase reversa C18 (Zorbax SB, Aligent Technologies) de 5 μm de tamaño de partícula, 250 mm de longitud, y 3,0 mm de diámetro interno.



Figura 3.7 Fotografía del modelo 3200 QTRAP MS/MS (Applied Biosystems, Concord, ON, Canadá).

Procedimiento

Para este trabajo se seleccionó un amplio grupo de contaminantes, principalmente fármacos, que se encuentran recogidos en la tabla 3.6.

La interfase utilizada en los análisis fue la de ionización por electrospray (ESI) en modos positivo y negativo. Las condiciones de operación para el modo de ionización positiva son: voltaje de ionización, 5000 V en positivo y -3500 V en modo negativo, el gas cortina a 10 (unidades arbitrarias), y la temperatura de la sonda 500°C en ambos modos. El gas nebulizador y gas de colisión es nitrógeno en ambos casos.

Para el análisis en modo positivo, los compuestos son separados por HPLC usando acetonitrilo (fase móvil A) y agua MilliQ con un 0,1% de ácido fórmico (fase móvil B) con una velocidad de flujo de 0,2 ml/min. Se opta por un gradiente lineal que parte inicialmente de un 10% de A hasta un 100% de A en 40 minutos, tras los cuales la composición de la fase móvil se mantiene en 100% de A durante 10 minutos. El tiempo

de estabilizado entre muestras es de 15 minutos. Los compuestos analizados en modo negativo se separan usando acetonitrilo (fase A) y agua ultra pura con una velocidad de flujo de 0,3 mL/min. El gradiente de la cromatografía líquida comienza con un 30% de A y aumenta linealmente hasta 100% de A en 7 minutos, tras los cuales se mantiene esta fase móvil durante 8 minutos. El tiempo entre muestras es, en este caso, de 10 minutos. El volumen de inyección en ambos modos es de 20 μ L.

Para el analizador de masas se selecciona el modo SRM para obtener la máxima sensibilidad para detectar las moléculas objetivo. Los parámetros relativos a este método fueron previamente optimizados inyectando cada componente por separado. En las siguientes tablas 3.6 y 3.7 se muestran los parámetros analíticos del método (transiciones seleccionadas, valores de energía de colisión) así como resultados de validación (límites de detección y cuantificación, recuperaciones) del método propuesto para la determinación de los contaminantes seleccionados en aguas residuales.

Tabla 3.6: Parámetros optimizados para el análisis mediante QTRAP-MS/MS de los compuestos seleccionados

Compuesto	Ion Precursor		DP	SRM 1	CE 1	SRM 2	CE 2	SRM 3	CE 3
	tr(min)	(m/z)							
Ionización Positiva									
Nicotina	5,1	163,1	40	117,2	34	130,1	27	84,1	27
Cotina	5,8	177,0	45	80,0	36	98,0	26	-	-
Salbutamol	6,8	240,3	44	148,2	26	222,2	14	166,2	16
Atenolol	6,8	267,4	30	145,2	35	190,2	20	116,1	25
Famotidine	6,8	338,0	25	189,3	24	259,4	15	70,7	40
Terbutaline	6,9	226,3	47	152,2	20	107,1	40	125,2	32
Amoxicilina	7,0	366,2	32	114,2	27	208,0	15	349,1	10
Ranitidina	7,5	315,3	38	176,2	21	130,1	30	224,2	20
Sotalol	7,9	273,3	45	133,2	37	213,2	22	255,2	14
4-MAA	9,1	218,2	35	56,1	30	97,2	16	159,2	17
4-DAA	10,0	232,2	48	113,2	17	111,2	21	98,2	25
4-AA	10,3	204,2	45	56,2	30	159,2	16	94,2	28
1,7-dimetil xantina	10,4	181,2	50	124,2	25	69,2	43	96,1	32
Acetaminofen	10,9	152,2	40	110,1	20	64,8	45	93,0	35
Metronidazol	12,0	172,1	35	128,1	20	82,1	30	111,1	30
Codeína	12,1	300,3	35	165,2	50	199,2	35	153,2	55
Lincomycina	14,3	407,1	50	126,3	45	359,3	23	-	-
Sulfadiazina	16,6	251,2	40	92,1	35	156,3	17	108,1	30
Nadolol	16,8	310,2	45	254,4	20	236,1	25	201,2	30
Cafeína	17,0	195,1	40	138,2	25	110,2	30	123,1	40
4-AAA	17,2	246,2	46	83,1	40	228,1	18	104,2	28
4-FAA	17,4	232,2	45	214,2	18	104,1	28	83,1	28
Sulfatiazol	17,6	256,2	45	156,0	18	92,2	34	108,4	33
Trimetoprim	17,7	291,3	45	230,2	28	123,2	30	261,2	30

Sulfapyridina	18,1	250,1	47	156,1	21	108,3	34	184,3	20
Norfloxacino	18,2	320,0	50	276,4	23	233,3	30	302,3	18
Ofloxacino	18,3	362,3	47	261,3	33	318,3	25	-	-
Ciprofloxacino	18,6	332,3	50	231,2	48	314,3	25	245,1	32
Cefotaxim	19,0	456,1	40	324,1	15	396,1	10	241,3	20
Mepivacaine	19,2	247,4	28	98,1	23	70,1	53	-	-
Tetraciclina	19,4	445,3	40	154,2	37	410,2	28	337,1	40
Metropolol	20,6	268,2	30	116,2	25	159,2	28	133,2	30
Primidona	20,8	219,2	35	91,1	35	162,3	16	119,2	20
Sulfametazina	20,9	279,0	42	186,2	20	124,1	30	156,1	26
Azitomicina	21,0	749,6	65	83,1	84	158,2	51	591,4	42
Antipyrina	21,2	189,2	48	77,1	51	104,1	32	106,2	40
Omeoprazol	22,2	346,3	35	198,2	15	151,2	25	136,2	35
Velafaxina	23,0	278,4	50	58,1	45	260,4	15	121,3	38
Propanolol	24,4	260,0	35	116,2	23	183,2	23	155,2	30
Ifosfamida	24,5	261,1	60	91,9	33	154,3	29	182,2	21
Sulfametoxazol	24,8	254,2	47	108,2	30	156,1	21	147,2	22
Ciclofosfamida monohidrato	24,9	261,1	55	140,1	29	120,1	31	233,2	16
Erytromicina	25,1	734,6	58	158,3	40	576,5	28	316,1	25
Carbamacepina Epoxido	25,2	253,2	75	180,2	40	236,2	11	210,2	20
Lansoprazol	25,7	370,0	45	252,2	15	119,2	27	205,4	25
Citalopram HBr	25,9	325,3	42	109,1	30	262,1	25	234,1	35
Paroxetina	26,9	330,3	70	192,2	25	151,2	30	123,2	30
Claritromicina	28,1	748,4	45	158,4	35	590,4	18	558,4	25
Amitriptylina HCl	28,5	278,4	30	233,1	22	91,2	35	117,0	30
Carbamacepina	28,6	237,2	50	194,3	25	192,1	28	-	-
Fluoxentina	28,8	310,3	30	44,2	25	148,2	10	-	-
Simazina	28,9	202,2	45	124,2	23	132,0	26	104,1	34
Ketorolac	30,0	256,3	70	105,1	25	175,1	34	-	-
Clomipramine HCl	30,1	315,2	40	58,1	60	86,1	27	242,1	27

Clotrimazol	30,4	344,9	30	277,3	15	165,0	43	241,2	40
Propyfenazona	30,9	231,3	55	189,2	22	201,2	30	-	-
Metilpredmisolona	31,1	475,3	40	457,2	9	321,1	17	339,3	16
Loratadina	31,4	383,1	50	337,3	29	267,2	40	259,4	40
Isoproturon	32,3	207,3	45	72,1	35	134,2	29	165,1	19
Atrazina	32,5	216,1	45	174,1	24	104,1	40	132,1	31
Ketropofeno	33,0	255,2	47	209,2	16	105,1	33	177,2	22
Naproxeno	33,3	231,2	35	185,3	20	170,1	32	-	-
Diazepan	35,4	285,2	50	154,2	35	193,2	40	222,3	35
Bifenilol	35,6	171,2	40	153,2	23	152,0	37	127,2	45
Indometacina	37,4	258,2	50	139,1	25	174,3	15	-	-
Ácido Fenofibrico	37,6	319,1	65	233,1	22	139,1	42	121,0	40
Tamoxifeno	38,1	372,2	50	72,1	42	129,0	35	91,1	35
Ácido Mefenamico	40,4	242,2	36	180,2	53	224,2	34	209,2	20
Clorfenvinfos	40,5	359,1	55	155,2	15	127,1	21	205,1	24
Mevastatin	41,2	391,3	55	229,3	20	185,2	25	159,3	30
Clorpyrifos metil	43,4	322,1	43	125,1	21	290,1	19	109,1	30
Simvastatin	45,1	419,1	45	199,1	15	285,3	15	243,1	15
Fenofibrato	46,5	361,2	60	139,1	35	233,1	25	121,1	40

Ionización Negativa

Ácido Salicidico	3,1	137,1	28	93,0	25	65,0	45	-	-
Iopamidol	3,7	776,0	40	126,9	40	-	-	-	-
Iopromida	4,2	790,0	45	126,9	40	-	-	-	-
Furosemida	11,1	329,1	35	205,1	30	285,1	20	126,2	45
Ácido Clofibrico	11,3	213,0	30	127,1	25	85,0	17	-	-
Pravastatina	11,6	423,1	43	100,8	47	321,1	22	143,0	32
Benzafibrato	11,8	360,1	30	274,2	30	154,1	40	85,0	35
Hidroclorotiazida	12,0	296,0	56	205,0	29	269,1	25	126,0	41
Bisfenol A	14,0	227,1	60	133,0	35	211,2	40	92,8	40

Diclofenaco	14,1	294,0	25	250,0	15	214,1	28	-	-
Fenoprofeno	14,5	241,1	17	197,1	13	93,1	48	-	-
Diuron	14,7	231,1	50	186,1	23	149,8	33	122,1	46
Ibuprofeno	15,6	205,1	30	161,2	10	-	-	-	-
Clorofeno	16,0	217,0	61	181,2	27	153,0	30	101,0	43
Gemfibrozil	16,5	249,2	35	121,0	25	127,1	15	-	-

DP: Potencial de desagrupación (V)

CE: Energía de Colisión (eV)

Potencial de entrada = 5V

Potencial de salida de la celda de colisión= 2,5V

SRM 1: Cuantificación

SRM 2-3: Confirmación

Tabla 3.7 Recuperación y sensibilidad del método de análisis para los compuestos seleccionados en aguas residuales urbanas.

Compuesto	INFLUENTE		EFLUENTE		R%
	MQL	MDL	MQL	MDL	(RSD%)
	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	n=3
Ionización Positiva					
4-AA	76,0	22,8	38,0	11,4	112(7)
4-AAA	199,6	59,8	99,8	29,9	94(11)
4-DAA	16,2	4,8	8,1	2,4	77(5)
4-FAA	67,0	20,0	33,5	10,0	90(12)
4-MAA	9,6	3,0	4,8	1,5	101(7)
Acetaminofeno	65,4	19,6	32,7	9,8	34(12)
Ácido Fenofibrico	15,2	4,6	7,6	2,3	70(11)
Acido Mefenamico	6,0	1,8	3,0	0,9	67(13)
Amitriptilina	10,9	3,3	5,4	1,6	58(22)
Antipyrina	33,0	10,0	16,5	5,0	114(8)
Atenolol	11,8	3,6	5,9	1,8	83(11)
Atracina	9,4	2,8	4,7	1,4	85(10)
Azitromicina	47,1	14,1	23,5	7,1	78(13)
Benzafibrato	16,6	5,0	8,3	2,5	85(7)
Bifenilol	952,4	285,7	500,0	150,0	53(9)
Cafeína	29,4	8,8	14,7	4,4	100(16)
Carbamacepina Epoxido	35,2	10,6	17,6	5,3	127(12)
Carbamazepina	2,4	0,8	1,2	0,5	88(2)
Cefotaxima	113,6	34,0	56,8	17,0	23(11)
Ciclofosfamida	19,4	5,8	9,7	2,9	79(7)
Ciprofloxacino	20,6	6,2	10,3	3,1	70(13)
Citalopram	8,7	2,6	4,4	1,3	72(10)
Claritromicina	19,4	5,8	9,7	2,9	80(16)
Clomipramina	5,0	1,5	2,5	0,8	32(21)
Clorfenvinfos	13,4	4,0	6,7	2,0	88(14)
Clorpirifos metil	50,8	15,2	25,4	7,6	16(7)
Codeina	20,4	6,2	10,2	3,1	120(23)
Cotinina	21,3	6,4	10,7	3,2	107(12)
Diazepan	6,4	2,0	3,2	1,0	106(8)
Erytromicina	197,8	59,4	98,9	29,7	107(8)
Famotidina	57,4	17,2	28,7	8,6	47(41)
Fenofibrato	9,0	2,8	4,5	1,4	25(3)
Fluoxetina	5,8	1,8	2,9	0,9	47(13)
Ifosfamida	9,9	3,0	5,0	1,5	77(9)
Indometacina	6,4	2,0	3,2	1,0	81(12)
Isoproturon	89,2	26,8	44,6	13,4	94(2)
Ketoprofeno	210,8	63,2	105,4	31,6	100(12)
Ketorolac	7,0	2,0	3,5	1,0	83(2)
Lansoprazol	37,3	11,2	18,7	5,6	45(20)
Lincomicina	12,4	3,7	6,2	1,9	87(25)

Loratadina	1,8	0,5	0,9	0,3	55(21)
Mepivacaina	3,8	1,2	1,9	0,6	91(6)
Metilprednisolona	71,4	21,4	35,7	10,7	95(5)
Metronidazol	33,4	10,0	16,7	5,0	25(14)
Metropolol	27,4	8,2	13,7	4,1	100(5)
Mevastatin	31,9	11,8	15,9	5,9	40(46)
Nalodol	24,7	7,4	12,4	3,7	55(29)
Naproxeno	48,2	14,4	24,1	7,2	98(3)
Nicotina	143,8	43,2	71,9	21,6	86(16)
Norfloxacin	30,3	9,1	15,1	4,5	55(20)
Ofloxacin	66,4	20,0	33,2	10,0	102(5)
Omeoprazol	12,4	3,8	6,2	1,9	74(6)
Paraxantina	109,4	32,8	54,7	16,4	35(0)
Paroxetina	29,0	8,6	14,5	4,3	45(18)
Pravastatin	162,4	48,7	81,2	24,4	82(14)
Primidona	202,2	60,7	101,1	30,3	73(2)
Propanolol	8,8	2,6	4,4	1,3	95(9)
Propifenazona	8,9	2,7	4,5	1,3	91(7)
Ranitidina	306,8	92,0	153,4	46,0	109(8)
Salbutamol	7,2	2,2	3,6	1,1	59(4)
Simazina	15,8	4,8	7,9	2,4	98(3)
Simvastatin	12,2	3,7	6,1	1,8	77(22)
Sotalol	23,4	7,0	11,7	3,5	111(14)
Sulfadiazina	24,8	7,5	12,4	3,7	67(9)
Sulfametacina	12,3	3,7	6,1	1,8	67(21)
Sulfametoxazol	30,2	9,0	15,1	4,5	57(2)
Sulfapyridina	49,3	14,8	24,6	7,4	79(2)
Sulfatiazol	50,4	15,1	25,2	7,6	84(17)
Terbutalina	5,4	1,6	2,7	0,8	39(15)
Tetraciclina	235,3	70,6	117,6	35,3	15(15)
Trimetoprim	57,6	17,2	28,8	8,6	104(13)
Venlafaxina	25,2	7,6	12,6	3,8	89(21)

Ionización Negativa

Ácido Clofibico	12,2	3,7	6,1	1,8	75(7)
Ácido Salicilico	35,7	10,7	17,9	5,4	17(29)
Clorofeno	3,3	1,0	1,6	0,5	104(9)
Diclofenaco	2,4	0,7	1,2	0,4	120(14)
Diuron	1,5	0,4	0,7	0,2	120(12)
Fenoprofeno	7,3	2,2	3,7	1,1	105(12)
Furosemida	331,9	99,6	165,9	49,8	83(6)
Gemfibrozil	0,3	0,1	0,2	0,1	114(1)
Hidroclorotiazida	5,0	1,5	2,5	0,8	96(9)
Ibuprofeno	7,4	2,2	3,7	1,1	116(3)

MQL: Límite de Cuantificación del método

MDL: Límite de detección del método; R% : Porcentaje de recuperación

La confirmación de cada compuesto se lleva a cabo por las medidas de dos transiciones de SRM y monitorizando los ratios entre ambas. La transición más intensa (SRM1) se selecciona para la cuantificación. Se utiliza el software Biosystems/MDS SciexAnalyst para la adquisición y procesado de los datos. Para el tratamiento de los datos se tiene en cuenta que las intensidades de la señal de las dos transiciones cumplan los límites de cuantificación y detección. Para poder cuantificar la señal debe ser 10 veces superior al ruido de fondo y para detectar 3 veces superior. En los casos de duda de falso positivo se estudiaba el espectro de masas para comprobar si se trataba del compuesto en cuestión. La cuantificación de los analitos en las muestras se realizó mediante el empleo de la técnica de curva o gráfica analítica, utilizando patrones preparados en matriz, a fin de minimizar en lo posible los efectos de dicha matriz.

3.6 Metodología y procedimientos específicos de análisis.

3.6.1 Medida de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).

Fundamento teórico

La caracterización de las aguas residuales bajo estudio así como la evaluación del tratamiento biológico requieren la medida de la Demanda Química de Oxígeno (DQO). La DQO determina la cantidad de oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua residual, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo. Las sustancias oxidables presentes en la muestra se oxidan en solución fuertemente ácida con un exceso conocido de dicromato de potasio en presencia de sulfato de plata que actúa como agente catalizador. Después de dos horas de digestión a 148° C, la concentración de iones Cr^{3+} de color verde generados a partir del dicromato son determinados por espectrofotometría. La norma que regula el protocolo seguido en este método es la ISO 15705.

Procedimiento.

La determinación de la DQO se realiza con los kit Spectroquant® de Merck, el rango de medida empleado es el de 10-150 mg O_2/L (ref: 1.14540.0001). En primer lugar se homogeniza la muestra, en los casos que corresponda se filtra (filtros de jeringa PTFE

MilliporeMillex®GN de 0,22 µm) y se diluye, si es preciso, para que el valor esperado se encuentre comprendido entre los límites de detección. Se toma el tubo de reacción que contiene dicromato de potasio y sulfato de plata, y se agita por balanceo hasta que los sólidos depositados en el fondo (sulfato de plata) se disuelvan completamente. A continuación se añaden 3 mL de muestra, se agita vigorosamente y el tubo se introduce en un termoblock durante dos horas a 148°C. Después, se deja enfriar a temperatura ambiente durante unos 30 minutos y se mide la absorbancia en un espectrofotómetro Spectroquant® NOVA 30 de Merck a una longitud de onda de 445 nm. El buen funcionamiento y la calidad de las medidas de DQO se evalúa mediante el uso de una recta externa de calibrado.

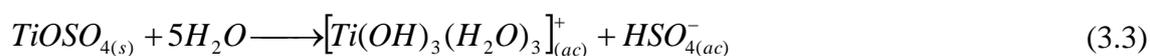
La recta de calibrado para el rango de medida de 10-150 mg O₂/L se ha obtenido mediante la medida de la absorbancia a 445 nm, de disoluciones de concentración conocida de hidrógeno ftalato potásico, que se corresponde con una DQO teórica también conocida (todas las medidas se hicieron por triplicado). La recta de calibrado calculada a partir de dichos datos es la siguiente (ecuación 3.2):

$$\text{DQO (mg/L)} = 317.83 - 209.66 \text{ Absorbancia}; \quad (3.2)$$
$$(R^2 = 0.9989)$$

3.6.2 Medida de la concentración de H₂O₂.

Fundamento teórico

La determinación de la concentración de H₂O₂ durante la experimentación realizada en esta tesis doctoral, se llevó a cabo mediante un método espectrofotométrico basado en la utilización de oxisulfato de titanio (IV) de acuerdo con la norma DIN38402H15. Es un método rápido, sencillo y robusto, que se basa en la formación de un complejo estable de color amarillo que se forma entre el H₂O₂ y el TiOSO₄ como puede verse en las ecuaciones 3.3 y 3.4. Este complejo tiene su absorción máxima a 410 nm (Muñoz *et al.* 1990). El límite de detección es de 0,1 mg/L y un rango lineal que va de 0,1 mg/L a 100 mg/L.





Procedimiento

El procedimiento para medir el H_2O_2 consiste en tomar 5 mL de muestra filtrada (filtros de jeringa PTFE Millipore Millex® GN de 0,22 μ m) y mezclarlos con 0,5 mL de solución de oxisulfato de titanio (IV). Esta solución se utiliza tal cual se recibe de Riedel de Haën, Alemania. La reacción es inmediata y el color no cambia durante las siguientes 10 horas. La absorbancia se mide a 410 nm en un espectrofotómetro (Unicam-II) utilizando como blanco la muestra filtrada sin oxisulfato de titanio (IV). De los datos de absorbancia obtenidos, es posible calcular la concentración de H_2O_2 en la muestra a través de la recta patrón que sigue la ecuación 3.5.

$$H_2O_2(\text{mg/L}) = -0.024 + 51.731 \text{ Absorbancia}; \quad (3.5)$$

$$R^2 = 0.9998$$

Método de adición de Catalasa para la eliminación del peróxido de hidrógeno

La eliminación del peróxido de hidrógeno presente en las muestras tratadas mediante fotocatalisis resulta necesaria para llevar a cabo los análisis de toxicidad, biodegradabilidad y DQO con una alta fiabilidad. El método de adición de Catalasa emplea catalasa de hígado de bovino (Sigma-Aldrich 2300 unidades/mg), que es una enzima capaz de neutralizar formas tóxicas derivadas del oxígeno (como el H_2O_2), que se forman en los ambientes acuosos que contienen oxígeno disuelto, como el citoplasma de las células. La catalasa convierte el peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno molecular. Una unidad de catalasa descompone 1.0 μ mol de peróxido de hidrógeno por minuto a pH 7 y a 25°C aproximadamente.

Se prepara una disolución de catalasa a una concentración de 0,1 g/L con agua ultra pura (Milli-Q). La preparación de esta disolución debe realizarse cada dos días de forma que se mantenga la actividad de la catalasa. Además, esta enzima se inactiva a pH por encima de 8 y por debajo de 5, con lo que las muestras a las que se pretende añadir catalasa deben de ser previamente neutralizadas a un pH entre 6 y 7.

En este método se adicionan 0.5 mL de la disolución de catalasa a unos 25 mL de muestra y tras un tiempo de reacción de 10 minutos se elimina una concentración de 20 mM de H₂O₂. Una vez transcurrido este tiempo, la muestra se puede filtrar y analizar.

3.6.3 Medida del hierro en disolución.

Fundamento teórico

El ión ferroso interviene como catalizador en la oxidación en fase homogénea con H₂O₂/UV a través del proceso foto-Fenton. Un pH superior a 3 y la presencia de iones fosfato (cianuros o nitritos) provocan la precipitación del mismo una vez oxidado a Fe³⁺ en forma de hidróxido férrico y fosfato férrico (cianato o nitrito), respectivamente. Según estas consideraciones, la determinación de la cantidad de hierro en forma de Fe²⁺ o Fe³⁺ según el estado en que se encuentre la reacción foto-catalítica, resulta imprescindible para asegurar el correcto funcionamiento del tratamiento mediante foto-Fenton.

La determinación del hierro en disolución se realiza mediante el método espectrofotométrico reflejado en la norma ISO 6332. El ión ferroso disuelto forma un complejo de color rojo con tres moléculas de 1,10-fenantrolina. La formación de este complejo se da en un intervalo de pH comprendido entre 2 y 9, aunque éste es suficientemente amplio para asegurar la formación cuantitativa del complejo es necesario mantener un pH entre 3 y 3,5, con lo que la medida se lleva a cabo en una solución tampón (ácido acético/acetato). La absorbancia del complejo Fe²⁺ con 1,10-fenantrolina medida a 510 nm es proporcional a la concentración de ión ferroso.

La presencia de otros agentes oxidantes (como el peróxido de hidrógeno) en solución interfieren en este método analítico, puesto que oxidan al ión ferroso a férrico, el cual no forma complejo con la fenantrolina. Por otro lado, existen diversos metales pesados que forman complejos también con la fenantrolina, como son Cr³⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, y otros que precipitan con ella: Ag²⁺, Bi³⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, MoO₄²⁻. Además el color que pueden presentar las muestras procedentes del proceso de foto-Fenton supone

también una interferencia importante a tener en cuenta, ya que se trata de un método espectrofotométrico.

Debido a la presencia de peróxido de hidrógeno en el tratamiento con foto-Fenton el ión ferroso se oxida rápidamente a férrico, con lo que en la mayoría de las muestras se mide hierro total al reducir todo el Fe^{3+} en solución a Fe^{2+} mediante la adición de ácido ascórbico. De esta forma es posible comprobar si la cantidad de catalizador añadida al inicio del proceso se mantiene constante durante el mismo, o si por el contrario está disminuyendo debido a su precipitación.

Procedimiento

Para la medida del ion Fe^{2+} , se toman 4 mL de muestra previamente filtrada a través de un filtro de PTFE con un tamaño de poro de 0,22 μm (MilliporeMillex[®] GN), y se añade 1 mL de solución 1,10-fenantrolina (1 g/L) y 1 mL de solución tampón (250 g/L de acetato amónico y 700 mL/L de ácido acético en agua destilada). Después de un minuto se mide la absorbancia a una longitud de onda de 510 nm y cubeta de un 1 cm de paso de luz en un espectrofotómetro (Unicam-II). En el caso en el que las muestras no estén coloreadas, se hace el cero del equipo poniendo agua destilada en la posición de la muestra y aire en la referencia, y las muestras se miden siempre con aire como referencia. Sin embargo, cuando la muestra está coloreada, el cero se hace colocando agua destilada en la posición de la muestra y de la referencia, y para la medida de la muestra se introduce en la referencia una segunda cubeta que contenga una solución formada por los 4 mL de muestra filtrada, 1 mL de solución tampón y 1 mL de agua destilada (en lugar de fenantrolina).

En cuanto a la medida de hierro total, se añade a la mezcla (muestra filtrada, fenantrolina y solución tampón) una espátula de ácido ascórbico de forma que el ion férrico se reduzca a ión ferroso y se pueda medir la absorbancia del complejo Fe^{2+} -fenantrolina a 510 nm. Este mismo procedimiento se aplica al blanco que se coloca en la posición de referencia cuando las muestras son coloreadas. Consecuentemente, la concentración de Fe^{3+} presente en la muestra se puede obtener por diferencia entre el hierro total y el Fe^{2+} .

A partir de los datos de absorbancia obtenidos en el espectrofotómetro se calcula la concentración de hierro utilizando una recta de calibración externa realizada para un rango de concentraciones de 0 a 10 mg/L de ion ferroso (ecuación 3.6). Si la concentración esperada de hierro total o Fe^{2+} es superior a 10 mg/L se efectúa la correspondiente dilución de la muestra.

$$\text{Fe (mg/L)} = -0.0369 + 7.4219 \times \text{Absorbancia}; \quad (3.6)$$
$$R^2 = 0.9999$$

El buen funcionamiento del espectrofotómetro así como la buena calidad de las disoluciones empleadas, se demuestra mediante la medida de la primera muestra justo después de la adición del catalizador (Fe^{2+}) y una vez bien homogeneizada. Si el pH se encuentra por debajo de 3 la concentración de ion ferroso resultante debe de corresponderse exactamente con la que teóricamente se ha añadido al reactor, puesto que el volumen del mismo es conocido.

Por otro lado, es muy importante tener en cuenta que la medida de ión ferroso debe de realizarse inmediatamente después de tomar la muestra, ya que al proceder de un experimento de foto-Fenton, el peróxido de hidrógeno presente en la muestra oxidará todo el Fe^{2+} a Fe^{3+} , con lo que el equilibrio que había entre ambas especies iónicas en el reactor se verá afectado. Sin embargo, si la intención del analista es medir el hierro total para comprobar que no se han producido pérdidas de catalizador a lo largo del tratamiento, no será necesario realizar la medida inmediatamente.

3.6.4 Medida de los sólidos totales en suspensión (STS).

Fundamento teórico

La determinación de los sólidos totales en suspensión (STS) según la técnica reflejada por “American Standard Methods”, se ha empleado durante el presente trabajo con dos objetivos: con el fin de caracterizar los fangos activos colectados de EDAR antes de realizar los ensayos de respirometría y para determinar el momento en el que los fangos activos inoculados en el reactor biológico de lecho fijo se han fijado totalmente en los soportes. Los “sólidos totales” es el término empleado para la materia residual que permanece en el recipiente después de haber evaporado totalmente la muestra y de secar

la materia durante 2 horas en un horno a una temperatura previamente definida. Los sólidos totales engloban a los “sólidos totales en suspensión”, que se define como la porción de sólidos totales que quedan retenidos en un filtro. Estos residuos secados a una temperatura entre 103 y 106°C deben retener no sólo el agua procedente de la cristalización sino también algo del agua que mecánicamente se ha ocluido en los sólidos. En este análisis, la pérdida de materia orgánica por volatilización suele ser insignificante.

La muestra bien homogeneizada se evapora en un filtro previamente secado en un horno hasta obtener un peso constante. El aumento en el peso del filtro con respecto a su peso una vez secado, representa los sólidos totales en suspensión. Las interferencias que se pueden detectar en este método provienen de muestras que contengan una alta concentración de calcio, magnesio, cloruro y/o sulfato, ya que son especies higroscópicas que requieren un tiempo de secado más prolongado y un rápido pesado del filtro. Además, una cantidad de residuo excesiva en el filtro puede formar una costra que atrape fácilmente el agua, con lo que se debe de establecer un límite de muestra de forma que el residuo obtenido no sea mayor de 200 mg.

Procedimiento

En primer lugar se preparan los filtros lavándolos con agua destilada y secándolos en el horno a una temperatura entre 103 y 106°C durante una hora. Los filtros empleados tienen un tamaño de poro de 1,2 μm y están formados por una mezcla biológicamente inerte de acetato de celulosa y de nitrato (MF-Millipore Membrane Filter, 1,2 μm y 47 mm, ref: RAWP04700). Una vez secados se almacenan en un desecador y se pesan justo antes de ser utilizados.

Se escoge un volumen de muestra a filtrar que vaya a dar lugar a un residuo que pese entre 2,5 y 200 mg. Se toma el volumen elegido de la muestra (V_m) perfectamente homogeneizada y se hace pasar a través del filtro previamente secado y pesado. El filtrado se lleva a cabo en un sistema a vacío con un matraz kitasatos. Se evapora y se seca la muestra retenida sobre el filtro en la estufa, de nuevo a una temperatura entre 103 y 106°C durante al menos 2 horas. A continuación el filtro con la materia seca se deja enfriar en un desecador y se pesa. La ecuación 3.7 permite realizar el cálculo de los

sólidos totales en suspensión a partir del peso del filtro vacío (B) y el filtro con el residuo (A):

$$\text{STS (mg/L)} = \frac{(A - B) (\text{mg}) \times 1000}{V_m (\text{mL})} \quad (3.7)$$

El control de calidad de este método analítico se lleva a cabo mediante el estudio de los sólidos totales en suspensión por triplicado para cada una de las muestras.

3.6.5 Medida de la radiación UV.

Fundamento teórico

La radiación solar global recibida en la superficie terrestre se puede dividir en la suma de dos componentes, directa y difusa. La radiación directa es la que no sufre interacciones al atravesar la masa atmosférica. Y la radiación difusa es la que llega al nivel del suelo con una dirección distinta a la de la directa debido a los procesos de absorción y dispersión de luz que tienen lugar a su paso por la atmósfera.

De toda la radiación que incide sobre la superficie terrestre, la densidad superficial de energía radiante está formada por un 7,8% de ultravioleta, un 47,3% de visible y un 44,9% de infrarroja. Por lo tanto, la energía procedente del espectro solar empleada en los procesos fotocatalíticos solares es muy pequeña comparada con la total.

Dependiendo del emplazamiento y de la época del año, la radiación UV sufre variaciones en su intensidad. La figura 3.8 muestra la variación de la intensidad de radiación ultravioleta medida en la PSA según las distintas estaciones del año.

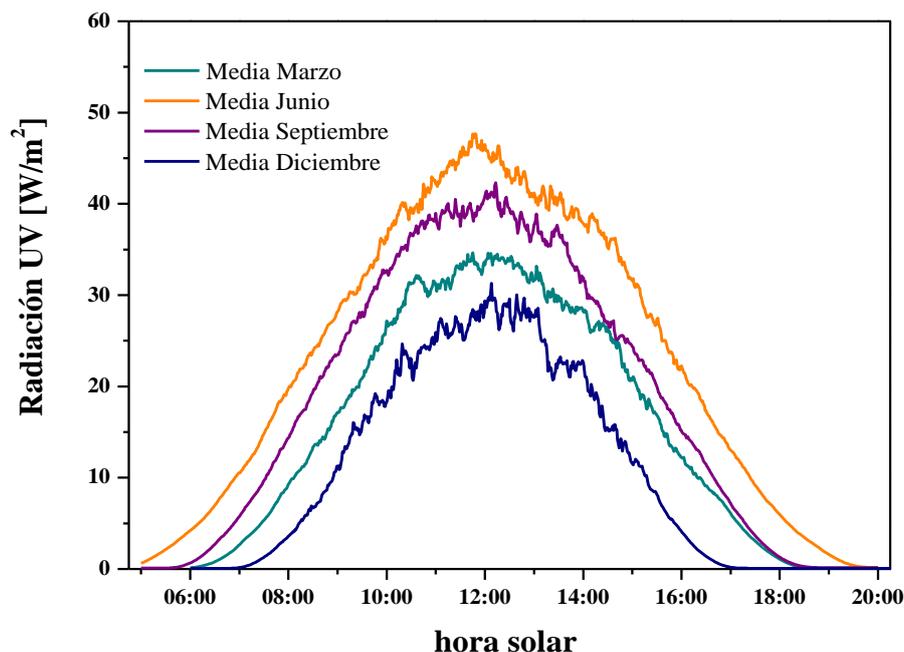


Figura 3.8 Variación de la radiación UV global medida en la PSA en diferentes épocas del año.

Las cambiantes condiciones meteorológicas y las alteraciones en los agentes atmosféricos, atenúan la radiación solar. Sin embargo, el estudio de todos los parámetros de transmisividad de los distintos fenómenos atenuadores de la radiación apunta que la presencia de nubes es el factor predominante en la región UV (*Blanco, 2002*). Las nubes producen, por tanto, una gran disminución de la cantidad de fotones UV que alcanzan la superficie terrestre, aunque su distribución espectral no se ve alterada, siempre que no se presenten efectos de contaminación local.

El estudio del rendimiento de los procesos de fotocatalisis solar se puede realizar mediante el análisis de la degradación del compuesto que se desea eliminar del agua en función del tiempo transcurrido y la radiación incidente sobre el reactor. El tiempo experimental no es una buena variable para el cálculo de la eficiencia y velocidades cinéticas de los procesos fotocatalíticos, ya que no tiene en cuenta que las condiciones de radiación incidente varían completamente de un día para otro y que todos los elementos del reactor no se encuentran expuestos a la misma cantidad de radiación. Sin embargo, existe la posibilidad de tener en cuenta la radiación total (directa y difusa) que incide sobre el reactor desde cualquier dirección a lo largo de cada experimento. Se trata

de una aproximación que integra la densidad de energía radiante del espectro solar útil para la fotocatalisis solar (*Malato et al. 2000a*).

El equipo utilizado en esta tesis doctoral para la medida de la radiación UV global es el radiómetro KIPP&ZONEN, modelo CUV3, con una sensibilidad de $264 \text{ mV/W}\cdot\text{m}^2$ que se encuentra montado en una plataforma inclinada el mismo ángulo que los captadores cilindro parabólicos (CPC, 37°). Este radiómetro proporciona datos en términos de radiación incidente, W_{UV}/m^2 para longitudes de onda inferiores a 400 nm. Esta medida de energía media incidente por unidad de superficie es una aproximación válida cuando los tiempos empleados en los experimentos son suficientemente largos en comparación con los que se producen en las fluctuaciones de radiación. En la figura 3.9 se muestra una fotografía del radiómetro empleado en esta tesis doctoral.



Figura 3.9 Fotografía del radiómetro de UV global empleado en los ensayos realizados en la PSA.

Procedimiento

La radiación solar incidente sobre el fotorreactor se incluye en los cálculos cinéticos de los experimentos de degradación mediante una aproximación matemática que permite comparar y combinar experimentos llevados a cabo en diferentes días con diferentes condiciones meteorológicas (presencia de nubes).

Para ello se usa una relación entre el tiempo experimental (t), el volumen de la planta (V_l), la superficie de los captadores iluminada (A_r) y la densidad de la radiación ($UV_G=W_{\text{UV}}\text{m}^2$) medida por el radiómetro. Como los datos de radiación son recogidos

continuamente, se puede calcular el promedio de la radiación incidente sobre la superficie del colector ($\overline{UV}_{G,n}$) para cada período de tiempo (t), y además calcular la energía acumulada en ese período. Consecuentemente, la cantidad de energía recogida por los captadores (por unidad de volumen) desde el comienzo del experimento hasta que cada muestra es tomada puede ser expresada mediante la siguiente ecuación (ecuación 3.8):

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (3.8)$$

Donde t_n es el tiempo experimental de cada muestra y $Q_{UV,n}$ es la energía acumulada (por unidad de volumen, kJ/L) en el reactor para cada muestra tomada durante el experimento.

En ocasiones, resulta más útil representar los resultados de degradación obtenidos durante los procesos fotocatalíticos solares frente al tiempo de iluminación (t_{30w}), en lugar de en términos de $Q_{UV,n}$ (energía acumulada). Para este propósito puede asumirse que la radiación UV solar media en un día perfectamente soleado durante 2 horas alrededor del mediodía es aproximadamente de $30 \text{ W}_{UV}/\text{m}^2$. La expresión que permite calcular el tiempo de iluminación viene dada por la ecuación 3.9.

$$t_{30w,n} = t_{30w,n-1} + \Delta t_n \frac{UV}{30} \frac{V_i}{V_T}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (3.9)$$

Donde t_n es el tiempo experimental para cada muestra, UV es la radiación solar ultravioleta media medida durante Δt_n , t_{30w} es el tiempo de iluminación normalizado, V_i es el volumen del reactor iluminado y V_T el volumen total del fotorreactor.

3.7 Análisis biológicos. Toxicidad aguda y respirometría.

3.7.1 Ensayos de toxicidad aguda basado en la bioluminiscencia de la bacteria marina *Vibrio fischeri*.

Fundamento teórico

En este análisis se mide la reducción de la bioluminiscencia natural de la bacteria marina *Vibrio fischeri* (*Photobacterium phosphoreum*, NRRL B-11177) en presencia de agentes contaminantes, con objeto de evaluar la toxicidad aguda de muestras medioambientales. La toxicidad se expresa como la concentración de agente que produce la reducción del 50% de la luminiscencia inicial (EC_{50}) (Onorati, y Mecozzi, 2004) para contaminantes puros, y como porcentaje de inhibición de la emisión de luz para el análisis de aguas residuales.

Vibrio fischeri es una bacteria gram negativa, anaerobia facultativa, de la familia *Vibrionaceae* cuya característica más representativa es la bioluminiscencia (producción de luz por parte de ciertos organismos vivos). Es importante destacar la estabilidad en la emisión de luz así como la gran sensibilidad que presenta a una amplia variedad de sustancias tóxicas. Las especies pertenecientes a esta familia se encuentran en ambientes marinos y de agua dulce, en asociación simbiótica con otros organismos, como por ejemplo peces teleósteos que viven en las zonas más profundas del mar (Baumann *et al.* 1980). La reacción de bioluminiscencia bacteriana está ligada al sistema de transporte de electrones en la respiración celular y es indicativa del estado metabólico de la célula, de modo que una disminución de la bioluminiscencia indica la disminución de la respiración celular. Los contaminantes físicos, químicos y biológicos afectan a la respiración celular alterando el porcentaje de síntesis de proteínas y lípidos y modificando por tanto el nivel de emisión de luminiscencia.

Las posibles interferencias que se pueden encontrar en la medida de la toxicidad aguda mediante este método se resumen a continuación:

- Las sustancias insolubles, débilmente solubles o volátiles, así como las sustancias que reaccionen con la suspensión de ensayo, o alteren su estado durante el período

de ensayo pueden afectar a los resultados o empeorar la reproducibilidad de los mismos.

- Pueden producirse pérdidas de luminiscencia provocadas por la adsorción o la dispersión de la luz en caso de aguas fuertemente coloreadas o turbias. Para evitar esto se diluyen y filtran las muestras previamente a su análisis.
- Las concentraciones de sal en la muestra inicial superiores a 35 g/L de NaCl, o los contenidos de otros compuestos que produzcan una osmolaridad equivalente, pueden conducir a efectos hiperosmóticos. La concentración resultante en las muestras de ensayo no debe exceder la osmolaridad de una solución de NaCl de 35 g/L.

Procedimiento

En este trabajo de investigación se han empleado “kits” comercialmente conocidos como BioFix[®]Lumi “Multi-shot” bacterias luminiscentes para 200 determinaciones de Macherey-Nagel (referencia: 945 007), que incluye la solución reconstituyente. Cada “kit” de bacterias incluye un certificado de calidad en conformidad con la UNE_EN_ISO 11348-3. Las suspensiones de bacterias utilizadas para las medidas de toxicidad se preparan a partir de reactivos liofilizados comerciales que pueden conservarse en un congelador entre -18°C y -20°C. Las bacterias comienzan a emitir luz inmediatamente después de su reconstitución y están dispuestas para su utilización en el ensayo.

El Luminómetro empleado para la medida de la bioluminiscencia emitida por las bacterias es conocido comercialmente como Biofix[®]Lumi-10 (Macherey-Nagel), que dispone de un detector “Ultra Fast Single PhotonCounter” (Contador ultra rápido de fotones), con un rango espectral de 380 a 630 nm. La señal detectada es registrada bien como unidades relativas de luz (RLU) o bien como porcentaje de inhibición (%I), dependiendo del método de medida escogido en el equipo. En la figura 3.10 se muestra una fotografía de este equipo junto con las disoluciones reconstituyente y salina, así como un termoblock (Selecta), que mantiene la temperatura de las suspensiones bacterianas a 15°C durante el ensayo.



Figura 3.10 Termoblock, Luminómetro Biofix®Lumi-10, kit BioFix®Lumi “Multi-shot” (solución reconstituyente, viales de bacteria liofilizada y solución salina 2%).

Es imprescindible ajustar la salinidad de las muestras al 2% (p/v) mediante la adición de solución salina de Macherey-Nagel (ref: 945601, 1 parte por cada 10 partes de muestra).

A continuación se procede a la reconstitución de las bacterias liofilizadas adicionando 11 mL de solución reconstituyente (referencia: 945 007) previamente atemperada a 4°C, manteniéndola en el frigorífico durante 30 minutos. Al cabo de este tiempo se reparten los 11 mL de suspensión bacteriana en varios viales y se colocan en el interior del termoblock que los mantiene a 15°C durante otros 20-30 minutos. Las bacterias una vez regeneradas permanecen activas durante un margen de tres a cuatro horas y no pueden volver a congelarse.

El control de la temperatura en la ejecución de este bioensayo es esencial, debido a su influencia sobre la emisión natural de luz por la bacteria. Estudios realizados en este sentido, han demostrado que se produce una variación de un 10% en la intensidad de luz

emitida, por cada °C de variación en la temperatura de incubación (*Ribo y Rogers, 1990*).

La medida de la toxicidad aguda para las muestras procedentes de los diferentes tratamientos terciarios estudiados se refleja en forma de porcentaje de inhibición de la actividad bioluminiscente de la bacteria después de 15 y 30 minutos de exposición. Para ello se emplea el método “BioTox-B” del equipo Biofix®Lumi-10, que realiza una medición inicial y final (después del tiempo de incubación) de la intensidad de luz emitida. Con este método, se añaden 500 µL de suspensión bacteriana en cada vial y después de 10 minutos de estabilización (siempre a 15°C), se realiza la medida de luminiscencia inicial, una vez finalizada ésta se añaden 500 µL de la muestra y se espera el tiempo de incubación requerido (15 o 30 minutos). Inmediatamente después de realizar la medida final de intensidad de luz (pasado el tiempo de incubación), el equipo da el valor del porcentaje de inhibición correspondiente a esa muestra. Durante el ensayo, se lleva a cabo una evaluación de la viabilidad de las bacterias una vez regeneradas. Para ello se prepara un control con igual cantidad de suspensión bacteriana pero al que se le añaden 500 µL de solución salina al 2% en lugar de una muestra (se le conoce también como blanco).

3.7.2 Ensayos de Respirometría.

Fundamento teórico y descripción del equipo

La Respirometría es una técnica basada en la medida del consumo de oxígeno por parte de microorganismos que trabajan sobre un sustrato orgánico, el cual es degradado y oxidado a CO₂. La Respirometría ahorra el tiempo y el trabajo asociados con los experimentos de agotamiento de sustratos y provee puntos de referencia de alta calidad para la valoración de parámetros biocinéticos. En general, esta técnica principalmente permite conocer los siguientes parámetros:

- La salud del fango activo.
- La cantidad de oxígeno requerida en el tratamiento biológico.
- La capacidad de eliminación de la DQO biodegradable (DQOb).
- El carácter degradable del agua a tratar.

- La capacidad de eliminación de amonio: nitrificación.
- Toxicidad o Inhibición.

La respirometría no compite con las medidas de DBO₅, o DQO, sino que es totalmente complementaria a éstas en la tarea de confeccionar un perfil de un determinado sistema biológico. Es necesario tener en cuenta que estas medidas tradicionales están exclusivamente referidas al agua y no a la actividad del fango activo, sin embargo, la respirometría analiza el comportamiento del fango cuando una muestra pasa a mezclarse con el mismo, confeccionando el “licor mezcla” a tratar. La demanda de oxígeno se provoca en el fango y no en la muestra. Puesto que el proceso de depuración biológica depende del estado del fango activo, es lógico que se analice el propio fango y el efecto que se produce cuando éste se mezcla con el agua a tratar.

Por otro lado, la respirometría es eficaz a la hora de caracterizar un agua residual problema, ya que la carga orgánica de una agua residual, o el grado de contaminación presente en la misma, es proporcional a la tasa de respiración y a la DQOb: cuanto mayor sea la DQOb correspondiente a la contaminación del agua residual, mayor será la tasa de respiración máxima. Para una misma carga orgánica, el aumento progresivo de la tasa de respiración es indicativo de un aumento de la actividad del fango activo. La relación de la DQOb con la DQO total nos indica el carácter biodegradable de la muestra a tratar. Para una contaminación representativa, la caída o ausencia de tasa de respiración es indicativo de una toxicidad (*Spanjersy Vanrolleghem, 1995*).

Los ensayos de respirometría se llevaron a cabo en un Respirómetro BM-Advance, diseñado por SURCIS, S.L. (España) (figura 3.11). El sistema está compuesto por un reactor biológico de 1 L de capacidad que se subdivide en dos espacios separados por una pequeña membrana que proporciona un espacio en anoxia y otro aireado en aquellos casos que fuera necesario. Existe un sistema de recirculación entre ambos espacios del reactor mediante una bomba peristáltica Watson Marlow. Además, en el sistema están integrados un oxímetro Stratos 2402 Oxy, un pH-metro HAMILTON, un sistema de agitación y un difusor cerámico para proporcionar la aireación necesaria (figura 3.11).



Figura 3.11 Fotografía del Respirómetro BM-Advance instalado en el laboratorio de análisis de aguas de la PSA y detalle de los elementos del equipo (derecha).

El equipo también consta de dos sistemas de control, uno para la temperatura y otro de pH, para este último, se acoplan al equipo sendas botellas con disoluciones de NaOH y H₂SO₄ a concentración 0,1 N. Finalmente, el equipo lleva asociado un equipo informático en el que está instalado el programa específico del respiómetro desarrollado por SURCIS, S.L para el registro de las medidas de los sensores y el cálculo de los parámetros biocinéticos correspondientes a cada ensayo. Una de las cualidades más importantes en los respiómetros BM es la facultad de poder configurar los ensayos en condiciones de temperatura, pH y oxígeno disuelto equivalentes a las de proceso real; y poder modificar estas condiciones durante el transcurso del ensayo.

El sistema puede operar en tres tipos de modos diferentes:

1. Modo Estático: Una sola medida automática de la tasa de respiración (Rs) total y parcial.
2. Modo Cíclico: Serie de medidas secuenciales de la tasa de respiración de tipo estático.
3. Modo Dinámico: Medida continuada de la tasa de respiración.

Los ensayos realizados durante este trabajo se realizaron en modo dinámico, en el cual se parte de un nivel de oxígeno de referencia, para, a continuación, añadir una determinada cantidad de muestra a analizar. El programa genera un Respirograma formado por una medida continuada de valores de R_s que es la tasa de respiración correspondiente a la oxidación del sustrato (exógena) medida en mg/L.h. Otros parámetros calculados y tabulados a lo largo de cada ensayo dinámico son:

- R_{sp} (mg/g.h): R_s específico.
- OC (mg/L): Oxígeno consumido acumulado en la oxidación del sustrato (DBOst).
- DQOb (mg/L): Fracción biodegradable de la DQO.
- U (mgDQO/L.h): Tasa de utilización de la DQO biodegradable.
- q (mgDQO/mgSS.d): Tasa específica de utilización de la DQO biodegradable.

En esta tesis doctoral se han utilizado las técnicas respirométricas con dos finalidades principales: en primer lugar para medir la toxicidad aguda por inhibición de R_s , de las mismas muestras previamente analizadas por *Vibrio fischeri* (para comparar con dichos resultados). Y en segundo lugar para la caracterización de las aguas residuales municipales estudiadas en esta tesis diferenciando la fracción biodegradable de la no biodegradable.

3.7.2.1 Análisis de toxicidad.

Fundamento teórico

Se ha demostrado que la técnica de respirometría es un ensayo más conservativo y representativo de la realidad para la evaluación de la toxicidad aguda en comparación con *Vibrio fischeri*, ya que el primero evalúa el comportamiento frente a efluentes posiblemente tóxicos de la comunidad bacteriana que compone un lodo activado (Gutiérrez et al. 2002). El método de inhibición de la bioluminiscencia mediante *Vibrio fischeri* presenta una sensibilidad excesivamente alta en la mayoría de los casos.

Los ensayos de toxicidad aguda mediante respirometría miden el efecto tóxico que un agua residual pueda ejercer sobre el fango activo procedente de una EDAR. Por lo tanto, este ensayo compara la R_s de un fango activo (en condiciones de respiración endógena) que resulta de proporcionarle un sustrato totalmente biodegradable como es acetato sódico o glucosa, disuelto en agua destilada, que se utiliza como referencia, con el R_s que se obtiene al alimentar el mismo fango con el agua residual objeto de estudio.

Aunque existen varias posibilidades para llevar a cabo un análisis de toxicidad aguda mediante respirometría, en el presente trabajo, dada la baja carga orgánica del agua residual analizada en general, es necesario poner en contacto un volumen considerable de la misma con el lodo activo para formar el licor mezcla. Por lo tanto, los ensayos de toxicidad por respirometría se desarrollaron comparando el efecto en la tasa de respiración R_s tras la dilución de los fangos activos con el agua problema o con agua destilada para el caso particular del ensayo de referencia (figura 3.12).



Figura 3.12 Respirograma perteneciente a un ensayo de toxicidad por respirometría.

Procedimiento

En primer lugar se recogieron fangos activos (fangos de recirculación) de una Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) municipales y se mantuvieron en aireación, sin aporte de alimento durante un día para eliminar los posibles restos de sustrato orgánico que pudieran tener y pasarlos a una fase de respiración endógena. En todo

momento se mantuvo el aporte continuo de oxígeno de forma que los fangos se encontraran en condiciones saturadas del mismo. En todos los casos los fangos fueron usados directamente de la EDAR sin ser previamente adaptados a las muestras que se van a estudiar.

Por otro lado, se determinó la cantidad de sólidos volátiles (g VSS/L) presentes en los fangos mediante el procedimiento descrito en este capítulo. En el caso de que el agua residual bajo estudio contuviera amonio y con el fin de eliminar cualquier posibilidad de nitrificación, al fango se le añadió Allil Tiourea (ATU) en la proporción de 3 mg ATU /g VSS y se dejó aireando 30 minutos antes de empezar el ensayo. De esta forma se evaluó únicamente la actividad de la biomasa heterótrofa.

Para realizar el ensayo de toxicidad, se vertieron 800mL de fangos activos en el vaso del respirómetro y se conectó la agitación, aireación, control de pH a 7 y control de temperatura a 20°C. En general, en estos ensayos es necesario aguardar hasta que todos los parámetros, principalmente el valor de oxígeno disuelto, sea estable. Este periodo suele durar entre 15 y 20 minutos. A continuación se pone en marcha, a través del software, un ensayo en modo dinámico (tipo R) que comienza en el momento en que se añade el sustrato al vaso de reacción. El sustrato añadido (el mismo para cada uno de los ensayos realizados) consistió en 0,5 g acetato sódico/g VSS que se añade siempre directamente como solido al reactor con ayuda de un embudo. Después se espera a que el valor de R_s alcance un valor constante y estacionario. En ese momento se añade el volumen de muestra (agua destilada en el caso de referencia) necesario para completar un volumen de “licor mezcla” de 1L, es decir 200 mL de la muestra en cuestión.

Las muestras deben ajustarse previamente a un pH comprendido entre 6,5 y 7,5. La respuesta en la R_s es una caída debida al efecto de dilución que se estabiliza tras unos minutos, una vez que se homogeniza el sistema. A partir de este nuevo valor estable de R_s es posible calcular, siguiendo la ecuación 3.10, el factor de dilución de la tasa de respiración de los fangos activos en cada ensayo. El % de inhibición se calcula con la diferencia entre los factores de dilución de ambas muestras. Se considera el valor $R_{s_{max}}$ el correspondiente a la respuesta del fango activo cuando se añade al sistema la cantidad correspondiente de acetato sódico.

$$\text{Factor de dilución (\%)} = 100 \times \left(\frac{R_{s_{\max}} - R_{s_{\text{dilución}}}}{R_{s_{\max}}} \right) \quad (3.10)$$

Es importante observar que los fangos activos no pierdan actividad durante la realización de los diferentes ensayos, para lo cual, se repiten varios ensayos de referencia, que deben dar la misma respuesta ($R_{s_{\max}}$), asegurando así que cualquier efecto de inhibición sea debida a la toxicidad de las muestras consideradas y no al estado de los fangos activos.

3.7.2.2 Análisis de biodegradabilidad: Fraccionamiento de la DQO.

Fundamento Teórico

La correcta caracterización de un agua residual es imprescindible para el estudio de los posibles tratamientos de depuración a los que se puede someter. Las diferentes técnicas de tratamiento biológico, lodos activos, membranas, lecho fijo, etc., presentan la alternativa más atractiva hoy en día para el tratamiento de aguas residuales debido a su sencillez y bajo coste. Sin embargo, la aplicación de un tratamiento biológico se ve fuertemente condicionado por las características del agua residual que debe tratar.

La DQO es un parámetro comúnmente utilizado para caracterizar un agua residual desde el punto de vista medioambiental e ingenieril. Este parámetro engloba las diferentes especies de carbono orgánico presentes en el agua sin distinción entre posibles fracciones más o menos biodegradables (*Orhon y Çokgör, 1997*). Se puede decir que la complejidad del agua residual bajo estudio es directamente proporcional al número de fracciones en que puede dividirse su DQO.

En este contexto la DQO total presente en el agua está formada por dos componentes: la fracción no biodegradable o inerte, DQOi, y la fracción biodegradable, DQOb. A su vez, estas dos fracciones se subdividen: la DQOi está formada por una parte soluble (DQOis), que representa la fracción de carga orgánica inerte que atraviesa un sistema biológico sin verse afectada, ni afectar al sistema y aparece en el efluente tal cual entra, y por otro lado, existe una parte inerte particulada (DQOip) que puede quedar atrapada en el sistema, por ejemplo, en un lecho fijo o en un reactor biológico de membrana. Por

otro lado, la DQOb se divide en una parte rápidamente biodegradable (DQOrb) y una parte lentamente biodegradable (DQOlb) (Figura 3.13).

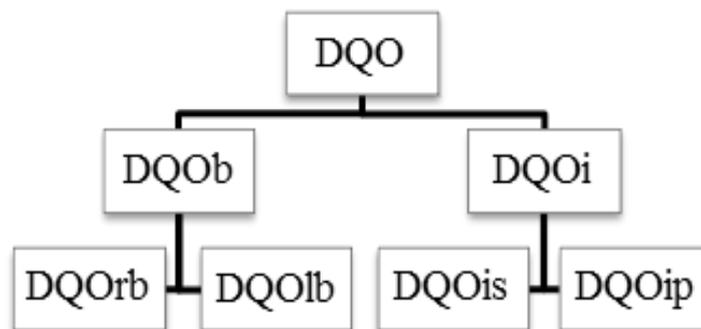


Figura 3.13 Esquema general del fraccionamiento de la DQO total presente en un agua residual.

Procedimiento

Una vez recibidas las muestras del agua bruta residual, se mide la DQO del agua filtrada (DQOf) y sin filtrar.

Para los ensayos de respirometría se recogen fangos activos del tratamiento biológico secundario de una EDAR. Estos fangos se mantienen en aireación, sin aporte de alimento durante un día para eliminar los posibles restos de sustrato orgánico que pudieran tener y pasarlos a una fase de respiración endógena. En todo momento se mantiene un aporte continuo de oxígeno de forma que los fangos se encuentren en condiciones saturadas del mismo. En todos los casos los fangos son usados directamente de la EDAR sin ser previamente adaptados a las muestras que se van a estudiar. Es necesario tener en cuenta el valor de la tasa de crecimiento de la biomasa heterótrofa Y_H (mg DQO celular/mg DQO), que será de 0,64 para unos fangos domésticos convencionales.

Se realizan dos ensayos de respirometría, uno con el agua residual filtrada y otro sin filtrar. El primer paso consiste en verter 800mL del fango activo dentro del reactor, activar la agitación, aireación y recirculación. Esperar durante unos 15-20 min hasta que las condiciones de oxígeno disuelto y temperatura son constantes, en este momento se

programa el ensayo en el PC (dinámico tipo R). El ensayo comienza en el momento que se añaden al vaso de reacción 200 mL de la muestra correspondiente. Se observa un aumento de la tasa de respiración R_s hasta alcanzar $R_{s_{max}}$, parar descender a continuación hasta volver al valor inicial de 0 mg/L h (la forma de los respirogramas puede variar en función de la muestra).

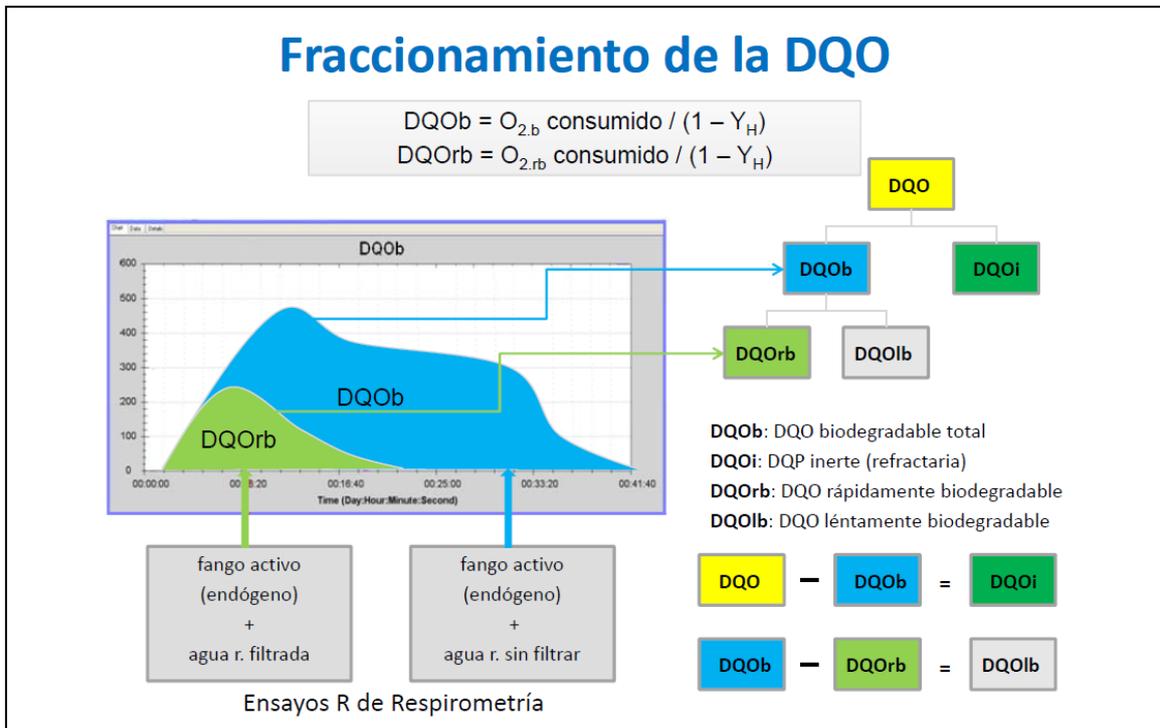


Figura 3.14 Resumen gráfico del procedimiento a seguir para el fraccionamiento de la DQO.

El programa calcula la DQOb a través del oxígeno consumido y el valor de Y_H según se muestra en la figura 3.14. A partir del ensayo con el agua bruta sin filtrar se obtiene el valor de DQOb y el ensayo con el agua residual filtrada da el valor de DQOrb. Por diferencia entre ambas se obtiene el valor de la DQOlb. Por otro lado, la diferencia entre la DQO total y la DQOb es la DQOi. A través de la DQOf, obtenida anteriormente por medida directa con el kit, se puede calcular la DQO particulada (DQOip) por la diferencia entre DQOf y la DQO total. Por último, la diferencia entre el valor de la DQOi y la DQOip es la DQOis.

Para la identificación y cuantificación de los microcontaminantes que hayan podido quedar retenidos en el sistema tras los ensayos de respirometría, se recogió el volumen

de reacción dejándolo decantar hasta que se la separación entre ambas fases permitió tomar el agua sobrenadante. Seguidamente se filtra el agua sobrenadante y se le aplica el protocolo correspondiente de preconcentración por extracción en fase sólida (SPE) y posterior análisis por cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tándem con analizador híbrido cuadrupolo trampa de iones.

3.8 Reactor biológico de lecho fijo a escala planta piloto.

Los bioreactores de lecho fijo (RLF) o de biopelícula permiten el crecimiento de una capa bacteriana en la superficie de un soporte (normalmente material plástico de elevada superficie específica). Al hacerlo así, la capa microbiana transforma la carga orgánica biodegradable de las aguas residuales en biomasa y subproductos. En este tipo de reactores biológicos, el crecimiento de la biopelícula en el soporte hace que las capas más internas entren en anoxia haciendo que se desprenda parte de la misma de forma automática. A su vez, esta biomasa desprendida, sirve como alimento a los fangos activos adheridos a los soportes, y se recirculan al reactor o se depositan en su fondo.

El lecho bacteriano es habitual en la depuración de aguas residuales urbanas que ya han pasado por una decantación primaria, sin embargo, se pueden también utilizar para aguas con más carga orgánica como son las aguas residuales industriales. Actualmente, los trabajos de investigación en este campo están dirigidos al desarrollo de nuevos sistemas de tratamiento biológicos de lecho fijo que sustituyan a los convencionales sistemas de fangos activos (CAS, siglas en inglés). Existen una serie de ventajas técnicas de los sistemas de lecho fijo frente a los procesos CAS, algunas de ellas son (*Oller et al. 2008*):

- Reducción del volumen del reactor gracias al empleo de un soporte que proporciona una superficie específica elevada.
- Dependiendo del porcentaje de soporte plástico empleado en el reactor se consigue modificar la superficie y en consecuencia la eficiencia del proceso.
- Como su propio nombre indica la biomasa queda fija en el reactor evitando el proceso de separación final del fango. Como consecuencia, desaparecen los

problemas habituales encontrados en procesos CAS, como el bulking, relacionados con la sedimentabilidad del fango.

- La operación y control de este tipo de reactores son sencillos, ya que por un lado se evitan los problemas de atascamiento y períodos de limpieza continuados. Y por otro lado, no es necesario realizar un control de la purga de fangos ya que el sistema mantiene la biomasa en el reactor hasta que es desprendida del soporte.
- Este tipo de reactor permite la generación de una biopelícula con una elevada actividad. Experimentalmente se ha demostrado que las tasas de nitrificación y desnitrificación en este tipo de reactores son superiores a las obtenidas en los CAS

Estas ventajas hacen atractivo el uso de este tipo de reactores como tratamiento biológico secundario en una EDAR municipal.

Descripción del RLF a escala planta piloto

La experimentación desarrollada en este tesis doctoral correspondiente al tratamiento biológico aerobio de las aguas residuales urbanas, en modo discontinuo y continuo, se ha llevado a cabo en un sistema biológico de lecho fijo a escala planta piloto instalado en la PSA. Este sistema se puede observar en el esquema de la figura 3.15 y está compuesto por:

- Tanque de acondicionamiento de 200 L de volumen total fabricado en polipropileno y de fondo cónico.
- Tanque de recirculación de 20 L de volumen total fabricado en polipropileno y de fondo cónico. Reactor de Lecho Fijo formado por tres módulos en serie de 20 L de volumen cada uno. Cada reactor está fabricado en metacrilato transparente. Tanque final de decantación de 40 L de volumen total fabricado en polipropileno y de fondo cónico.

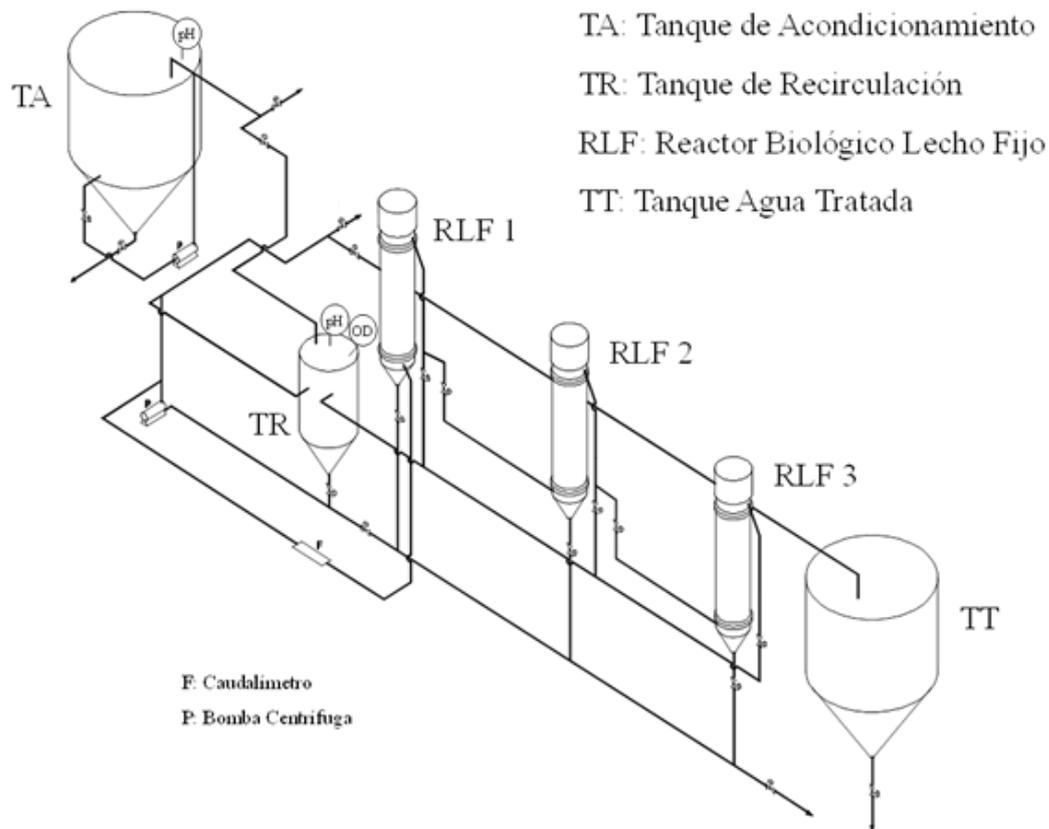


Figura 3.15 Diagrama del sistema biológico basado en RLF instalado en la PSA.

El biorreactor puede operar en discontinuo o continuo. La operación en continuo se lleva a cabo mediante una bomba peristáltica WATSON-MARLOW (WM) de doble cabezal que inyecta agua residual y retira agua tratada del sistema a caudales idénticos. La calibración de la bomba WM de doble cabezal se muestra en las figuras 3.16 a) y b), que corresponden a diferentes rangos de caudal

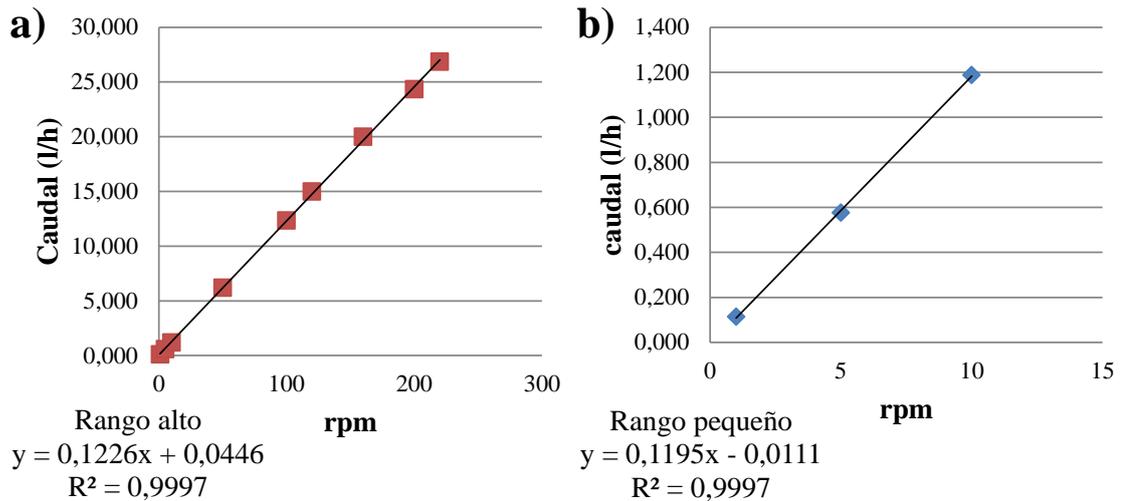


Figura 3.16 Calibración del caudal que proporciona la bomba peristáltica WM en función de las revoluciones por minuto aplicadas.

La medida y control del pH y el OD (oxígeno disuelto) se llevan a cabo en el tanque de recirculación mediante la inserción de dos sondas CRISON (pH 5331 y OD 6050) y la programación de relés (ON-OFF) que actúan sobre las bombas peristálticas correspondientes (WELCO) para la adición de NaOH (0,01N) o H₂SO₄ (0,01 N) según sea necesario gracias a través de un controlador MULTIMETER M44 CRISON.

El RLF se rellenó en un 90 % de su volumen total con soportes K1 (figura 3.17) (AnoxKaldnes) (Diámetro: 9,1 mm; Área superficial para el crecimiento de biopelícula: aprox. 500 m²/m³; Densidad 0,95 kg/dm³) que son colonizados por fangos activos procedentes de una EDAR municipal. En la figura 3.17 se muestran fotografías del sistema, de un soporte K1 y de la biomasa una vez fijada en los soportes.

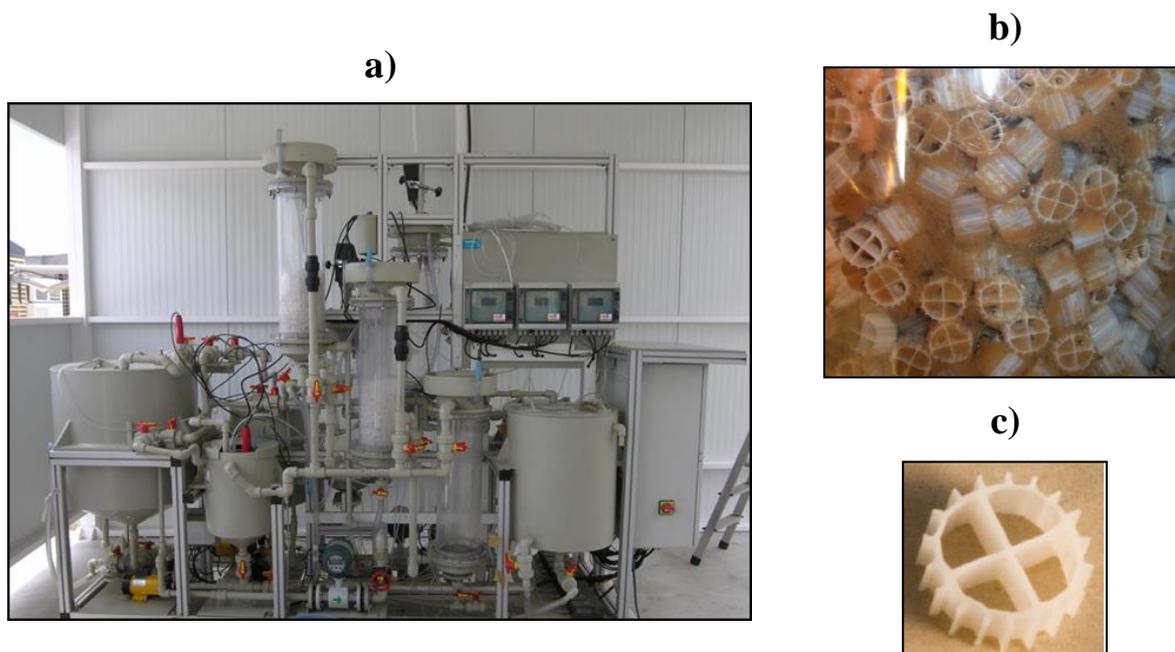


Figura 3.17 a) Fotografía de la planta piloto instalada en la PSA; b) Fotografía de la biomasa fijada en los soportes; c) Fotografía de un soporte K1.

El suministro de aire al biorreactor se lleva a cabo mediante un mini-compresor PICOLINO VTE (GIÑO-ROTAMIK, caudal de 3,5 a 12 m³/h) a través de varios difusores de porcelana situados en el fondo del RLF. Durante todos los ensayos se mantuvo el oxígeno disuelto en valores siempre superiores a 1 mg/L.

Puesta en marcha y operación

La fase de acondicionamiento del RLF utilizado en esta tesis doctoral, sigue una serie de etapas encaminadas a su puesta en marcha después de garantizar la óptima actividad de la biomasa fijada sobre los soportes:

- 1) En primer lugar se llevó a cabo la inoculación del reactor con fangos activos procedentes del tratamiento secundario en balsas de aireación de una EDAR municipal. El RLF se rellenó con el licor mezcla colectado de la EDAR, compuesto por el volumen de biomasa que forma flóculos de lodos activos, más una parte de agua residual en tratamiento. Se utilizaron 30 L ya que es el mínimo que permite una recirculación apropiada entre el tanque de recirculación y el RLF. De esta

forma se hace posible asegurar unas condiciones óptimas para el crecimiento y fijado de la biomasa sobre los soportes K1. La recirculación se mantuvo durante unos 2 días, y no se añadió al sistema ninguna fuente adicional de carbono, únicamente se aseguró un pH entre 6,5 y 7,5 en todo momento, así como una correcta aireación que mantuviera la concentración de oxígeno disuelto siempre por encima de 4 mg/L.

2) A continuación, se sustituyó el volumen del tanque de recirculación, sin vaciar el volumen del RLF, por una cantidad de agua de entrada al tratamiento secundario de la EDAR equivalente a la DQO (o COD) del licor mezcla con el que se inoculó el reactor, de esta forma se favorece el crecimiento de la biomasa fijada en el reactor. En general, en caso de que fuera necesario, se puede realizar una segunda inoculación del RLF con fangos activos de la EDAR. Con esto se conseguiría una mayor concentración específica de biomasa, y un lecho fijo muy poblado en corto espacio de tiempo. Esta etapa se repitió tres o cuatro veces hasta que se detectó la completa fijación de la biomasa sobre los soportes, lo cual se observó a través de la medida de los sólidos totales en suspensión (STS). Este parámetro normalmente va decreciendo a lo largo de los días hasta alcanzar el límite de detección. La medida de STS también permite detectar posibles problemas en el sistema que provoquen la desorción de la biomasa de los soportes, si su valor empieza a aumentar sería indicativo de que el agua residual a tratar es tóxica y provoca la muerte de las bacterias, que los valores de pH u oxígeno disuelto no son los óptimos, o que el sistema se encuentra con una sobrecarga de alimentación.

3) Una vez alcanzada la completa fijación de la biomasa en los soportes y, por tanto, el agua de recirculación tomara valores de turbidez inferiores a 10, se vació todo el sistema (tanque de recirculación y RLF) muy despacio para que no se produjeran desprendimientos de la biomasa fijada en los soportes y se rellenó con agua de entrada al tratamiento secundario de la EDAR (modo de operación en discontinuo). Se tomaron varias muestras cada día para monitorizar el estado del reactor mediante la medida del COD, la DQO, concentración de cationes y aniones, etc. Cuando la medida de COD llegó a alcanzar un mínimo de unos 10 mg/L se fue repitiendo el proceso de vaciado y llenado del sistema.

Operación en discontinuo

Después de la puesta a punto del RLF se llevó a cabo la alimentación del mismo con lotes de 30 L del agua residual de entrada al tratamiento biológico de la EDAR enriquecida con 100 µg/L de los microcontaminantes seleccionados para este trabajo. En estos casos se tomó muestra una hora después de rellenar el sistema y además de la analítica rutinaria se midieron también los microcontaminantes añadidos por UPLC.

La operación en discontinuo del RLF se mantuvo hasta observar un comportamiento estable o continuado de los procesos de nitrificación, degradación del COD, y degradación y/o absorción de los microcontaminantes en el sistema.

Operación en continuo

Para la operación en continuo del RLF se vertieron 100 L de agua residual en el tanque de alimentación y se enriquecieron con 100 µg/L de los microcontaminantes seleccionados en este trabajo. Sin vaciar el sistema, se activó la bomba peristáltica de doble cabezal (WM) que toma agua del tanque de alimentación y la vierte en el tanque de recirculación, a la vez que toma agua tratada de la salida del lecho fijo y la vierte en el tanque de agua tratada. En estas primeras etapas se seleccionó un caudal bajo y conservativo para evitar una sobrecarga en el sistema biológico. Durante esta fase de operación, se tomaron muestras del tanque de agua tratada y del tanque de alimentación. El tanque de alimentación se fue rellenando de forma regular con nueva agua residual de entrada al secundario de la EDAR enriquecida con los mismos microcontaminantes y a la misma concentración. El caudal de alimentación y extracción en continuo se fue incrementando una vez sustituido el doble del volumen total del sistema (recirculación + RLF, 30 L). De esta forma se logró determinar la mayor capacidad de tratamiento del sistema biológico operando en modo continuo (velocidad de dilución máxima).

Para el tratamiento de agua residual sin enriquecer el sistema se operó de igual modo. El agua residual colectada de la salida del tratamiento primario de la EDAR fue directamente tratada en el reactor biológico de lecho fijo sin añadir ningún contaminante adicional. En esta fase experimental fue necesario coleccionar muestras de mayor volumen (300 mL) para llevar a cabo la analítica posterior de las muestras por SPE-LC-MS.

El estudio del sistema combinado RLF/PAO (tratamiento terciario), se llevó a cabo manteniendo el sistema RLF en modo continuo a la máxima capacidad de tratamiento hasta que se generó el volumen necesario para rellenar el foto-reactor CADOX de 75 L.

3.9 Foto-Reactores.

3.9.1 Simulador Solar.

Descripción del equipo

El simulador solar ATLAS SUNTEST XLS+, se ha empleado en esta tesis doctoral para llevar a cabo los experimentos de optimización del proceso de fotocátalisis solar heterogénea con TiO_2 (a bajas concentraciones de catalizador) recogidos en su correspondiente diseño experimental.

El simulador solar está equipado con una lámpara de xenón que simula la radiación solar natural y emite entre 250 y 765 W/m^2 de forma constante o en rampa. Además se dispone de un filtro de “vidrio de ventana” de manera que se irradian las muestras con una longitud de onda de 320 a 800 nm, limitándose el rango de longitud de onda a aquel que no es letal para las células. En la figura 3.18 se presentan los espectros de absorción de la lámpara de xenón utilizada en la cámara solar.

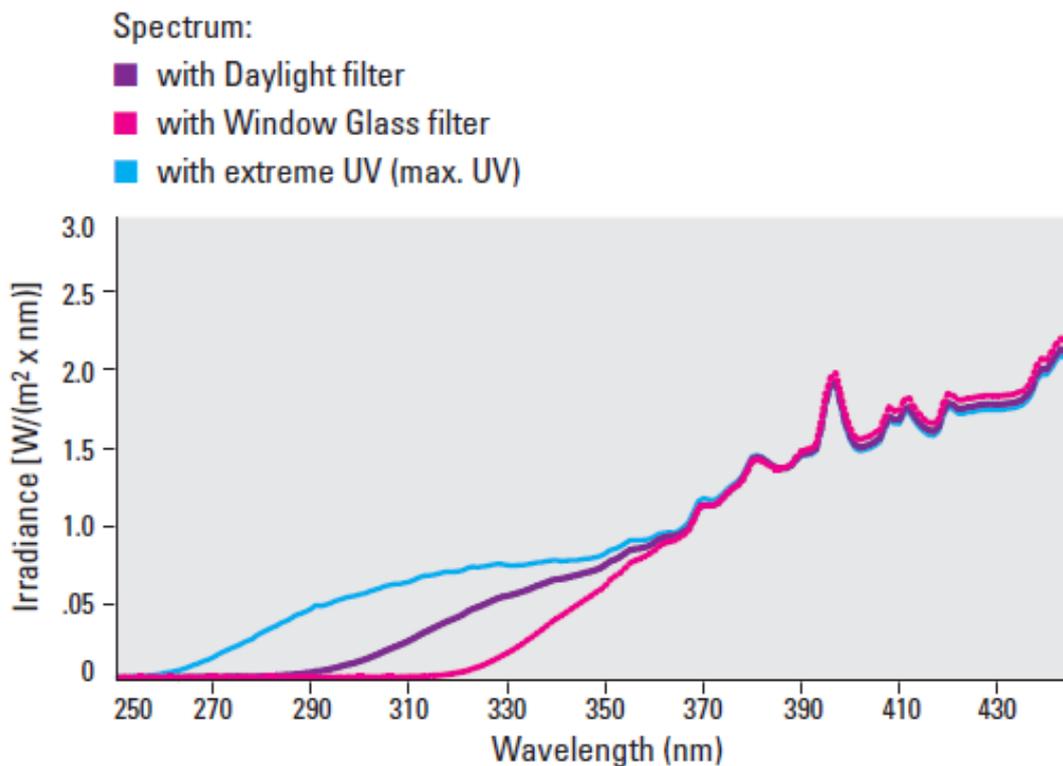


Figura 3.18 Radiometría de la luz solar (línea azul) y de la lámpara de xenón sin filtro de ventana (línea violeta) y con éste (línea rosa) (www.atlas-mts.com).

El equipo también consta de un sistema de refrigeración para poder controlar la temperatura dentro de la cámara de reacción, durante los experimentos realizados la temperatura se mantuvo constante en 35°C. Para monitorizar los valores de intensidad de radiación emitida en cada ensayo, se introduce dentro de la cámara un radiómetro portátil (Solar Light CO PMA 2100) con el cual se miden los valores de intensidad emitida en el rango UV, es decir, entre 320 y 400 nm. En la figura 3.19 se pueden observar las equivalencias de la radiación emitida por la lámpara entre 300 y 800 nm con respecto a la radiación UV correspondiente (61-24 W/m² de 300 a 400 nm). Además, se observa que la radiación de la lámpara no es constante, sino que oscila en torno a un valor medio. Para programar los ensayos correspondientes al diseño experimental se utilizaron los valores equivalentes que muestra la figura 3.19.

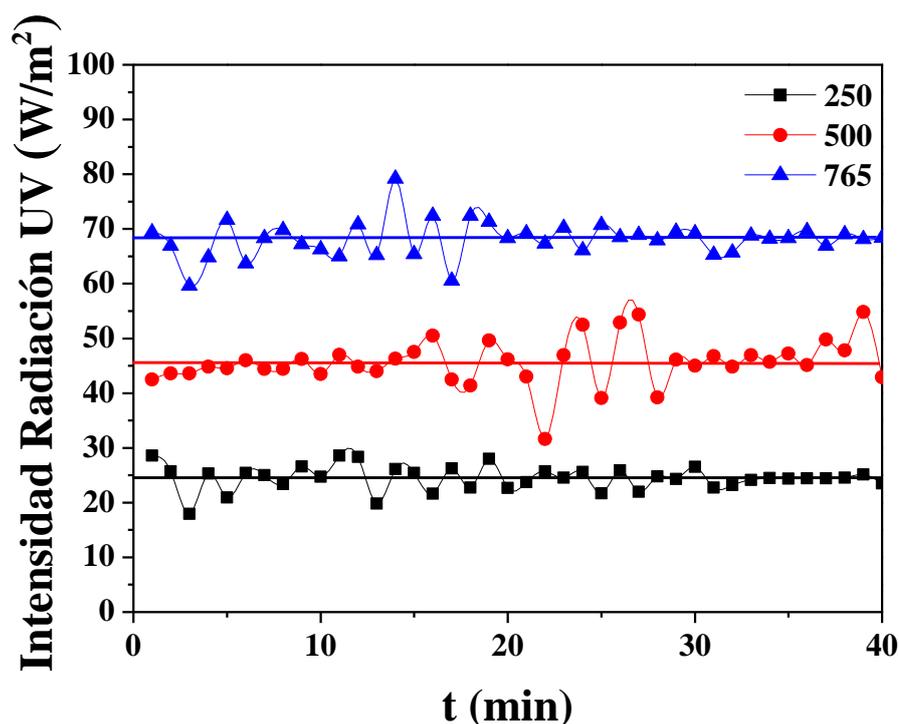
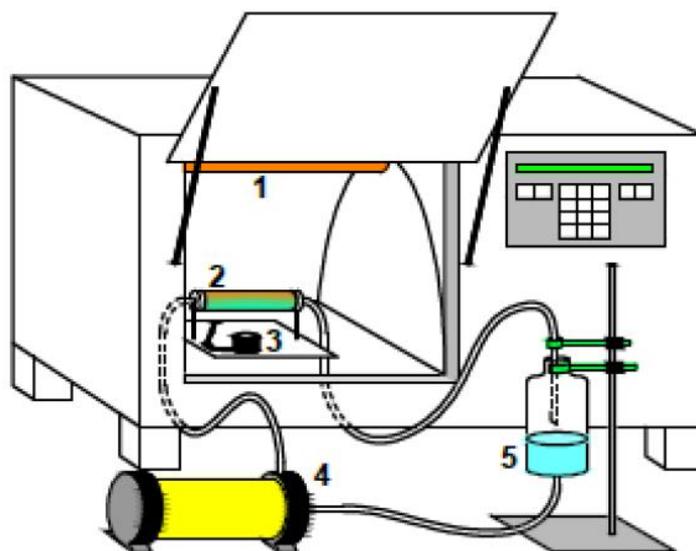


Figura 3.19 Medidas de Radiación UV emitida por la lámpara de xenón realizadas con un radiómetro portátil (Solar Light CO PMA 2100).

El fotorreactor a escala de laboratorio empleado para los ensayos en el simulado solar, está formado por un tubo Pyrex de 170 mm de longitud y un diámetro externo de 32mm (29,2 mm de diámetro interno, 1,4 mm de espesor, transmisión de la luz $\lambda < 400$ nm 91%) y un volumen iluminado de 120 mL además de un vaso de recirculación y las conexiones y tubería que completan un total de 1,5 L de volumen total (Figura 3.20). La distancia longitudinal desde el eje de la lámpara hasta el fotorreactor es de 250 mm. El agua circula a través del sistema mediante una bomba centrífuga (Pan World Co, LTD, modelo NH-30PX) creando un flujo turbulento capaz de mantener el catalizador en suspensión (11 L/min, velocidad 3100 rpm, consumo eléctrico 30W) y asegurar la completa homogeneización del sistema. La temperatura y el pH fueron monitorizados durante los ensayos mediante dos sondas: Hannacheck-temp 1, y un pH-metro portátil de CRISON, respectivamente.

a)



b)



Figura 3.20 a) Esquema del equipo a escala de laboratorio: 1. Cámara interior y lámpara de Xenón del simulador solar; 2. foto-reactor; 3. Radiómetro portátil; 4. bomba centrífuga; 5. Vaso de recirculación. b) Fotografía del sistema.

Procedimiento experimental

En todos los experimentos llevados a cabo en el simulador solar, se adicionaron 1,5 L del agua residual bajo estudio al fotorreactor (figura 3.20). A continuación se añadió la

concentración de TiO_2 correspondiente a cada uno de los ensayos según el diseño experimental descrito en el apartado 3.11.2. Tras 15 minutos de recirculación en oscuridad la mezcla fue considerada homogénea permitiendo alcanzar un estado estacionario de adsorción de los microcontaminantes sobre el catalizador. Finalmente, el simulador solar era programado (programa: radiación constante según el experimento correspondiente del diseño experimental, a temperatura constante de 35°C y refrigeración encendida), la lámpara se ponía en marcha e inmediatamente después se adicionaba el volumen necesario de H_2O_2 para obtener la concentración requerida dependiendo del ensayo. En ese momento daba comienzo el experimento, para todos los ensayos se tomaron muestras cada 5 minutos durante la primera hora y después cada 15 minutos hasta que el peróxido de hidrogeno se agotaba y el ensayo se daba por finalizado.

3.9.2 Reactores Solares a escala planta piloto: Captadores Parabólicos Compuestos (CPC).

Los captadores parabólicos compuestos (CPC) ampliamente utilizados en sistemas de tubos de vacío, son una combinación entre captadores parabólicos y sistemas planos estáticos y constituyen una interesante opción para aplicaciones de fotocatalisis solar (*Blanco et al. 2000*). Los CPC son captadores estáticos con una superficie reflectante que sigue una involuta alrededor de un reactor tubular cilíndrico. Los CPC proporcionan las mejores características ópticas para sistemas de baja concentración y pueden ser diseñados con un factor de concentración próximo a uno ($\text{FC} = 1$), presentando así las ventajas tanto de los captadores cilindro parabólicos (estructura con una superficie altamente reflectante y concentradora de la luz UV con forma de parábola y seguimiento solar en uno o dos ejes), como de los sistemas estáticos (*Giménez et al. 1999*). Cabe destacar que estos sistemas solares CPC son intrínsecamente simples, económicos, fáciles de usar y requieren una baja inversión inicial.

Los captadores CPC con $\text{FC} = 1$ pueden captar toda la radiación UV que alcanza el área de apertura del CPC (no sólo la directa sino también la difusa) y reconducirla al reactor (*Goswami et al. 1997*). La luz reflejada por el CPC es distribuida hacia la parte posterior del receptor tubular con lo que la casi totalidad de la circunferencia del tubo receptor

queda iluminada y la luz incidente en el fotorreactor es muy similar a la de un captador de placa plana (figura 3.21).

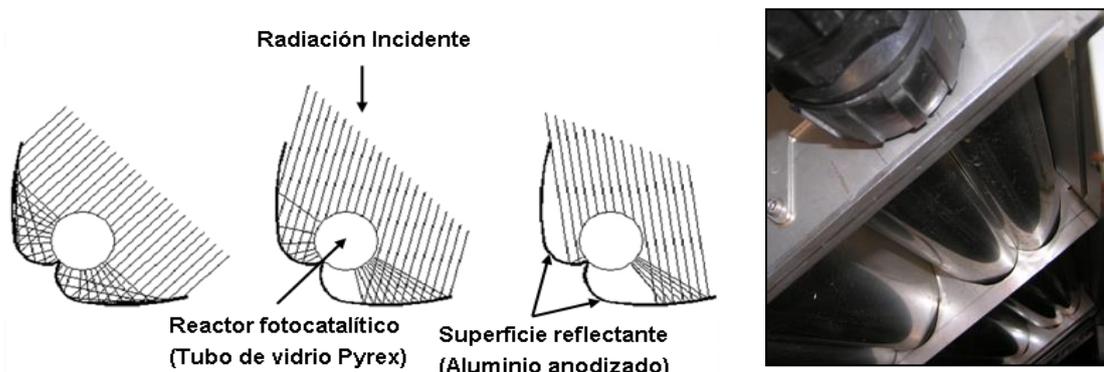


Figura 3.21 (Izquierda) Radiación solar reflejada en un CPC ($FC = 1$) (Blanco et al. 2002). (Derecha) Detalle parte trasera del reflector CPC.

Entre las diferentes configuraciones que puede adoptar el fotorreactor, la forma más usual es la tubular debido a la sencillez de manejo del fluido. En estos casos, uno de los parámetros más importantes es el diámetro del tubo, ya que se ha de garantizar una relación adecuada entre la distribución de la iluminación, la concentración de catalizador y la eficiencia del proceso fotocatalítico. Los valores prácticos para fotorreactores tubulares van a estar normalmente entre 25 y 50 mm de diámetro externo, diámetros menores van a suponer unas elevadas pérdidas de carga y valores mayores un excesivo volumen sin iluminar, con la consiguiente reducción en la eficiencia general del proceso. Otro factor que influye de manera importante sobre la concentración óptima de catalizador es la forma en que la radiación incide sobre el reactor y la longitud del camino óptico que sigue ésta en su interior.

La superficie reflectante tiene por objeto dirigir y reflejar la luz útil hacia el reactor para conseguir un máximo aprovechamiento de ésta y evitar pérdidas innecesarias. En los reactores usados para procesos de fotocatalisis, la necesidad de tener una elevada transmisividad en el UV y una elevada resistencia a la degradación, hace que los materiales empleados para la superficie reflectante sean fluoropolímeros (inertes químicamente, con buena transmisividad y resistencia, buenos difusores de la luz UV), materiales acrílicos, varios tipos de vidrio (con bajo contenido en hierro ya que éste

absorbe UV, por ejemplo el borosilicato), el aluminio anodizado y el cuarzo (muy costoso).

3.9.2.1 Reactor SOLEX: Fotocatálisis heterogénea con TiO₂.

Descripción del reactor

Los experimentos de degradación de microcontaminantes mediante fotocatalisis heterogénea a escala planta piloto, se realizaron con radiación solar natural en un fotorreactor CPC ubicado en la Plataforma Solar de Almería (PSA, latitud 37 °N, longitud 2.4 W) conocido como SOLEX. Este fotorreactor está formado por dos módulos de CPC cuyo reflector está fabricado con aluminio altamente anodizado. Cada uno de los módulos está montado sobre un marco de chapa galvanizada y consta de 12 tubos. La estructura global se encuentra inclinada con un ángulo igual a la latitud local del emplazamiento (37°). Los dos módulos están conectados en serie y el fluido de trabajo circula directamente de uno a otro hasta un tanque de recirculación esférico de vidrio borosilicatado y de 10 L de capacidad, además dispone de una tapa de cristal que permite introducir algunos elementos durante un ensayo tales como reactivos, gas (aire, oxígeno, gas inerte, etc.), electrodos de pH o de oxígeno disuelto. Una bomba centrífuga (PAN WORLD, Modelo: NH-100 PX, 100 W) devuelve el fluido a los captadores a un caudal constante de 22 L/min, siguiendo un modo de operación discontinuo. De este modo, el flujo, en régimen turbulento, se establece en un circuito formado por tubos de vidrio irradiados y tubos opacos de HDPE (polietileno de alta densidad). Por otro lado, en la tubería de entrada al tanque de recirculación se encuentra insertado un termopar en línea (PT-100, Philips, Digital-280), que indica la temperatura en cada instante en el interior del fotorreactor (figura 3.22). Las características y dimensiones del mismo se resumen en la tabla 3.6

Tabla 3.6. Características de la planta piloto CPC SOLEX para aplicaciones de fotocátalisis solar heterogénea.

Número total de tubos	24
Longitud total de cada tubo	1502 mm
Diámetro exterior de cada tubo	32 mm
Espesor de pared de cada tubo	1.4 mm
Transmisividad de cada tubo	$0,900 \leq T \leq 0,915$ ($\lambda \geq 350$ nm)
Reflectividad media (300-390 nm)	0,895
Área total irradiada en el reactor	3,02 m ²
Volumen total	35 L
Volumen total irradiado en cada reactor	22 L
Caudal fijo	22 L/min

**Figura 3.22 Fotografía del fotorreactor SOLEX instalado en la PSA.**

Procedimiento experimental

Para los experimentos de fotocátalisis solar heterogénea con bajas concentraciones de TiO₂ que se llevaron a cabo a escala planta piloto en el reactor SOLEX, se emplearon aguas reales de salida de EDAR. Previamente se llevó a cabo un pre-tratamiento de las mismas con ácido sulfúrico para eliminar los carbonatos presentes manteniendo un pH alrededor de 6,5. A continuación se adicionaron al fotorreactor 35 L de efluente y tras 5 minutos de homogeneización la concentración deseada del catalizador TiO₂ fue añadida. Se mantuvo el sistema cubierto y en recirculación durante 30 minutos para

asegurar la homogénea suspensión del catalizador en el volumen total. El ensayo comenzó al destapar el reactor.

Se tomaron muestras cada 5 minutos los primeros 15 minutos, después cada 15 minutos la primera hora y posteriormente cada 30 minutos hasta completar las 3 horas que duraron los ensayos. Al tratarse de aguas reales, el análisis posterior mediante SPE-LC/MS requirió coleccionar un volumen de 250 mL para cada una de las muestras.

3.9.2.2 Reactor CADOX: Fotocatálisis homogénea mediante foto-Fenton solar.

Descripción del equipo

Los experimentos de degradación de microcontaminantes mediante fotocatálisis homogénea a escala planta piloto, se llevaron a cabo con radiación solar natural en un fotorreactor CPC ubicado también en la PSA y conocido como CADOX. Este fotorreactor fue especialmente diseñado y construido para aplicaciones de tratamiento de aguas residuales mediante el proceso de foto-Fenton. Su operación es en modo discontinuo y tiene un volumen total de 82 L. El circuito hidráulico del reactor está formado por un tanque de recirculación esférico de vidrio borosilicatado (20 L), una bomba centrífuga (Bominox SIM-1051, 370 W, 400V AC) que suministra un caudal de 25 L/min y cuatro módulos de concentradores CPC con una superficie total irradiada de 4,16 m² montados sobre una estructura metálica inclinada 37° (latitud de la PSA) y orientados hacia el sur, tubería opaca de conexión y válvulas de polipropileno inerte. Cada módulo de CPC consta de cinco tubos de vidrio borosilicatado de 1,5 m de longitud, 46,4 mm de diámetro interno y 50 mm de diámetro externo. El sistema completo consta de 20 tubos conectados en serie con una longitud total de 3 m más la aportada por las conexiones opacas. El reflector empleado en esta planta piloto ha sido fabricado también con aluminio altamente anodizado. En la tubería de conexión del tanque con los módulos CPC se encuentran insertados dos sensores en línea de pH y oxígeno disuelto (O₂) (CRISON), un sistema de calefacción formado por cuatro grupos de resistencias, y un sistema de refrigeración externo. El reactor se completa con un cuadro eléctrico que contiene toda la instrumentación de la planta, y un ordenador que adquiere los datos en línea generados por los sensores y transmite las acciones de control al elemento correspondiente a través de módulos ADAM (figura 3.23).



Figura 3.23 Fotografía del fotorreactor CADOX instalado en la PSA.

Procedimiento experimental

En esta planta piloto se llevaron a cabo dos tipos de experimentos:

- Ensayos correspondientes al diseño experimental para la optimización del proceso de foto-Fenton solar, realizados con agua efluente de depuradora enriquecida con $100\mu\text{g/L}$ de cuatro de los microcontaminantes seleccionados (carbamazepina, flumequina, progesterona y 2-hidroxi-bifenil). Para realizar un experimento de este tipo, se rellenó el fotorreactor cubierto (en oscuridad), con 75 L del agua de salida de EDAR. Tras 15 minutos de recirculación y homogenización, se ajustó el pH a 2,8 (óptimo para el proceso de foto-Fenton) (*Malato et al. 2009*) y se seleccionó la temperatura requerida para cada ensayo. Posteriormente se añadió al agua la alícuota correspondiente a la disolución de la mezcla de microcontaminantes preparada previamente en MeOH con el fin de favorecer una disolución completa y rápida de los mismos antes de comenzar el experimento. Para conseguir una homogeneización perfecta en estos casos fue necesario, al menos 30 minutos de recirculación. Tras este período se tomaron muestras para comprobar la concentración deseada de los microcontaminantes añadidos por análisis en UPLC. A continuación, se añadía al sistema la sal de hierro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) necesaria para alcanzar la concentración de Fe^{2+} .

correspondiente a cada uno de los ensayos (de acuerdo con el diseño experimental). Tras otros 15 minutos de homogenización se volvió a tomar otra muestra para comprobar la concentración del catalizador. El ensayo se iniciaba cuando, al destapar el fotorreactor, se añadió, al mismo tiempo, la dosis inicial de H_2O_2 correspondiente a cada uno de los ensayos (de acuerdo con el diseño experimental). Se tomaron muestras cada 5 minutos los primeros 20 minutos y después cada 10 minutos la primera hora. El tiempo restante se tomaron cada 15 minutos. El ensayo terminaba al agotarse el peróxido de hidrogeno añadido, normalmente tras 70-90 minutos de tratamiento.

- Por otro lado se realizaron varios experimentos con agua real de salida del tratamiento biológico de una EDAR municipal y con el efluente del tratamiento biológico en RLF, evaluado durante esta tesis doctoral. Estos ensayos se realizaron en las condiciones óptimas de operación estudiadas para el proceso de foto-Fenton solar. Igual que en los ensayos anteriormente descritos, el fotorreactor en oscuridad, se llenaba con el agua problema. Seguidamente el pH se ajustaba a 2,8 y se dejaba en recirculación el tiempo necesario para eliminar los carbonatos presentes en el agua (alrededor de 30 minutos). En ausencia de carbonatos se añadía la cantidad de sal de hierro correspondiente y se dejaba el sistema en recirculación para su homogeneización. A partir de este punto, la metodología es la misma que para el caso anterior. En este tipo de experimentación las muestras colectadas fueron analizadas por SPE-LC/MS por tanto fue necesario tomar un volumen de muestra de, al menos, 250 mL. El peróxido de hidrógeno que pudiera quedar en algunas muestras era eliminado con catalasa (tras ajustar el pH entre 6,5 y 7,5).

3.10 Ozonación a escala planta piloto.

Puesto que, en la actualidad, la ozonación es un tratamiento terciario ampliamente aplicado en las EDAR, éste fue escogido como referencia para su comparación con los procesos solares avanzados que se estudian en esta tesis doctoral.

Descripción del equipo

El reactor de ozonación empleado en los ensayos se encuentra instalado en la PSA y consta de un generador de ozono TRAILIGAZ Labo 5 LOX, con el que es posible alcanzar una producción de ozono media de 20 g/h a una concentración de un 1% en peso, o una producción de 16 g/h de ozono a una concentración de 5%. El sistema de generación de ozono se alimenta con oxígeno a una presión de entre 0 y 10 kg/cm² (oxígeno de calidad industrial) y dispone de una corriente externa de agua de refrigeración que circula alrededor del generador a una temperatura de 15°C. El reactor consta también de un analizador de ozono (BMT 964) emplazado a la salida del sistema para discernir el momento de finalización del experimento (o a la entrada para la calibración del generador de ozono), una columna de contacto realizada en PVC de 50 L de capacidad máxima (1800 mm de altura), además de un destructor térmico de ozono, también de TRAILIGAZ (para la eliminación del ozono gaseoso que sale de la columna de reacción). Las conexiones y válvulas están realizadas en polipropileno, para flujo de agua y de PTFE, para la circulación de ozono. El ozono gas, entra en contacto con el líquido de la columna por la base de ésta, a través de un difusor poroso que proporciona una transferencia de ozono (gas-líquido) del 70%. En la figura 3.24 se muestra una imagen de esta planta piloto.



Figura 3.24 Fotografía de la planta-piloto de ozonación instalada en la PSA.

Procedimiento experimental

Como norma general, antes de comenzar un ensayo en la planta de ozonación es preciso asegurarse de que el sistema está completamente seco, para ello se hace pasar una corriente de oxígeno a 150 L/h a 0,5 bar durante 30 min. Transcurrido este tiempo se puede proceder al encendido del sistema de refrigeración (el flujo del agua de refrigeración debe de ser de 10 L/h y la temperatura de 15°C) y el destructor de ozono. A continuación se debe poner en marcha el analizador de ozono en fase gas, y, por último, el generador de ozono. Después se ajusta el caudal de gas (oxígeno) y la potencia deseada en función de la cantidad de ozono que se desea generar (valores obtenidos en la calibración del equipo, datos no mostrados). Para los experimentos desarrollados en esta tesis doctoral, éstos valores se fijaron en 100 L/h de flujo de oxígeno y una potencia de 20 W, asegurando un suministro constante de O_3 de 0,69 g/h

en la columna de contacto. Siempre es necesario esperar unos diez minutos hasta que se alcanza un valor estacionario de ozono en fase gas.

En los ensayos realizados en este reactor, se utilizó agua residual de salida de EDAR en las mismas condiciones recibidas, sin ajuste de pH (en un valor alrededor de 8, con lo cual no se eliminaron los carbonatos), ni adición extraordinaria de microcontaminantes. El ozonizador se llenó con 50 L de esta agua y se mantuvo en recirculación durante 10 minutos para lograr una perfecta homogenización. Una vez alcanzado un valor estacionario en el ozono generado, éste se introdujo por la base de la columna de reacción procediendo a la puesta en contacto del ozono con el agua a tratar. El analizador de ozono conectado a la corriente de salida del reactor, permitió calcular el ozono consumido haciendo un balance entre el ozono a la entrada (constante) y a la salida (valores medidos con el analizador). Además, una vez que la concentración de ozono gas a la salida comenzaba a aumentar hasta llegar a valores iguales o muy cercanos al de entrada, el experimento se daba por finalizado.

Las muestras fueron colectadas cada 3 minutos durante los primeros 15 minutos, posteriormente cada 5 minutos hasta completar la primera media hora y finalmente cada 15 minutos hasta completar el ensayo de 2 horas en total. Inmediatamente después de tomar la muestra un pequeño flujo de gas inerte (N_2) se burbujeaba dentro de la misma para arrastrar el ozono residual y así parar la reacción de forma definitiva y poder medir los parámetros de degradación con total fiabilidad.

3.11 Diseño Experimental.

El diseño experimental es una técnica estadística que permite identificar y cuantificar las causas de un efecto dentro de un estudio experimental. En un diseño experimental se manipulan deliberadamente una o más variables, vinculadas a las causas, para medir el efecto que tienen en otra variable de interés. El diseño experimental prescribe una serie de pautas relativas: qué variables hay que manipular, de qué manera, cuántas veces hay que repetir el experimento y en qué orden para poder establecer con un grado de confianza predefinido la necesidad de una presunta relación de causa-efecto, especialmente si se busca una respuesta optimizada del sistema.

Previo a la realización de un diseño experimental es preciso seguir ciertos pasos. En primer lugar es imprescindible estudiar el problema o proceso a resolver u optimizar según proceda y, a continuación, se deben estudiar y elegir las variables de operación o factores independientes entre sí, así como los rangos en los que se quieren variar para estudiar el efecto sobre el proceso. Seguidamente se selecciona el factor respuesta a optimizar que debe representar de una forma general la mejora o detrimento de la eficiencia del proceso estudiado.

La elección del diseño experimental implica el número de ensayos a realizar, el número de réplicas, y la decisión de si son necesarias diferentes estrategias de diseño: por bloques, restricciones de nivel, etc. El diseño experimental seleccionado proporciona una matriz experimental con el número y orden de experimentos a realizar. Es muy importante que este orden sea totalmente aleatorio con la finalidad de no añadir ningún tipo de efecto temporal o acondicionamiento del sistema a estudiar. Los ensayos deben realizarse siempre en igualdad de condiciones, misma matriz, mismo equipo, mismos sensores, etc. De cada ensayo se obtiene un valor del factor respuesta seleccionado. Para determinar la bondad del diseño, así como la influencia de los distintos factores es necesario realizar un análisis estadístico de la varianza (ANOVA, por su denominación en inglés). Finalmente es posible graficar las respuestas del diseño, encontrar un óptimo del factor respuesta y llegar a los resultados que a priori se plantearon como objetivo.

En el transcurso de esta tesis doctoral se llevaron a cabo dos diseños experimentales, uno para cada uno de los PAO solares propuestos como posibles tratamientos terciarios de efluentes de EDAR. A continuación se comenta, con más detalle, la metodología seguida para cada uno de ellos.

3.11.1 Metodología de Superficie Respuesta (RSM).

La combinación del diseño experimental y la formulación de un modelo matemático para producir una descripción cuantitativa de la respuesta a través de toda una región experimental en un sistema con “n” variables de entrada continua, es lo que se denomina Metodología de Superficie de Respuesta (RSM por su nomenclatura inglesa). Esta denominación se debe a que la respuesta del sistema puede ser descrita por una superficie continua en el espacio factorial “n” dimensional. Motivaciones típicas para

este estudio son: la necesidad de optimización de un proceso o el intento de comprensión de los mecanismos subyacentes en el sistema.

En el caso más general, de antemano no son conocidos los mecanismos que gobiernan un sistema, ni se dispone de un conjunto de ecuaciones matemáticas que ajusten las correlaciones entre los factores de entrada y la respuesta del sistema. Entonces, los polinomios proporcionan un enfoque versátil para el modelado de la respuesta del sistema. Dependiendo de la complejidad del mismo y de la precisión deseada del modelo, se emplean normalmente polinomios de primer o de segundo orden, incluyendo términos de productos cruzados, como se observa en las ecuaciones. (3.11) y (3.12) (*Montgomery 5th Ed*).

$$y = \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n c_{ij} x_i x_j \quad (3.11)$$

$$y = \sum_{i=1}^n a_i x_i^2 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n c_{ij} x_i x_j \quad (3.11)$$

Donde $x_1 \dots x_n$ representan las variables de entrada y a_i , b_i , c_{ij} los diferentes coeficientes que deben calcularse a través del modelo.

La aplicación de polinomios presenta algunos aspectos útiles. En primer lugar, los términos de productos cruzados son una medida directa del grado de interacción de dos factores. Segundo, no es necesario tener en cuenta todos los coeficientes de las ecuaciones polinómicas generales en el modelo final.

Hoy en día son muchos los programas informáticos que hacen uso de herramientas estadísticas para facilitar el ajuste de estos modelos asociados normalmente a los resultados de un diseño experimental. En esta tesis doctoral se ha utilizado el programa *Statgraphics* para el estudio del diseño experimental.

3.11.2 Diseño central compuesto (CCD).

El diseño más común es un diseño factorial completo a dos niveles también llamado diseño central compuesto. En este diseño cada variable de entrada es modificada en dos

niveles, que representan los valores mínimos y máximos de la región de interés, es decir del rango seleccionado para cada una. Un sistema con “n” variables producirá 2^n experimentos combinando las variaciones de cada una y manteniendo las demás constantes. El caso de tres variables ($n=3$) es conocido como experimentos de cubo porque representan un cubo en el espacio variable de tres dimensiones figura 3.25. Para una mejor cobertura de la región experimental y para generar datos experimentales adicionales para la construcción del modelo posterior, se añaden los llamados puntos estrella. En estos experimentos de puntos estrella dos de las variables sitúan su valor experimental en la media entre el mínimo y el máximo de su rango correspondiente. La variable restante se varía entre dos niveles $\pm \alpha$, donde $1 \leq \alpha \leq \sqrt{n}$. El caso de un diseño de tres variables con $\alpha=1$ se llama diseño centrado en las caras y cuando $\alpha= \sqrt{n}$ se denomina diseño esférico (figura 3.25).

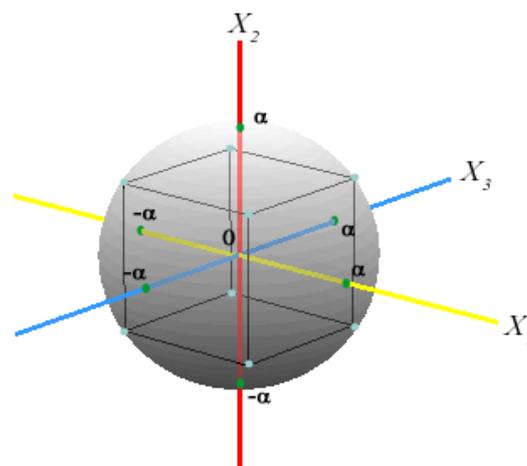


Figura 3.25 Esquema espacial de un diseño central compuesto esférico.

La rotabilidad es una propiedad de los sistemas esféricos. Esta cualidad es importante para los modelos de segundo orden con el fin de obtener buenas predicciones en el espacio de la región de interés. Un resultado se considera como “bueno” cuando el modelo presenta una varianza razonablemente consistente y estable para los valores predichos en todos los puntos de interés. Esto supone la base para obtener una superficie de respuesta, que proporcione las condiciones óptimas de las variables de entrada para alcanzar el factor respuesta deseado. Éste solo tienen sentido si el diseño proporciona la misma precisión para la estimación del factor respuesta en todas las direcciones del espacio considerado (formado por las variables de diseño). Por esta razón, el diseño

CCD esférico es el más utilizado cuando la finalidad del diseño es la optimización del proceso a través de un RSM.

Procedimiento

El diseño experimental CCD esférico fue seleccionado para llevar a cabo la optimización y estudio del proceso de fotocátalisis heterogénea solar con bajas concentraciones de TiO_2 y aporte de H_2O_2 como tratamiento terciario de efluentes de EDAR para la eliminación de microcontaminantes. Éste consistió en 2^n ensayos factoriales (situados de forma gráfica en los vértices del cubo de la figura 3.25), más $2 \times n$ experimentos axiales, considerados los puntos estrella (situados en la superficie de la esfera de radio $\alpha = \sqrt{n}$) y los experimentos con las variables correspondientes al punto central. Los puntos centrales se repiten de 2 a 5 veces para mejorar la estabilidad del modelo. Las tres variables de diseño seleccionadas fueron, la concentración de catalizador TiO_2 (rango de estudio: 15-50 mg/L), la concentración inicial de H_2O_2 (rango de estudio: 32-100mg/L) y por último, la intensidad de radiación (rango de estudio: 27-55W/m²). En la tabla 3.7 se muestran los 17 experimentos que conformaron la matriz del diseño experimental. El programa estadístico *Stargraphics* se usó para obtener la matriz de ensayos, así como para el posterior estudio de los resultados y graficado de las superficies respuesta.

El factor respuesta seleccionado para este diseño fue la velocidad inicial (r_0 , $\mu\text{g/L}\cdot\text{min}$) de eliminación de la suma total de los microcontaminantes añadidos a la matriz de aguas reales de salida de EDAR. La optimización del proceso consistió en encontrar los valores de los parámetros de entrada óptimos que permitieran maximizar este factor respuesta.

Tabla 3.7. Matriz del diseño experimental del proceso de fotocátalisis heterogénea solar con bajas concentraciones de TiO₂.

Ensayo	Intensidad de radiación	TiO ₂	H ₂ O ₂
	W/m ²	mg/L	mg/L
1	27,0	15,0	32,0
2	55,0	15,0	100,0
3	55,0	50,0	32,0
4	41,0	32,5	66,0
5	55,0	15,0	32,0
6	41,0	32,5	66,0
7	14,0	32,5	66,0
8	41,0	32,5	8,8
9	41,0	3,1	66,0
10	41,0	32,5	66,0
11	55,0	50,0	100,0
12	27,0	50,0	100,0
13	41,0	61,9	66,0
14	27,0	15,0	100,0
15	27,0	50,0	32,0
16	64,5	32,5	66,0
17	41,0	32,5	123,2

3.11.3 Diseño experimental factorial de 3 niveles (3³).

El diseño experimental de tres niveles está descrito como un diseño factorial 3ⁿ. Es decir, por cada variable considerada se estudian tres niveles dentro de los rangos seleccionados. Estos son, en general, conocidos como los niveles bajo, medio y alto. La razón para proponer un diseño de tres niveles es modelarla posible curvatura en la función respuesta y manejar el caso de variables nominales en 3 niveles. Un tercer nivel de un factor continuo facilita la investigación de una relación cuadrática entre la respuesta y cada una de las variables y facilita la observación de la presencia o ausencia de curvatura en la función respuesta. Desafortunadamente, el diseño de tres niveles puede llegar a ser prohibitivo en términos de número de ensayos necesarios, y por tanto en términos de coste y esfuerzo.

Este tipo de diseño experimental es ortogonal aunque no rotable y requiere la realización de 27 experimentos, más las correspondientes repeticiones del punto central. Teniendo en cuenta esto, la opción considerada para esta tesis doctoral, modifica éste diseño experimental mediante la realización de ensayos con los valores

correspondientes a los puntos estrella situados en la superficie de la esfera de radio $\alpha = \sqrt{n}$ del mismo modo que en el caso descrito anteriormente (figura 3.26). De este modo todos los puntos experimentales considerados se encuentran repartidos en la superficie de dos esferas concéntricas. En definitiva, de los 27 experimentos correspondientes al modelo, $2 \times n$ (6 experimentos) se modifican a los puntos axiales y el ensayo correspondiente al punto central se repite 6 veces. El número total de experimentos a realizar es de 32. De este modo el diseño seleccionado es óptimo para aplicar un RSM a los datos obtenidos.

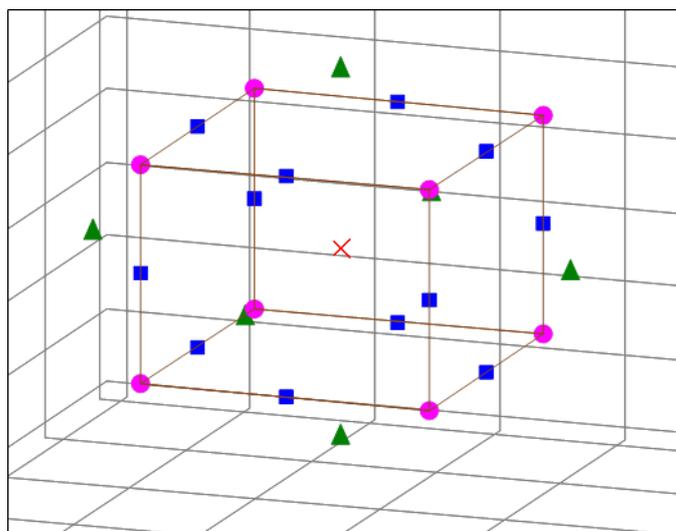


Figura 3.26 Distribución espacial de los ensayos correspondientes al diseño experimental 3^3 modificado con puntos estrella.

Procedimiento

El diseño experimental factorial de tres niveles modificado se ha empleado en esta tesis doctoral para la optimización y estudio del proceso de foto-Fenton solar como tratamiento terciario de efluentes de EDAR para la eliminación de microcontaminantes. Las tres variables de diseño consideradas fueron la concentración de catalizador (Fe^{2+} en el rango de estudio: 5-12 mg/L), la concentración inicial de H_2O_2 (rango de estudio: 40-100 mg/L), y la temperatura del proceso (rango de estudio: 20-40°C).

De igual modo que en el diseño anterior el programa estadístico *Statgraphics* se utilizó para obtener la matriz de diseño (tabla 3.8) y analizar los datos obtenidos, además de graficar las superficies de respuesta correspondientes al modelo.

El factor respuesta seleccionado fue la energía acumulada (Q_{UV}) necesaria para eliminar más del 95% de la suma total de los microcontaminantes añadidos a la matriz de agua real. Para optimizar esta respuesta fue necesario minimizar este parámetro, es decir, minimizar la energía acumulada necesaria, ya que ésta, debe estar íntimamente relacionada con el área de CPC que sería necesaria para este tipo de procesos pensando en un posible futuro escalado.

Tabla 3.8. Matriz del diseño experimental para el tratamiento terciario mediante foto-Fenton solar.

Ensayos	Fe^{2+}	H_2O_2	T
	mg L^{-1}	mg L^{-1}	$^{\circ}\text{C}$
1	8,5	70,0	30,0
2	8,5	70,0	13,1
3	12,0	100,0	40,0
4	5,0	40,0	40,0
5	12,0	100,0	20,0
6	8,5	19,5	30,0
7	8,5	120,4	30,0
8	5,0	100,0	40,0
9	8,5	70,0	30,0
10	5,0	100,0	20,0
11	12,0	40,0	20,0
12	5,0	40,0	20,0
13	8,5	70,0	46,8
14	2,6	70,0	30,0
15	12,0	40,0	40,0
16	8,5	70,0	30,0
17	14,3	70,0	30,0
18	12,0	40,0	30,0
19	8,5	40,0	40,0
20	8,5	70,0	30,0
21	5,0	70,0	40,0
22	8,5	70,0	30,0
23	8,5	100,0	20,0
24	8,5	70,0	30,0
25	8,5	40,0	20,0
26	12,0	70,0	40,0
27	12,0	70,0	20,0
28	5,0	40,0	30,0
29	5,0	70,0	20,0
30	5,0	100,0	30,0
31	12,0	100,0	30,0
32	8,5	100,0	40,0

4 Depuración biológica de aguas residuales municipales conteniendo microcontaminantes

4.1 Caracterización de las aguas residuales municipales objeto de estudio.

El mayor problema de las EDAR convencionales es que, en su mayoría, no están diseñadas para combatir la presencia de microcontaminantes en el agua residual. En sus comienzos las depuradoras municipales de aguas residuales tenían la finalidad de eliminar de forma sencilla y barata la carga orgánica biodegradable, el nitrógeno total y los fosfatos presentes en dichas aguas. Sin embargo, en la actualidad, la continua presencia de microcontaminantes y sustancias persistentes en el agua residual, precisa tratamientos específicos más modernos y avanzados para su completa eliminación.

La mayoría de los estudios publicados en la actualidad se han centrado en la medida de los contaminantes en el agua residual a la entrada y a la salida de las EDAR para el cálculo del porcentaje de eliminación de microcontaminantes de forma general (*Martinez-Bueno et al. 2012*). Aunque es muy común observar una reducción significativa de la concentración de los microcontaminantes durante el tratamiento en una EDAR, este hecho se debe principalmente a interacciones físicas por adsorción sobre la biomasa que constituye los fangos activos del tratamiento biológico. Por esta razón es importante investigar la distribución y comportamiento de los microcontaminantes a lo largo de las diferentes etapas de una EDAR.

Las características generales de las muestras de agua colectadas en diferentes puntos de una EDAR municipal están recogidas en la tabla 3.1 del apartado 3.1 del capítulo 3.

4.1.1 Estudio de la biodegradabilidad y fraccionamiento de la DQO.

En este apartado se presenta una rigurosa caracterización de las diferentes fracciones de la DQO que se pueden encontrar en varias etapas a lo largo de un tratamiento convencional en una EDAR tipo. Esta detallada caracterización resulta imprescindible cuando se pretende evaluar la aplicación de un nuevo sistema biológico avanzado frente al convencional basado en fangos activos en suspensión para el tratamiento de aguas residuales municipales, tal y como se propone en esta tesis doctoral.

De acuerdo con la metodología descrita en el apartado 3.7.2.2 del capítulo 3, se realizaron los correspondientes ensayos de respirometría a las muestras tomadas a la entrada del tratamiento primario y a la salida de éste, el cual se corresponde con la entrada del tratamiento biológico en sí.

La figura 4.1 muestra los respirogramas obtenidos para las muestras de entrada al tratamiento primario, y de entrada al tratamiento secundario, filtradas y sin filtrar. Como se esperaba, el consumo de oxígeno para la degradación biológica del agua de entrada al tratamiento primario es aproximadamente el doble que para el agua de entrada al tratamiento secundario, y ésta es a su vez mayor que la misma muestra filtrada. Este hecho confirma que una parte importante de la DQO se elimina a través de los procesos de floculación y decantación del tratamiento primario. Además es evidente que existe una fracción de DQO particulada en el agua de entrada al tratamiento biológico. A partir de la integral bajo la curva obtenida en cada respirograma (equivalente al oxígeno consumido) es posible calcular la fracción biodegradable de cada muestra.

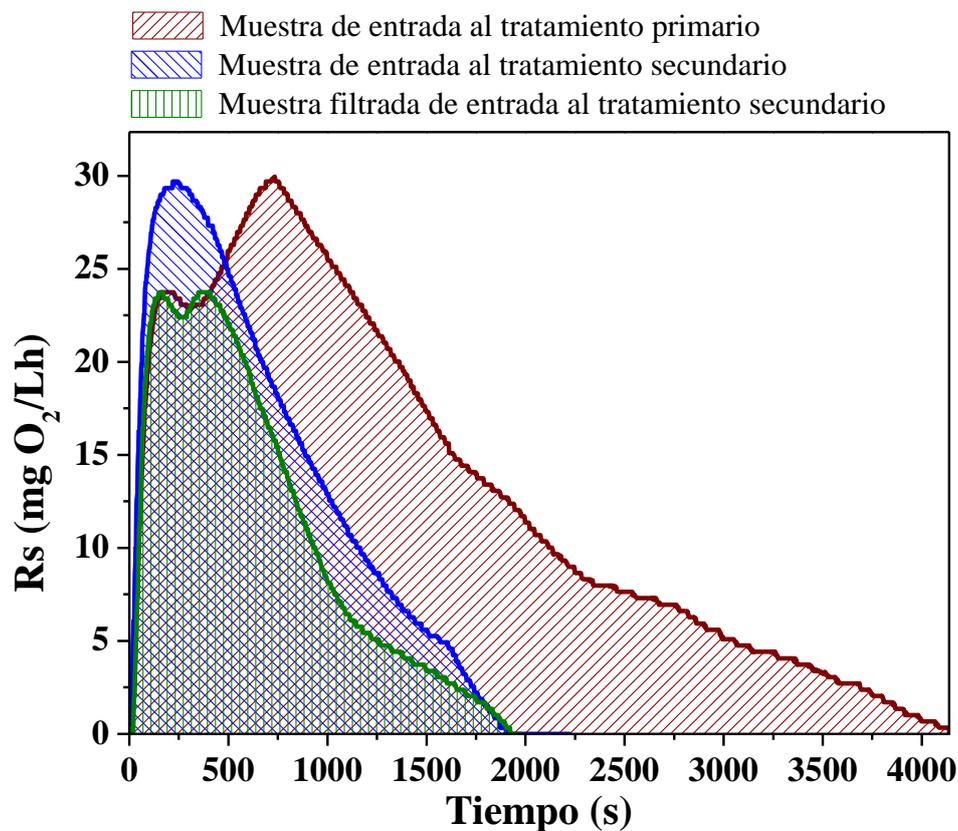


Figura 4.1 Respirogramas correspondientes a los análisis de las muestras colectadas de la entrada a los tratamientos primario y secundario de la EDAR.

En la figura 4.2 se pueden ver de forma esquemática los resultados obtenidos para el fraccionamiento de la DQO del agua residual procedente de diferentes puntos de la EDAR. En primer lugar, la muestra de entrada al tratamiento primario (Tto 1°) tiene una DQO total de 316 mg/L. Según los resultados de respirometría, aproximadamente un 90% es biodegradable (280 mg/L). Pero esta agua residual se somete a un proceso físico-químico de floculación/coagulación y decantación en el tratamiento primario (donde la DQO inicial se reduce alrededor de un 40%) antes de entrar al tratamiento secundario en reactor biológico. La DQO total medida en el agua de entrada al tratamiento secundario biológico (Tto 2°) es de 176 mg/L.

Esta muestra, tomada de la entrada al tratamiento secundario, también fue sometida a un análisis de biodegradabilidad por respirometría. Como resultado se obtuvo una DQOb de 144 mg/L, lo que equivale a un 80% de la DQO de la muestra analizada. Evidentemente el agua es fácilmente biodegradable (*Ballesteros et al. 2010*). Un segundo análisis por respirometría se realizó con el agua de entrada al tratamiento secundario, pero en esta ocasión la muestra fue previamente filtrada. Con el resultado de este segundo análisis se puede diferenciar, dentro de la DQOb, entre la fracción rápidamente biodegradable DQOrb (112 mg/L) y la parte lentamente biodegradable (DQOl_b = 32 mg/L). Esta última fracción normalmente se asocia a la parte de la carga orgánica que es biodegradable pero particulada y no puede atravesar la pared celular, por tanto, necesita llegar a disolverse en la matriz acuosa y sufrir hidrólisis extracelular antes de ser absorbida. En general, esta etapa de hidrólisis limita la velocidad de degradación de esta fracción de la DQO.

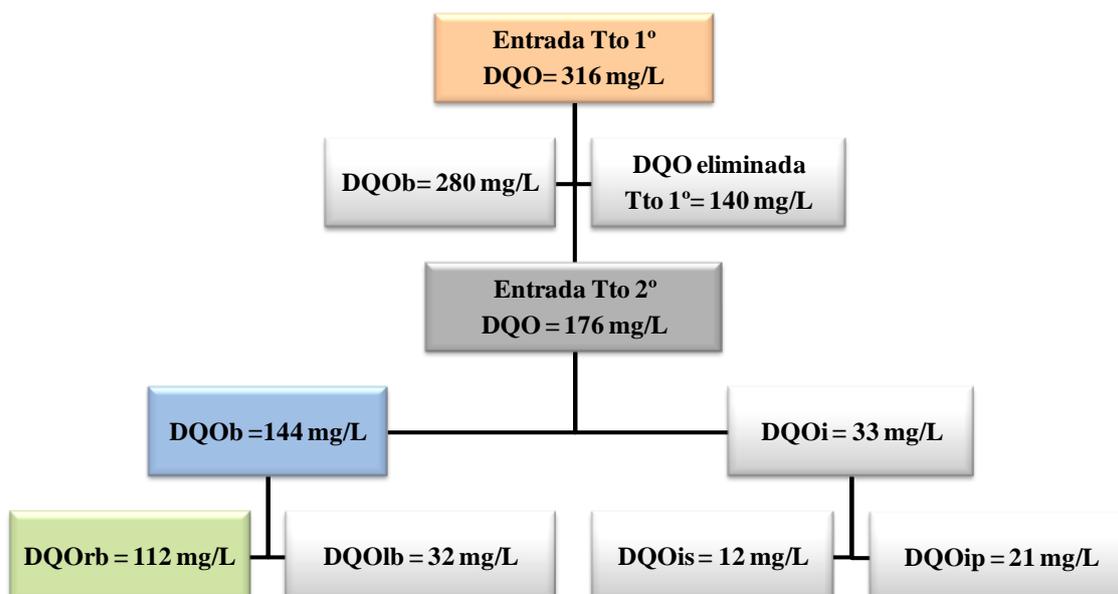


Figura 4.2 Esquema de los resultados del fraccionamiento de la DQO de muestras tomadas a la entrada de los tratamientos primario y secundario de la EDAR.

Por otro lado, la fracción de DQO inerte correspondería a un 20% de la DQO de la muestra de entrada al tratamiento secundario (33 mg/L, ver figura 4.2). En teoría, se considera que la fracción inerte soluble (12 mg/L) es la que aparece en el efluente del tratamiento biológico, ya que atraviesa el sistema sin verse afectada y sin influir sobre el comportamiento del sistema. Sin embargo, esta fracción inerte, disuelta en el agua, unida a la fracción inerte particulada (21 mg/L), puede ser adsorbida y/o retenida en los flóculos de biomasa, llegando a acumularse en el sistema.

En consecuencia, esta fracción adsorbida puede desorberse en el momento en que el sistema biológico alcance un estado de sobresaturación y, por tanto, detectarse en el efluente. Por el contrario, también es posible que los contaminantes retenidos sean retirados del sistema a través de la purga de fangos activos en un tratamiento biológico convencional. Este comportamiento se asocia normalmente a los microcontaminantes presentes en el agua residual (Hyland *et al.* 2012).

La tabla 4.1 presenta los resultados del análisis de microcontaminantes detectados y cuantificados en las muestras de agua residual tomadas en diversos puntos de la EDAR, así como la muestra final del sobrenadante del ensayo de respirometría con el agua de

entrada al Tto 2°. Como se puede apreciar en la tabla, existen contaminantes a concentraciones mayores de 1 µg/L en la entrada del Tto 1°, como son propranolol, nicotina, cafeína o incluso atrazina, que, por otro lado, presentan menor concentración a la entrada del Tto 2° (reactor biológico).

Sin embargo, también puede observarse el comportamiento contrario para otros contaminantes que se encuentran en mayor concentración a la entrada del Tto 2°, como por ejemplo, ofloxacino, codeína o el metabolito 4-AA. Obviamente no se puede establecer un balance de materia en términos cuantitativos, para lo cual sería necesario un seguimiento exhaustivo de la entrada y salida del Tto 1° durante el tiempo suficiente para establecer las tendencias de los contaminantes observados. Sin embargo, los resultados obtenidos permiten afirmar, de forma cualitativa, que parte de los microcontaminantes son retenidos en los lodos generados tras el Tto 1° físico-químico y pasarán a formar parte de la línea de tratamiento de los residuos sólidos de la EDAR.

Tabla 4.1 Concentración de los microcontaminantes en diferentes etapas del proceso convencional de la EDAR municipal.

	Entrada Tto 1°	Entrada Tto2°	Final Respirometría	Licor Mezcla EDAR
Microcontaminantes (ng/L)				
4-AA	565	1104	45	150
4-AAA	643	672	133	-
4-FAA	661	583	382	1440
4-MAA	688	570	66	-
Acetaminofen	1089	794	-	-
Antipyrina	-	-	629	964
Atenolol	892	559	208	20
Atrazina	1054	811	5	5
Azitromicin	705	377	118	60
Benzafibrate	-	67	70	50
Bisfenol A	355	452	949	337
Cafeina	1235	740	237	0
Carbamazepina	945	707	70	71
Clorfenvinfos	546	1168	-	-
CiprOfloxacino	826	852	1078	1500
Citalopram HBr	1572	820	104	90
Claritromicin	472	682	45	-
AcidoClobfibrico	0	7	8	-
Codeina	568	1104	100	80
Cotinina	1263	650	50	30
Diazepan	489	928	15	5
Diclofenaco	456	350	483	320
Diuron	-	-	32	30
Erythromicina	-	-	80	45
AcidoFenofibrico	1075	995	63	20
Furosemida	330	263	722	330
Gemfibrozil	1462	1128	311	360
Hidroclorotiazida	441	737	179	85
Indometacina	738	1091	24	10
Ketoprofen	747	628	647	400
Lincomycin	948	185	98	44
AcidoMefenamico	547	788	21	31
Mepivacaine	530	641	26	10
Metronidazol	1124	797	54	19
Nadolol	1530	489	17	-
Naproxeno	637	709	732	-
Nicotina	1701	750	203	50
Norfloxacin	515	375	77	80
Ofloxacino	578	1008	1399	2340
Paraxantina	584	772		
Pravastatin	49	89	27	10
Propanolol	1262	967	22	10
Ranitidine	424	871	72	20
AcidoSalicilico	416	170	100	100
Sulfadiazina	159	730	30	20
Sulfametoxazol	710	760	130	100
Sulfapyridina	635	383	27	21
Trimetoprim	766	652	237	123
Velafaxim	590	694	252	120

La última columna de la tabla 4.1 muestra la concentración de los contaminantes detectados en el licor mezcla (formado por fangos activos y agua residual) de la EDAR, recogido para realizar los ensayos de respirometría. Es evidente que la concentración de estos contaminantes presentes en el licor mezcla influye en la concentración final de microcontaminantes que se observa en el efluente del tratamiento biológico. Este es el caso del antibiótico ofloxacino, que aparece a una concentración mayor (≈ 1400 ng/L) al finalizar el ensayo de respirometría que la concentración inicial detectada en el agua residual municipal (≈ 1000 ng/L), debido a que aparecen 2 $\mu\text{g/L}$ en el licor mezcla del proceso biológico. Este mismo efecto se puede observar con los compuestos antipirina y ciprofloxacina, con concentraciones en el licor mezcla de alrededor de 1 y $1,5$ $\mu\text{g/L}$, respectivamente.

En consecuencia, los resultados obtenidos ponen claramente de manifiesto la elevada importancia de estudiar el proceso de adsorción que siguen los microcontaminantes a lo largo de su tratamiento en una EDAR, ya que no sólo no se degradan por completo, sino que pueden quedar retenidos en los residuos sólidos, como en los flóculos que forman la biomasa activa del tratamiento biológico; afectando a las características de los efluentes biotratados.

4.2 Tratamiento biológico avanzado de aguas residuales municipales enriquecidas con microcontaminantes en reactor de lecho fijo (RLF).

Una vez llevada a cabo la caracterización exhaustiva del agua residual municipal procedente de las diferentes etapas que conforman la EDAR, resulta evidente la necesidad de evaluar el comportamiento de los microcontaminantes presentes en dichas aguas. Además, en este sentido y según lo demostrado en esta tesis doctoral, es importante destacar que la composición de los fangos activos que forman el licor mezcla, afecta de forma significativa a la composición de los efluentes del sistema biológico.

Teniendo en cuenta las carencias de depuración encontradas durante el seguimiento de la concentración de microcontaminantes a lo largo de un proceso tradicional basado en reactores tanque agitado (desarrollado en la mayoría de las EDAR municipales), se plantea estudiar la aplicación de un reactor biológico de lecho fijo para el tratamiento avanzado de dichas aguas. Para ello se pretende focalizar el estudio de viabilidad de dicho sistema en la reducción del contenido aleatorio de microcontaminantes que suele encontrarse durante las diferentes fases del proceso, así como en lograr una mayor estabilidad a la salida del tratamiento.

Un sistema biológico de lecho fijo presenta varias ventajas con respecto a un proceso biológico convencional normalmente implantado en la mayoría de las EDAR. Entre las mismas se encuentra: una reducción significativa del volumen total, su elevada robustez frente a cambios en las condiciones de operación así como en las características del agua de entrada, todo esto gracias al crecimiento de la biomasa activa adherida a la elevada área superficial de los soportes haciendo, a la vez, innecesaria una etapa de decantación y purga de los fangos. Esto se traduce en la formación de biopelículas de diferentes poblaciones microbianas sobre aquellas que van muriendo adsorbidas en los soportes logrando así que no se generen residuos sólidos de fangos que requieran una línea de tratamiento adicional. Finalmente es importante destacar la sencillez en las labores de operación y mantenimiento del reactor de lecho fijo (*Zapata et al. 2010 b; Oller et al. 2007*).

Por otro lado, es necesario también tener en cuenta el hecho de que la biopelícula formada sobre los soportes de un sistema de lecho fijo posee una elevada capacidad de adsorción de compuestos orgánicos. En consecuencia, resulta interesante estudiar cómo se comportan los contaminantes presentes en el agua residual municipal durante la operación del RLF: si son adsorbidos sobre la biopelícula, degradados o si simplemente atraviesan el sistema sin verse afectados, y cuál es su punto de saturación en el lecho dependiendo de la mezcla presente en cada agua residual.

Con objeto de estudiar la viabilidad del RLF para el tratamiento de aguas residuales municipales conteniendo microcontaminantes, se llevó a cabo la puesta en marcha del sistema y la posterior operación en modo discontinuo y continuo mediante el seguimiento de cuatro fármacos añadidos al agua residual de partida. Por tanto, además de realizar el seguimiento de la degradación de la carga orgánica, así como la eliminación de amonio mediante el proceso de nitrificación, se observó el comportamiento de la mezcla de cuatro fármacos tipo: carbamacepina, flumequina, Ofloxacino y sulfametoxazol añadidos, cada uno de ellos, hasta una concentración de 100 µg/L al agua residual colectada de la entrada al tratamiento biológico de una EDAR.

El enriquecimiento de agua residual municipal de origen con esta mezcla de contaminantes tiene la finalidad de asegurar una concentración inicial constante y conocida (y relativamente más elevada que la normalmente presente en las aguas residuales), y de este modo poder observar los procesos de degradación y/o adsorción sobre la biopelícula de un modo preciso y rápido gracias a la posibilidad de medir la concentración de cada compuesto mediante UPLC.

4.2.1 Operación del RLF en modo discontinuo

Siguiendo la metodología descrita en el capítulo 3 (apartado 3.8) se llevó a cabo la puesta en marcha y operación en modo discontinuo del RLF empleando aguas residuales municipales de entrada a EDAR enriquecidas con la mezcla de los cuatro fármacos tipo especificados anteriormente. En la figura 4.3 se presenta el comportamiento de este biorreactor a lo largo de 7 ciclos de experimentación en modo discontinuo (vaciado y llenado completo del reactor y tiempos de residencia medios de

70 horas) en función de la degradación del COD inicial y la eliminación de amonio mediante el proceso de nitrificación. Es fácil apreciar que, al final de cada ciclo, el COD siempre se reduce hasta un valor de alrededor de 10 mg/L, y que además la concentración de amonio inicial se transforma por completo en nitrato. La máxima capacidad de degradación de COD se estableció en torno a 8,1 mg/L·h, siendo la máxima velocidad de nitrificación de 4,2 mg/L·h.

Durante este trabajo también se midió la cantidad de aminos presente en las diferentes muestras tomadas, pero estas concentraciones no se consideraron significativas ya que en la mayoría de los casos se obtenían valores cercanos al límite de detección. Por tanto, como también se muestra en la figura 4.3, el balance de nitrógeno queda cerrado en más del 95% por la concentración de nitrato generado durante el proceso de nitrificación. Es conveniente mencionar que la concentración de nitrito en las muestras analizadas era mínima y muy cercana al límite de detección del equipo de análisis, en la gran mayoría de los casos. Por esta razón podemos suponer que el proceso de nitratación realizada por bacterias del género *Nitrobacter* debió ser más rápido que el proceso de nitrificación.

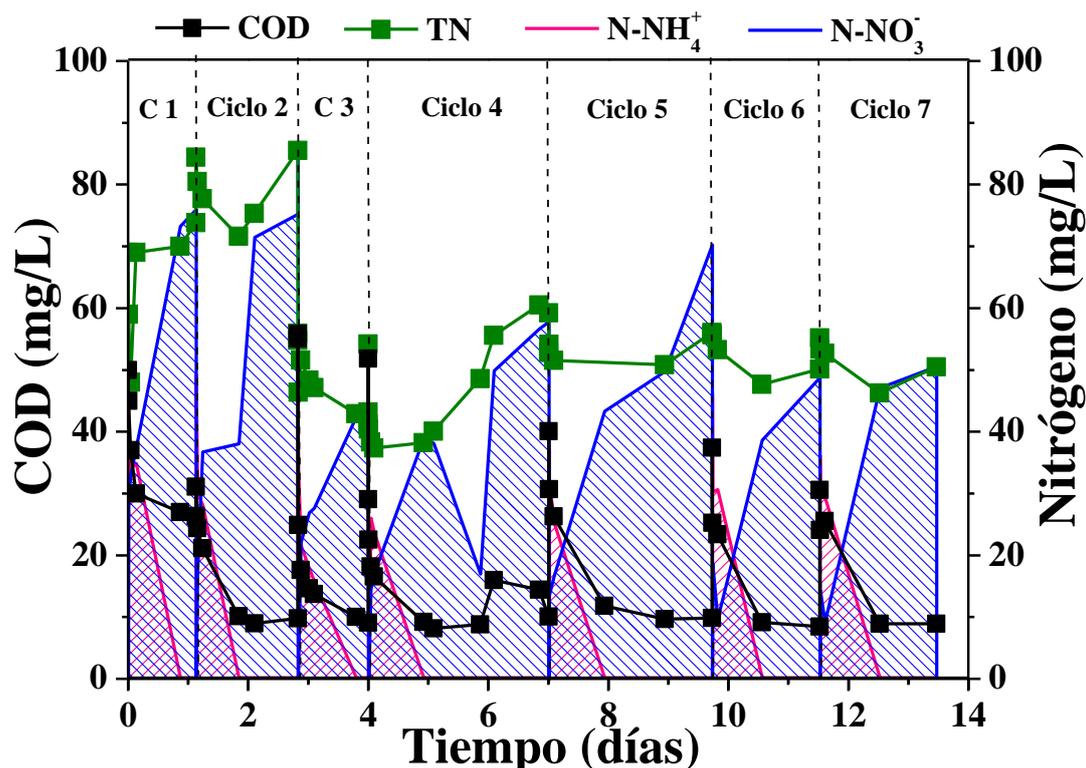


Figura 4.3 Seguimiento del COD y concentraciones de $N-NH_4^+$, $N-NO_3^-$ y nitrógeno total (NT) durante los ciclos de operación en modo discontinuo del RLF.

De acuerdo con estos resultados, es importante tener en cuenta que según la aplicación final que se le pretenda dar al agua depurada, sería necesario adaptar una etapa posterior biológica anóxica (en el propio reactor) o anaerobia (en otro reactor, posiblemente tanque agitado) para completar la eliminación de nitratos mediante el proceso de desnitrificación. Sin embargo, en el desarrollo de esta tesis doctoral, la experimentación tiene como finalidad estudiar el comportamiento de los microcontaminantes durante la depuración biológica en un RLF. Precisamente para este fin, es importante el control de la concentración inicial de los contaminantes y su monitorización durante el tratamiento.

En la figura 4.4 se muestra la evolución de los fármacos tipo añadidos al agua residual durante los ciclos de tratamiento 1, 4, 5, y 7 marcados en la figura 4.3. Como se puede observar, los primeros ciclos sirven para que la biomasa fija se adapte a las características del agua residual enriquecida con la mezcla de microcontaminantes. En este periodo no es posible diferenciar una tendencia clara en lo que respecta a la velocidad de eliminación de cada uno de ellos. En general, la concentración de los

cuatro fármacos descende en mayor o menor medida, aunque para el caso del primer ciclo, se detecta un ligero aumento al finalizar el mismo, probablemente por el hecho de que los microcontaminantes aún no han alcanzado un equilibrio de adsorción en tan poco tiempo (menos de dos días) de tratamiento. Por otro lado, en el último ciclo cada uno de los fármacos muestra una tendencia diferente a la observada con anterioridad.

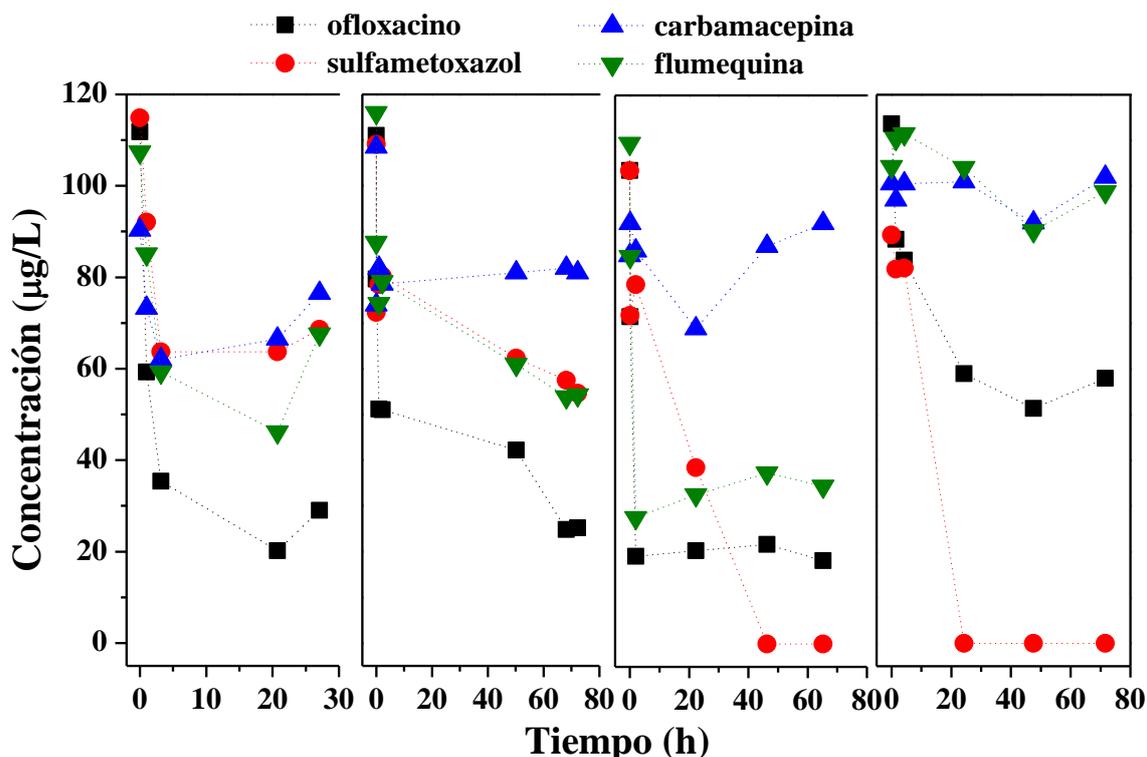


Figura 4.4 Seguimiento de los fármacos añadidos al agua durante 4 ciclos seleccionados durante la operación en modo discontinuo del RLF.

En particular, el antiepiléptico carbamacepina, no muestra una tendencia clara a lo largo del tratamiento. En el último ciclo su concentración permanece prácticamente constante. Aproximadamente un 30% de una dosis oral de carbamacepina se excreta de forma inalterada a través de la orina, terminando en un agua residual urbana. Algunos estudios ya han observado que este fármaco no se elimina de forma eficiente en las EDAR municipales. En la mayoría de los casos el porcentaje de eliminación de carbamacepina mediante un tratamiento biológico es menor al 10% (*Gao et al. 2012; Zhang et al. 2011*). Queda demostrado pues, que este antiepiléptico atraviesa el tratamiento biológico sin verse afectado y sin afectar de forma negativa al comportamiento de la

biomasa adsorbida sobre los soportes que conforman el RLF, permaneciendo disuelta en la fase acuosa.

Por otro lado los antibióticos ofloxacino y flumequina, ambos pertenecientes al grupo de las quinolonas, son parcialmente eliminados del agua residual. Algunos trabajos han publicado porcentajes de eliminación de Ofloxacino entre un 56 % (*Zorita et al. 2009*) hasta más de un 83% (*Fatta-Kassinos et al. 2010*). La adsorción de este tipo de compuestos sobre la biomasa de un proceso biológico ha sido propuesta como principal mecanismo de eliminación de las fluoroquinolonas de la fase acuosa (*Michael et al. 2013*). Además, esta familia de compuestos, quinolonas, poseen un efecto quelante que les permite formar sales con iones metálicos como pueden ser Ca (II) o Mg (II), con lo cual pueden ser insolubles en la fase acuosa y acumularse en las capas de la biopelícula adherida a los soportes del RLF (*Drug Safety 1995*). Este fenómeno es ya conocido en la comunidad científica. La biopelícula de un RLF puede actuar como amortiguador al atrapar compuestos recalcitrantes presentes en las aguas residuales, generando una ventaja frente a sistemas convencionales. De esta forma, se logra una mayor resistencia frente a grandes diferencias en las características de entrada de las aguas residuales municipales. Sin embargo estos compuestos pueden ser desorbidos tras alcanzar un equilibrio de adsorción o simplemente liberarse gradualmente cuando una parte de la biopelícula se desprende, este es el caso del ofloxacino y la flumequina en esta tesis doctoral. Así se explicaría que, en ocasiones, se observe una eliminación de aproximadamente un 80% de ofloxacino (figura 4.4) y en el siguiente ciclo se aprecie un incremento de su concentración en el agua depurada tras 2 días de tratamiento. De igual modo, el antibiótico flumequina presenta una tendencia de aumento de su concentración al final de cada ciclo de tratamiento en el RLF.

Finalmente, con respecto al comportamiento del antibiótico sulfametoxazol se observa que llega a desaparecer completamente en los últimos ciclos de tratamiento biológico. La concentración de este antibiótico en los efluentes municipales varía dependiendo de su tasa de consumo humano. Algunos autores han observado su concentración entre 5.500 y 8.000 ng/L (*Michael et al. 2013*), así como porcentajes de eliminación desde un 20% (*Termes et al. 2007*) hasta un 93% (*Watkinson et al. 2009*). Estas diferencias tan significativas encontradas para la eliminación de este antibiótico se puede asociar tanto a la conjugación de sus metabolitos (*Michael et al. 2013*), como a las diferentes

condiciones de operación del proceso biológico en sí: tiempo de residencia, etapa anaerobia, edad del fango, etcétera. Para el caso del RLF estudiado en esta tesis doctoral, el antibiótico sulfametoxazol desaparece del efluente del sistema en los últimos ciclos de operación en modo discontinuo, por lo que es totalmente degradado biológicamente.

Con el fin de observar el fenómeno de adsorción de los fármacos sobre la biomasa fijada en los soportes del RLF y confirmar la degradación de los contaminantes, se extrajeron algunas muestras representativas de soportes con biomasa adherida ($0,1 \text{ dm}^3$) una vez finalizada la experimentación en modo discontinuo. Para los casos de ofloxacino y flumequina se confirma claramente su adsorción sobre la biopelícula, ya que ambos compuestos fueron detectados y cuantificados por UPLC en las muestras a una concentración muy próxima a $300 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ de soportes. Mientras que en los casos de carbamacepina y sulfametoxazol las concentraciones detectadas en las muestras de soportes extraídos del RLF eran insignificantes y por debajo del límite de detección del método analítico. Este hecho confirma que el antibiótico sulfametoxazol se degrada prácticamente por completo en el RLF, y que la carbamacepina prácticamente atraviesa por completo el reactor sin afectar a la viabilidad de las biopelículas.

4.2.2 Operación del RLF en modo continuo

Una vez que el sistema de biomasa fija ha sido operado en modo discontinuo y se ha encontrado su capacidad máxima de tratamiento para dichas condiciones de operación, se procede a evaluar su viabilidad en modo continuo, desde el punto de vista de depuración de la carga orgánica, del comportamiento de los fármacos tipo adicionados al agua residual municipal y de la eficiencia en el proceso de nitrificación. Para este fin, el agua residual fue periódicamente enriquecida con la mezcla de los 4 fármacos seleccionados para estos ensayos: $100 \mu\text{g}/\text{L}$ de sulfametoxazol, carbamacepina, flumequina y ofloxacino. Esta agua de partida fue transferida desde el tanque de alimentación (figura 3.15 del capítulo 3, apartado 3.8) hacia el de recirculación (caudal de recirculación entre 2,5 y 3 L/min) mediante una bomba peristáltica de doble cabezal que permitía, a su vez, extraer el mismo caudal de agua tratada a la salida del módulo de RLF.

En la figura 4.5 se muestran los resultados obtenidos del análisis del efluente del tratamiento biológico en el RLF operado en modo continuo. Se pueden observar los valores de COD y las concentraciones de las especies nitrogenadas medidas en el agua depurada y a diferentes caudales de alimentación continua. Inicialmente se seleccionó, teniendo en cuenta los datos obtenidos de la experimentación en modo discontinuo, un caudal de alimentación conservativo de alrededor de 1,2 L/h, y se fue incrementando gradualmente (una vez sustituido al menos dos veces el volumen total del sistema biológico) hasta alcanzar un punto límite de unos 2,2 L/h, para el cual la concentración de sulfametoxazol comenzó a aumentar de forma continua en el efluente depurado (figura 4.6). En consecuencia el caudal de alimentación máximo que pudo ser tratado para el volumen considerado de lecho fijo es de 2 L/h, lo que corresponde a una velocidad de dilución de $0,06 \text{ h}^{-1}$.

Por otro lado, resulta evidente que la capacidad de tratamiento de este sistema se vio limitada por la elevada concentración de los fármacos añadidos, hasta $400 \mu\text{g/L}$ en total, ya que los procesos de degradación del COD y de nitrificación no se vieron afectados por el aumento del caudal de alimentación. Los valores de COD y NH_4^+ iniciales en el agua residual se encontraban entre $30\text{-}90 \text{ mg/L}$ y $40\text{-}80 \text{ mg/L}$, respectivamente, y como se aprecia en la figura 4.5 la concentración de COD en el efluente depurado fue siempre de unos 10 mg/L y prácticamente todo el amonio desapareció transformándose en nitrato. En este caso se logró también cerrar el balance de nitrógeno en más de un 90%.

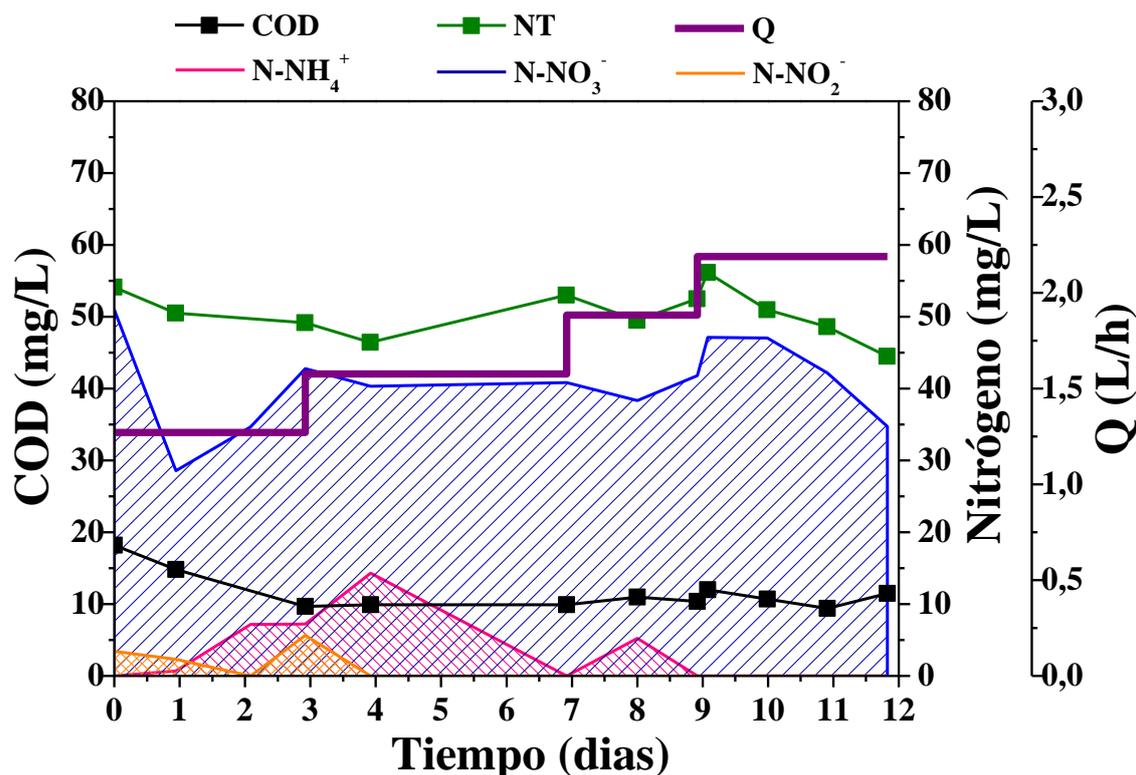


Figura 4.5 Seguimiento de la concentración del COD, NT, N-NH_4^+ , N-NO_2^- y N-NO_3^- a la salida del RLF y a diferentes caudales de alimentación (Q).

Con respecto al comportamiento observado en la concentración de los cuatro microcontaminantes adicionados al agua residual de entrada, se pueden observar diferentes tendencias al igual que ocurrió durante la experimentación en modo discontinuo (figura 4.6). En general se repite la tendencia observada anteriormente para cada fármaco, el compuesto que aparece a mayor concentración en el efluente depurado es el antiepiléptico carbamacepina, ya que no se degrada ni es retenido en la biopelícula del RLF. Las concentraciones de flumequina y ofloxacino presentan altibajos correspondientes a los procesos de adsorción y desorción sobre la biomasa fijada en los soportes. Finalmente, como ya se ha comentado, el antibiótico sulfametoxazol se fue degradando biológicamente hasta el momento en el cual se produjo la sobrealimentación del sistema (caudal de entrada superior a 2 L/h).

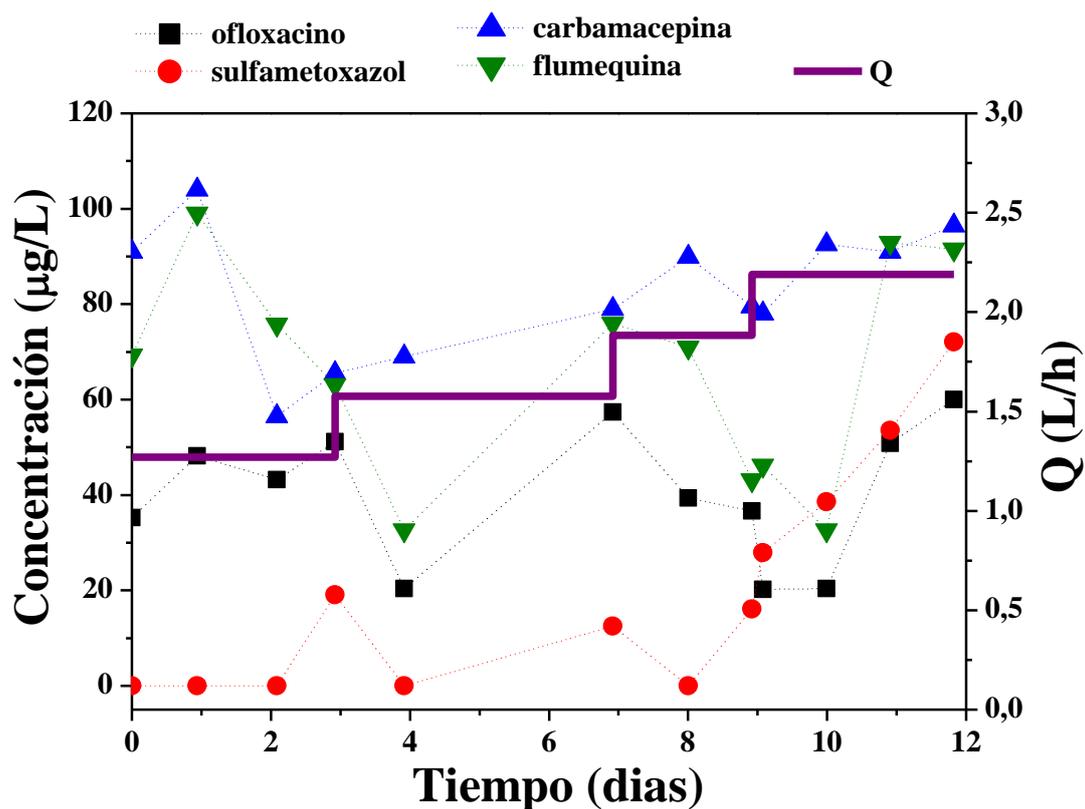


Figura 4.6 Seguimiento de la concentración de los fármacos añadidos al agua residual municipal, a la salida del RLF y a diferentes caudales de alimentación.

Para el caso de operación del RLF en modo continuo, la adsorción de los contaminantes sobre la biomasa adherida a los soportes se comprobó mediante la extracción de los mismos tras un fin de semana (2 días) de funcionamiento en estado estacionario a un caudal máximo de alimentación de 2 L/h. Los resultados obtenidos en este caso fueron similares a los observados anteriormente para la operación en modo discontinuo.

Finalmente, se procedió al lavado del RLF mediante la depuración del agua residual municipal sin enriquecer procedente de la EDAR. De esta forma, y tras varios días de operación en continuo (al máximo caudal encontrado para el tratamiento del agua enriquecida), los fármacos retenidos sobre las biopelículas se fueron desorbiendo dejando limpio el sistema con respecto a las cantidades de microcontaminantes extra adicionadas durante la experimentación.

En la tabla 4.2 se muestran los resultados obtenidos tras 16 días de tratamiento de agua residual sin enriquecer. Los antibióticos ofloxacino y flumequina, son desorbidos de la

biopelícula y continúan apareciendo en los efluentes del RLF después de este periodo de limpieza. Este hecho vuelve a confirmar que estos dos fármacos son retenidos y no degradados en el sistema biológico de lecho fijo. Además, el hecho de que la carbamacepina no haya sido detectada a partir del tercer día de lavado, demuestra de nuevo que, prácticamente en su totalidad, salió en el efluente obtenido durante la operación en continuo, sin sufrir alteración alguna.

Tabla 4.2. Seguimiento de la desorción de los fármacos retenidos en el sistema biológico RLF tras 16 días de tratamiento de agua residual municipal.

Tiempo lavado (días)	Ofloxacino	Sulfametoxazol	Carbamacepina	Flumequina
	µg/L			
0	0	0	0	0
3	18	0	12	25
5	5	--	--	7
8	9	--	--	12
9	12	--	--	11
16	14	--	--	5

Es importante destacar el hecho de que tras haber tratado un agua altamente contaminada con fármacos, cuando la concentración de éstos disminuye drásticamente a la entrada del sistema, el equilibrio de adsorción sobre la biopelícula se desestabiliza, liberando lentamente los compuestos retenidos. Este hecho provoca su aparición en el efluente depurado. Estos resultados confirman una vez más que la composición de la biomasa presente en el reactor biológico afecta de forma significativa a la composición del efluente biotratado, al igual que se observó al inicio de este capítulo, para los sistemas convencionales comúnmente establecidos en las EDAR.

5 Estudio y optimización de tecnologías avanzadas para el tratamiento terciario de efluentes de EDAR

5.1 Fotocatálisis solar heterogénea mediante TiO₂.

La optimización de los procesos de fotocatálisis solar heterogénea mediante TiO₂ para su aplicación al tratamiento de aguas con elevada carga orgánica ha sido previamente desarrollada (*Malato et al. 2009*), obteniendo una concentración óptima de catalizador en un rango de varias centenas de mg/L para los diámetros de fotorreactor actualmente ensayados y disponibles en el mercado, de alrededor de 30 mm de diámetro externo.

Sin embargo, para el caso específico de su aplicación para la eliminación de microcontaminantes presentes en las aguas residuales urbanas en rangos de concentraciones de microgramos por litro, se plantea la utilización de concentraciones de catalizador muy inferiores a las óptimas, con objeto de reducir al máximo la necesidad de recuperación del mismo tras el tratamiento. De este modo, el tratamiento terciario de los efluentes de una EDAR mediante fotocatálisis heterogénea con bajas concentraciones de TiO₂ se presenta como un proceso más sencillo y económico desde el punto de vista operativo.

La principal desventaja de reducir la carga de catalizador es la pérdida de fotones útiles que se transmiten a través de la suspensión de TiO₂ en un espesor óptico bajo. Considerando que la concentración óptima de catalizador depende directamente del diseño del fotorreactor (y más concretamente del diámetro del tubo), la utilización de fotorreactores solares de diámetros mayores reduciría la cantidad de catalizador necesaria para alcanzar las condiciones óptimas de absorción de la radiación solar (*Colina-Marquez et al. 2010*), para su aplicación en procesos de degradación fotocatalítica de contaminantes a bajas concentraciones.

Por otro lado, existen una serie de parámetros de operación que afectan a la eficiencia de un proceso de fotocatálisis heterogénea, tales como la concentración de catalizador, la concentración de contaminantes, el flujo de radiación incidente, o la geometría del fotorreactor empleado. La velocidad inicial (r_0) de degradación de contaminantes mediante fotocatálisis solar aumenta de forma lineal con la concentración de catalizador hasta alcanzar un valor límite de saturación tras el cual, la velocidad de reacción se mantiene constante o decrece (*Fujishima et al. 2000*). Este valor óptimo de concentración de catalizador en suspensión está estrechamente relacionado con las

características geométricas de diseño del fotorreactor, como el paso de luz, además de las propias características físicas del catalizador, como su punto de carga cero, el estado de agregación, y sus características ópticas.

La concentración de contaminantes presentes en el agua residual también afecta al sistema de forma que para una cierta concentración de catalizador e intensidad de radiación, a menor concentración de contaminantes menores velocidades de reacción (Herrmann 2010). Existe una correlación entre la masa de catalizador óptima y la concentración inicial de contaminantes ya que el mecanismo principal de fotocátalisis incluye varias etapas, entre las que se encuentra la adsorción sobre la superficie del catalizador, la fotogeneración de los radicales hidroxilo, la reacción de oxidación y la desorción de los productos generados. A continuación, se presenta la optimización del proceso de fotocátalisis heterogénea con TiO_2 para la degradación de contaminantes presentes en efluentes de EDAR a muy bajas concentraciones (en el rango de microgramos por litro). Dado las cantidades tan pequeñas a eliminar de contaminantes, se considera la utilización de concentraciones de catalizador muy inferiores (del orden de diez veces menores) a las encontradas como óptimas para el tratamiento de aguas con alta carga orgánica y fotorreactores de 30 mm de diámetro externo de tubo.

Se realizaron en primer lugar varios experimentos preliminares a escala de laboratorio, empleando el Simulador solar SUNTEST (Capítulo 3 apartado 3.9.1), con efluente real procedente del tratamiento secundario de una EDAR enriquecido con 100 $\mu\text{g/L}$ de 4 contaminantes tipo: sulfametoxazol, carbamazepina, flumequina, y 2-hidroxibifenilo. Se empleó una concentración de 50 mg/L de TiO_2 , y una intensidad de radiación constante (65 W/m^2 y 35°C). Los primeros resultados obtenidos se muestran en la figura 5.1, donde es posible observar la primera fase de la degradación de estos microcontaminantes frente al tiempo de iluminación. Mediante la ecuación 5.1 se calculó la velocidad inicial de eliminación de los contaminantes (r_0), donde (t_n, C_n) es el punto que hace referencia al límite del intervalo al comienzo de la reacción donde se puede considerar una cinética de orden cero.

$$r_0 = \frac{dC}{dt} = \frac{-\Delta C}{\Delta t}; \quad \Delta t = t_n \frac{V_i}{V_T} - t_0; \quad \Delta C = C_n - C_0 \quad (5.1)$$

Estos resultados presentan valores de velocidad inicial de eliminación (r_0) muy bajos, entre $0,26 \mu\text{g/L min}$ para la degradación de sulfametoxazol y $0,9 \mu\text{g/L min}$ en el caso de 2-hidroxibifenilo, permaneciendo la concentración de los microcontaminantes añadidos prácticamente constante. En consecuencia, se plantea la adición de un agente oxidante para mejorar la velocidad de degradación de los microcontaminantes añadidos al agua efluente de EDAR. El peróxido de hidrogeno fue uno de los primeros oxidantes estudiados para este tipo de aplicaciones (*Jenny y Pichat, 1991*), es ampliamente utilizado, no es perjudicial para el medio ambiente y además no es excesivamente caro. Además cumple con el criterio de formar radicales hidroxilo y disociarse en productos que no son dañinos. (*Harir, et al 2008; Elmolla y Chaudhuri, 2010*).

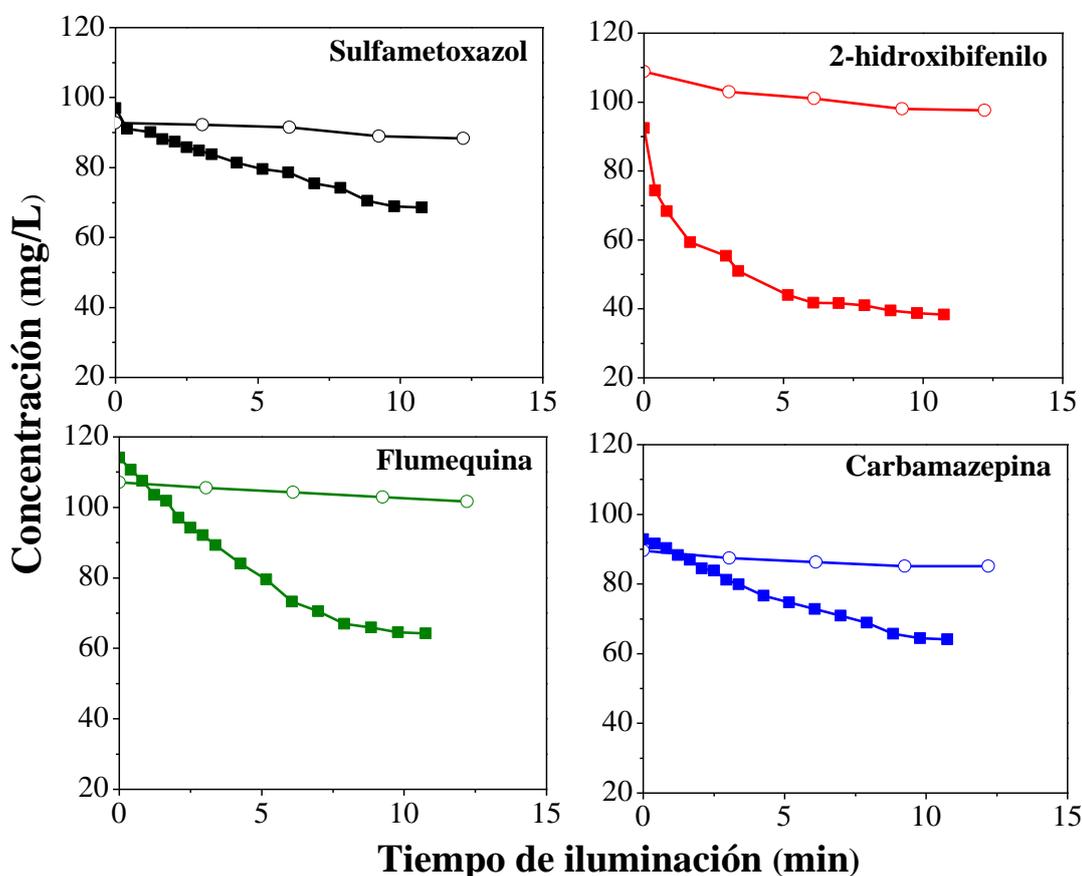
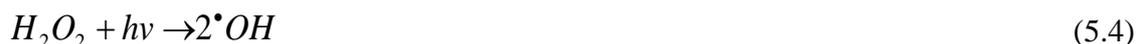


Figura 5.1 Fotocatálisis solar heterogénea para la eliminación de sulfametoxazol, 2-hidroxibifenilo, carbamacepina y flumequina, utilizando 50mg/L de TiO₂, sin H₂O₂ (puntos abiertos) y con una adición inicial de 100 mg/L de H₂O₂ (puntos rellenos).

El efecto positivo de adicionar H_2O_2 al sistema fotocatalítico se basa en que previene la recombinación de los pares e^-/h^+ además de la generación extra de radicales hidroxilo según las reacciones 5.2 y 5.3 que se muestran a continuación. La fotólisis de H_2O_2 (reacción 5.4) produce radicales hidroxilo cuando recibe una radiación de fotones con longitudes de onda menores de 300 nm (*Goldstein et al.2007; Tarr, 2003*), efecto que no se espera que se produzca cuando el sistema de iluminación del reactor se basa en radiación solar. Sin embargo, podría existir inhibición debido a modificaciones en la superficie del TiO_2 por adsorción del peróxido de hidrógeno, capturando los huecos fotogenerados (reacción 5.5) y reaccionando con los radicales hidroxilo presentes (reacción 5.6).



La inhibición por adsorción depende además de la relación entre las concentraciones de H_2O_2 y microcontaminantes. Si la concentración de microcontaminantes es muy baja, como ocurre en este estudio con efluentes de una EDAR municipal, y la concentración de H_2O_2 es muy elevada, la adsorción de contaminantes decrece a causa de la adsorción de peróxido en la superficie del catalizador, lo que conlleva una reducción en la velocidad de degradación de los contaminantes. En consecuencia, y aunque el efecto de la adición de peróxido a reacciones fotocatalíticas ya ha sido estudiado, el proceso global debe ser optimizado para las condiciones concretas de operación: contaminantes en concentraciones de decenas de $\mu g/L$ y decenas de mg/L de TiO_2 .

Siguiendo la discusión previa se llevó a cabo un nuevo set de ensayos en las mismas condiciones (50 mg/L de TiO_2 ; 65 W/m^2 y 35°C) pero añadiendo una dosis inicial de 100 mg/L de H_2O_2 . Como se observa en la figura 5.1, el aumento en la velocidad inicial del proceso de fotocátalisis es evidente en cada uno de los contaminantes estudiados. En

este caso, los valores de r_0 varían desde 5,6 $\mu\text{g/L min}$ en el caso de sulfametoxazol y 24,5 $\mu\text{g/L min}$ para el 2-hidroxibifenilo.

5.1.1 Optimización del proceso $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ como tratamiento terciario para la eliminación de microcontaminantes.

Quedando demostrada la mejora que supone la adición de peróxido de hidrógeno durante el proceso de fotocatalisis heterogénea con bajas concentraciones de TiO_2 , se hace imprescindible optimizar el proceso $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ como una alternativa para el tratamiento terciario de efluentes de EDAR. Con esta finalidad se llevó a cabo el diseño experimental descrito en la sección 3.11.2 (CCD) tomando como variables del proceso la concentración de catalizador, la dosis inicial de H_2O_2 y la intensidad de radiación, siendo el factor respuesta a optimizar la velocidad inicial de degradación de la suma de los cinco microcontaminantes tipo añadidos: 100 $\mu\text{g/L}$ de ofloxacino, sulfametoxazol, carbamazepina, 2-hidroxibifenilo, y flumequina, respectivamente. La matriz del diseño experimental seguida en este estudio se detalla en la tabla 3.7 (capítulo 3).

La figura 5.2 se obtuvo mediante las herramientas estadísticas del programa *Statgraphics* y en ella se muestran los efectos de cada variable experimental de forma individual y combinada, sobre el factor respuesta r_0 .

La figura 5.2 a) se obtiene tomando dos de las tres variables como constantes en su valor medio dentro del rango seleccionado y siguiendo la respuesta del sistema variando únicamente la tercera variable. Por otro lado, la figura 5.2 b) muestra si existen efectos combinados entre las variables tomadas de dos en dos. Para representar esta gráfica una variable se mantiene constante en su valor central y, seleccionando el valor máximo (+) y mínimo (-) de la segunda variable como constantes, se observa la respuesta del sistema variando la tercera a lo largo de todo su rango de valores.

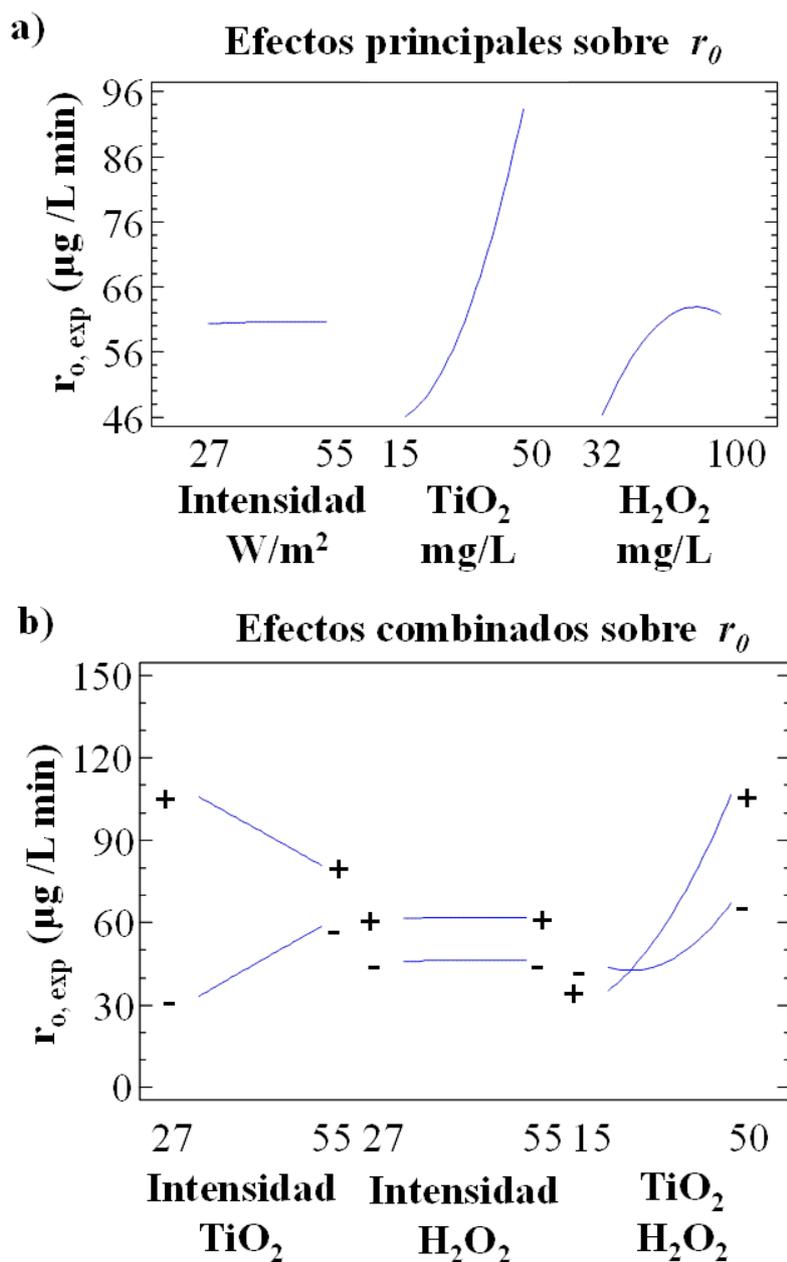


Figura 5.2 a) Efectos individuales de cada variable sobre r_0 ; b) Efectos combinados de las variables sobre r_0 .

Cuando estas líneas se cruzan o tienden a cruzarse se puede decir que existe un efecto combinado de las dos variables sobre el factor respuesta, y debe tenerse en cuenta, como es el caso de las parejas intensidad radiación/ TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$. Sin embargo, en el caso de que estas líneas sean paralelas (intensidad radiación/ H_2O_2), esto significa que el efecto de una variable es independiente de la otra. Más concretamente, el efecto que la dosis inicial de peróxido de hidrógeno ejerce sobre el factor respuesta no se verá afectado por diferentes valores de intensidad de radiación. Por el contrario, a bajas

concentraciones de catalizador, la intensidad de radiación tiene un efecto beneficioso, mientras que este efecto se torna perjudicial cuando se trabaja con concentraciones más altas de TiO_2 .

De forma general, bajo estas condiciones de operación, la variación de la intensidad de radiación dentro del rango seleccionado ($27\text{-}55 \text{ W/m}^2$), no presenta un efecto significativo sobre el factor respuesta por sí solo, pero sí que se observa un efecto claro si además varía la concentración de catalizador. Esto mismo ocurre en el caso de la variación de concentración de catalizador combinada con diferentes dosis iniciales de H_2O_2 . Para explicar de forma más detallada la degradación de los microcontaminantes mediante este proceso y los efectos que ejerce cada variable, así como la combinación de éstas sobre el factor respuesta, r_0 , es necesario el estudio de las superficies de respuesta obtenidas del correspondiente diseño experimental .

5.1.1.1 Efecto de la intensidad de radiación.

Es ampliamente conocido el hecho de que la velocidad de reacción en un proceso de fotocatalisis heterogénea es proporcional al flujo fotónico (Φ) hasta cierto punto por encima del cual la velocidad de reacción se vuelve proporcional a la raíz cuadrada del valor de Φ , debido principalmente a la recombinación de los pares (e^-/h^+) (Herrmann, 2005 y 2010). Finalmente, la velocidad de reacción llega a ser proporcional a Φ^0 cuando el sistema alcanza la saturación y existen problemas de transferencia de masa en la superficie del catalizador (Figura 5.3).

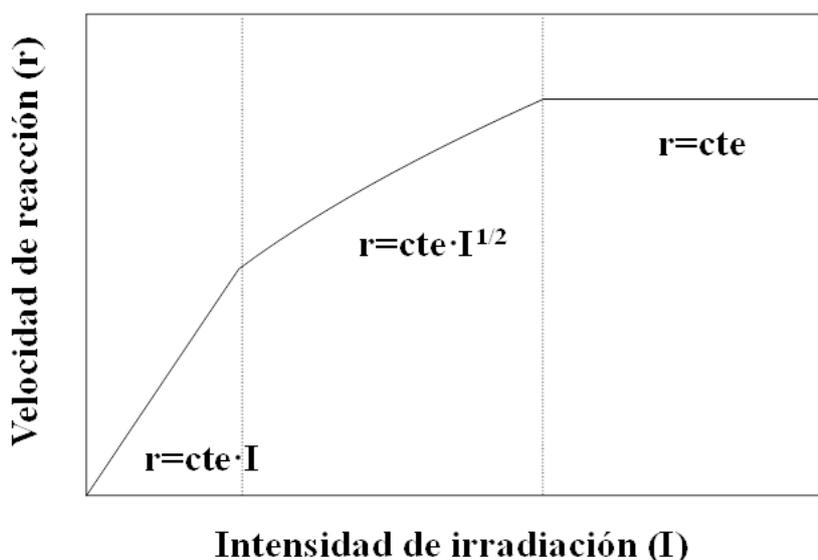


Figura 5.3 Velocidad de reacción de fotocatalisis frente a intensidad de radiación.

De este modo, cuando la concentración de catalizador es baja (decenas de mg/L de TiO_2), el punto de saturación del sistema debe ocurrir a valores de Φ mucho más bajos que los esperados cuando se opera con varias centenas de mg/L de TiO_2 . En este sentido, la adición de H_2O_2 retrasa el punto en que la velocidad de reacción deja de ser proporcional a Φ , gracias a que impide la recombinación de los pares e^-/h^+ .

De acuerdo con la figura 5.2, la intensidad de radiación no afecta a la velocidad de reacción por sí sola, posiblemente debido a la baja concentración de catalizador. Sin embargo, el efecto combinado de las tres variables muestra que para diferentes concentraciones de catalizador, la variación de la intensidad de radiación junto con la dosis inicial de peróxido de hidrógeno tiene un efecto significativo sobre el factor respuesta (figura 5.4).

La velocidad inicial de reacción, r_0 , aumenta cuando lo hace la intensidad de radiación, operando con las concentraciones más bajas de TiO_2 (10 mg/L), mientras que decrece con altas intensidades de radiación cuando la concentración de catalizador es mayor (50 mg/L) (figura 5.4 b)). Este efecto es debido a un efecto combinado de la concentración de catalizador junto con la dosis de H_2O_2 . Por ejemplo, cuando la concentración de TiO_2 es muy baja (10 mg/L), un incremento en la intensidad de radiación lleva a una mayor densidad de fotones y por lo tanto mayor número de pares

e^-/h^+ y mayor velocidad de reacción, sin que se vea afectada por la concentración de peróxido de hidrógeno, ya que solo una pequeña dosis es necesaria para capturar el pequeño número de e^- generado.

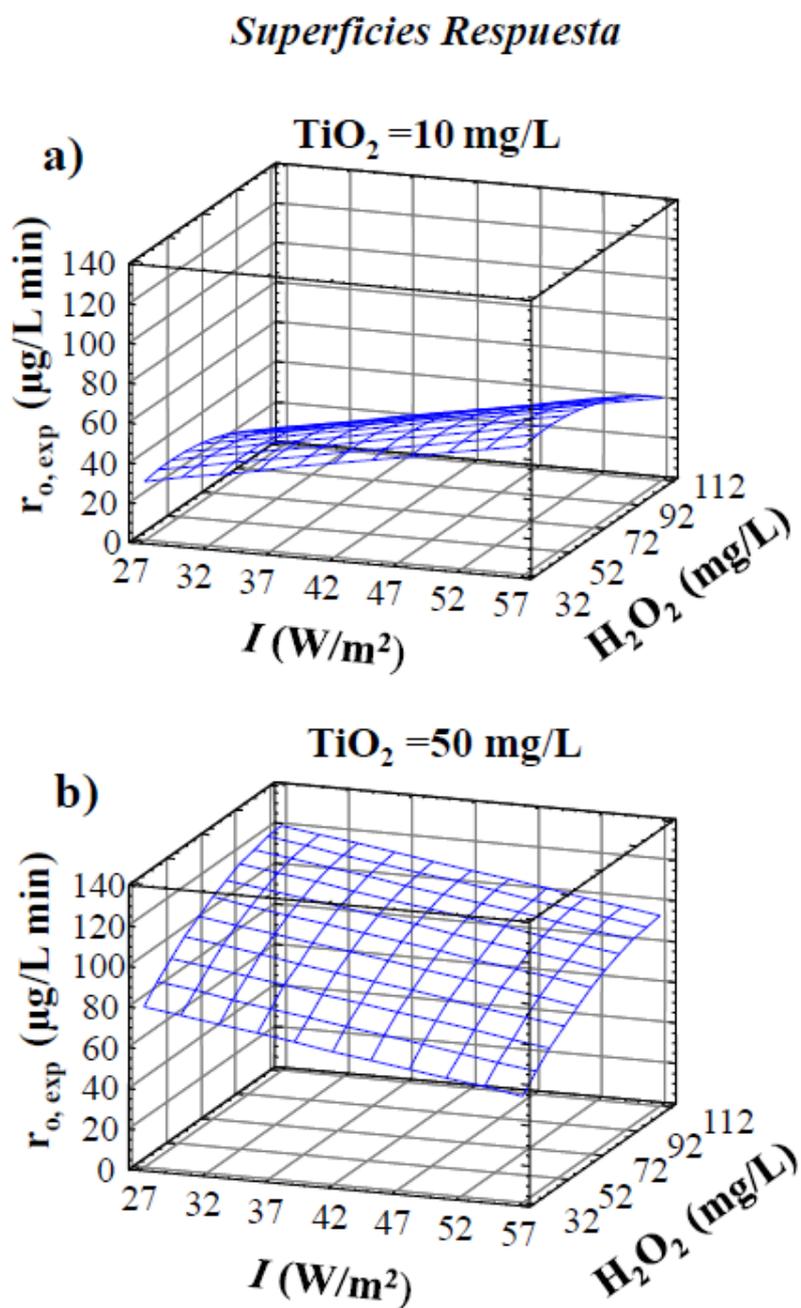


Figura 5.4 Superficies de respuesta para r_o frente a la intensidad de radiación y a la dosis de H_2O_2 manteniendo la concentración de TiO_2 constante en a) 10 mg/L y b) 50 mg/L.

No obstante, cuando la concentración de catalizador es mayor (50 mg/L), el sistema fotocatalítico produce mayor número de pares e^-/h^+ , con lo que el efecto beneficioso de un incremento en la dosis inicial de H_2O_2 es más evidente. Sin embargo, a su vez el descenso en los valores de r_0 en función de la intensidad de radiación con 50 mg/L de TiO_2 debe estar relacionado con la ecuación (5.5). Un exceso de huecos generados puede atrapar parte del peróxido añadido. Por lo tanto, se puede concluir que la adición de peróxido de hidrógeno es una opción beneficiosa cuando se trabaja con concentraciones de TiO_2 inferiores al óptimo establecido en varias centenas de mg/L para lograr una mejora en la eficiencia del proceso, pero evitando concentraciones de catalizador excesivamente bajas como 10 mg/L o intensidades de radiación muy elevadas.

5.1.1.2 Efecto de la concentración de TiO_2 .

Como se ha mencionado anteriormente, la velocidad de degradación por fotocátalisis heterogénea normalmente aumenta con la concentración de catalizador hasta un límite a elevadas concentraciones de TiO_2 (en el rango de centenas de mg/L, para un diámetro exterior de tubo de 30 mm). Sin embargo, el presente estudio está basado en el uso de bajas concentraciones de catalizador, donde este límite se encuentra aún muy distante, es decir, que dentro de todo el rango de concentraciones de TiO_2 seleccionadas para este estudio, r_0 aumenta de manera continua al aumentar la concentración de catalizador, como se hace evidente en la figura 5.2 a).

En la figura 5.5 se muestran las superficies respuesta obtenidas para r_0 frente a la intensidad de radiación y la concentración de TiO_2 considerando dos valores fijos para la dosis inicial de H_2O_2 , 10 y 100 mg/L. El efecto positivo de incrementar la concentración de TiO_2 se observa aún de forma más contundente cuando la dosis inicial de H_2O_2 es elevada.

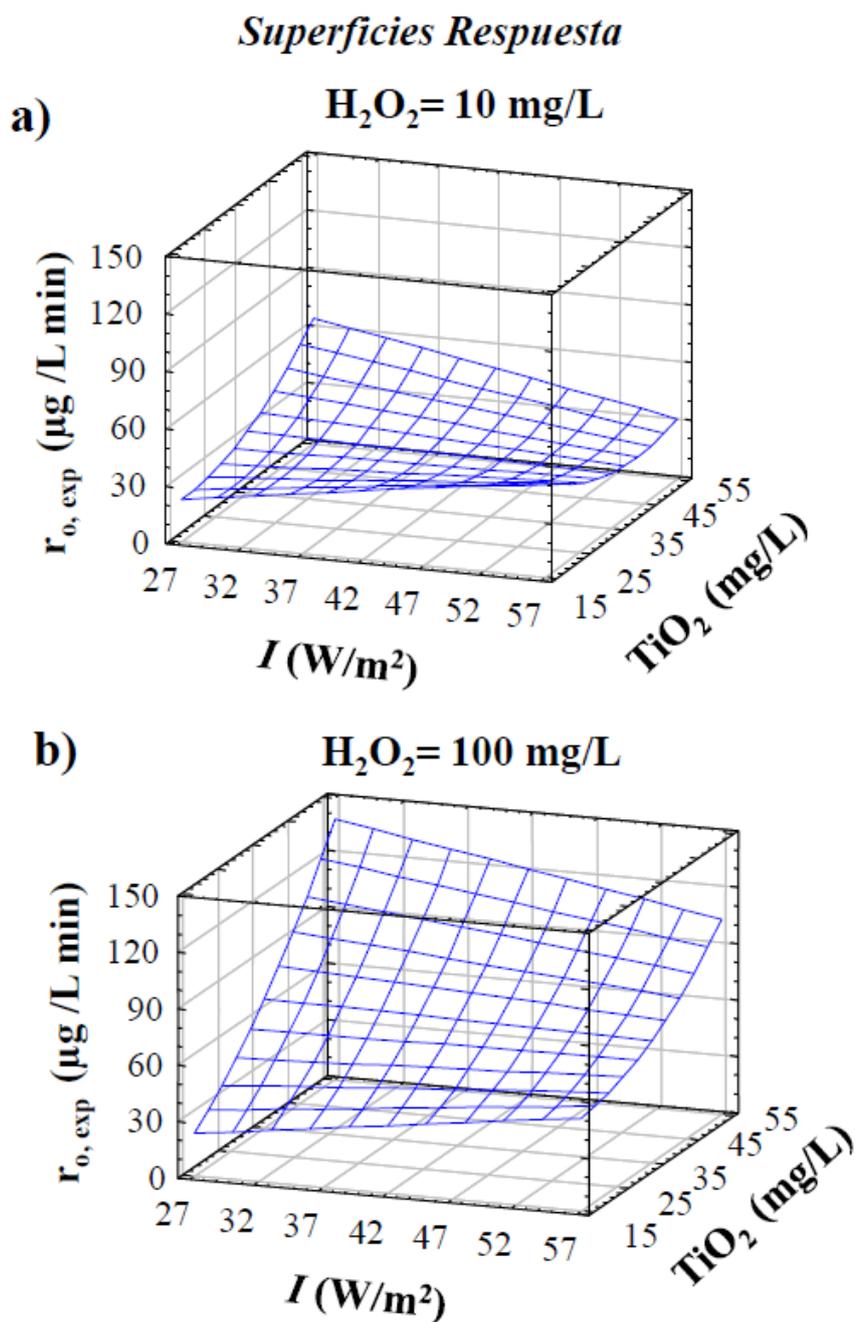


Figura 5.5 Superficies de respuesta para r_0 frente a la intensidad de radiación y la concentración de TiO_2 , manteniendo dosis inicial de H_2O_2 constante en a) 10 mg/L y b) 100 mg/L.

En la figura 5.5 a), se muestra cómo cuando la dosis inicial de H_2O_2 es mínima, la velocidad inicial de degradación incrementa de forma mínima al aumentar la concentración de TiO_2 . En este caso, la elevada velocidad de formación de pares e^-/h^+ a 57 W/m^2 de intensidad de radiación, favorece su recombinación siendo insuficiente una

dosis inicial de 10 mg/L de H_2O_2 para evitarlo. Sin embargo, y en contraposición, al añadir una dosis inicial de 100 mg/L de H_2O_2 , se observa un fuerte efecto positivo sobre el factor respuesta conjuntamente con el aumento en la cantidad de catalizador empleada, de forma más pronunciada a bajas intensidades de radiación. De igual modo, según las reacciones (5.5 y 5.6), se reduce la velocidad de reacción bajo elevadas intensidades de radiación considerando altas concentraciones de TiO_2 y altas dosis de H_2O_2 .

5.1.1.3 Efecto de la dosis inicial de H_2O_2 .

La figura 5.6 muestra la superficie de respuesta correspondiente al efecto de la dosis inicial de H_2O_2 y la concentración de catalizador sobre la velocidad inicial de degradación de los microcontaminantes añadidos, a intensidades de radiación constantes de 20 y 50 W/m^2 , respectivamente. Para ambos casos se observa claramente que existe una concentración óptima de H_2O_2 dentro del propio rango de valores estudiado.

La forma de la superficie de respuesta es similar para ambas intensidades de radiación, alcanzándose mayores valores netos de r_0 a menor intensidad, hecho que concuerda con el efecto combinado previamente observado entre las demás variables y que lleva a recomendar evitar muy altas intensidades de radiación en este tipo de sistemas.

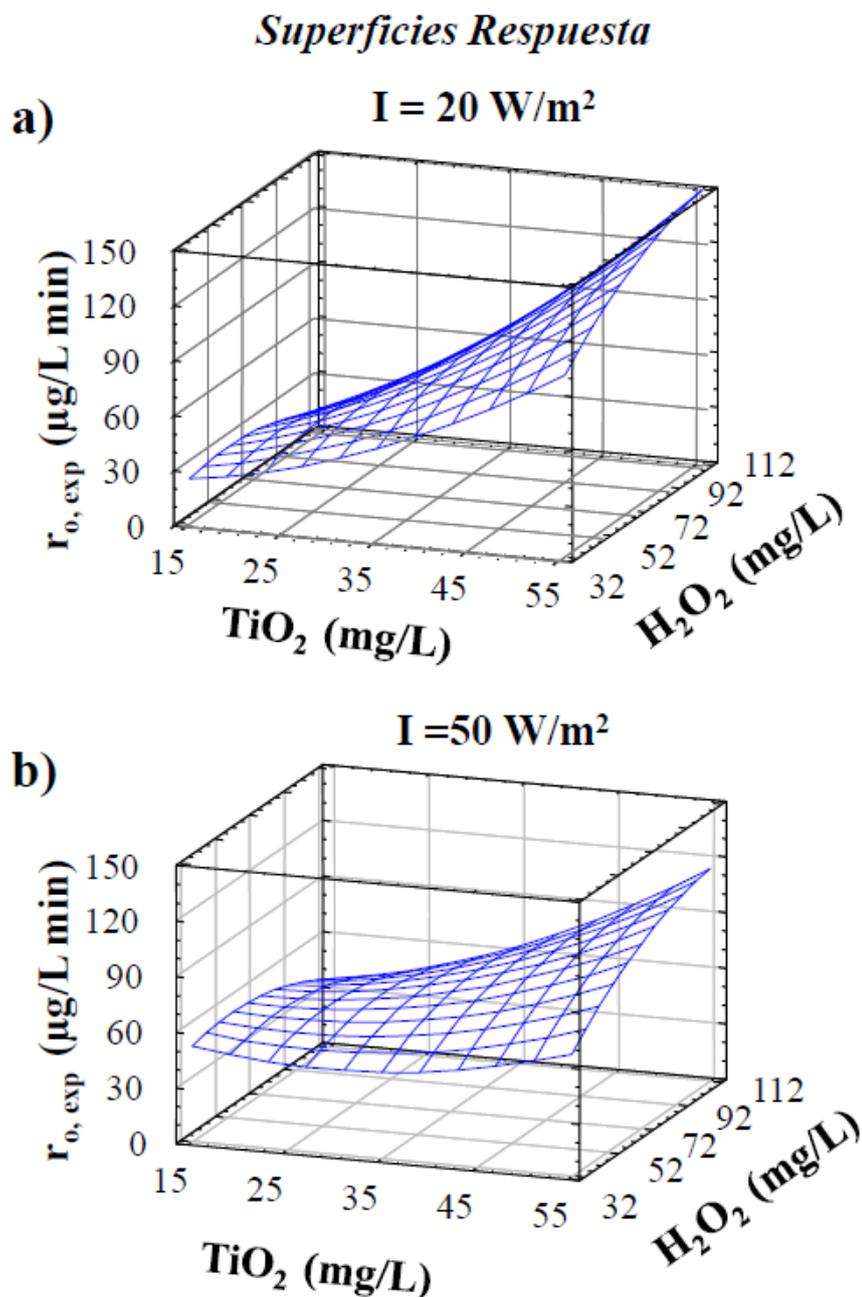


Figura 5.6 Superficies de respuesta para r_0 frente a la concentración de TiO₂ y la dosis inicial de H₂O₂ manteniendo la intensidad de radiación constante en a) 20 W/m² y b) 50 W/m².

A altas intensidades de radiación el aumento en la concentración de catalizador no produce efecto significativo excepto cuando se incrementa la adición inicial de H₂O₂ hasta un máximo alrededor de 100 mg/L a partir del cual, el efecto de este agente oxidante deja de ser positivo para r_0 . A una concentración de 100 mg/L de H₂O₂, la velocidad inicial de degradación de la suma de microcontaminantes alcanza el valor de

140 µg/L min, mientras que el máximo valor de r_0 observado dosificando 10 mg/L de H_2O_2 fue solo 40 µg/L min. A partir de dicho valor máximo de peróxido de hidrógeno, éste termina reaccionando con los propios radicales hidroxilo generados, reduciéndose, por consiguiente, la velocidad inicial de degradación.

Este hecho resulta menos visible en la figura 5.6 a) a baja intensidad de radiación, puesto que el aumento de concentración de catalizador sí muestra un evidente incremento en r_0 ligeramente mejorado con la adición de un agente extra oxidante como es el H_2O_2 .

5.1.1.4 Optimización de las variables experimentales para maximizar la velocidad inicial de degradación de los microcontaminantes añadidos.

A partir de los resultados obtenidos en este diseño experimental, se obtiene un ajuste polinomial para r_0 como función de las variables de operación seleccionadas: intensidad de radiación, concentración de catalizador (TiO_2) y dosis inicial de H_2O_2 . Este polinomio corresponde a la ecuación 5.7, que considera la importancia relativa de cada variable así como la interacción entre ellas hasta un segundo orden polinomial, donde r_0 es la velocidad inicial de degradación de los microcontaminantes, I es la intensidad de radiación en W/m^2 , y C y P son las concentraciones (en mg/L) de catalizador y de dosis inicial de peróxido de hidrógeno, respectivamente.

$$\begin{aligned} r_0 = & 108,8 - 1,6188 * I - 1,8714 * C - 0,5193 * P + 0,0219 * I^2 \\ & - 0,0166 * I * C + 0,008 * I * P + 0,0436 * C^2 + 0,0146 * C * P \\ & - 0,0011 * P^2 \end{aligned} \quad (5.7)$$

El parámetro estadístico R^2 obtenido por el análisis de la varianza realizado mediante el programa *Statgraphics* indica que el modelo así ajustado explica el 81,2% de la variabilidad en la velocidad inicial de degradación, considerando un intervalo de confianza del 95%.

En resumen, la velocidad inicial de degradación de la suma de los microcontaminantes adicionados a un efluente de EDAR en el rango de µg/L puede maximizarse si se trabaja a concentraciones no muy elevadas de catalizador (aunque nunca inferiores a 50 mg/L), y adicionando una cantidad inicial de H_2O_2 de 100 mg/L. Además es necesario destacar

que altas intensidades de radiación pueden tener un efecto combinado con la dosis de H_2O_2 adicionada, contrario al deseado, con lo que, para estos sistemas, el fotorreactor a emplear no debe concentrar la radiación recibida.

Como consecuencia, trabajar bajo las condiciones óptimas de operación para una tratamiento fotocatalítico heterogéneo con TiO_2 : 62 mg/L de catalizador, 41 W/m^2 de intensidad de radiación y 100 mg/L de dosis inicial de H_2O_2 , permite alcanzar una degradación completa de los microcontaminantes añadidos a un efluente de EDAR, tras 20 minutos de iluminación ($Q_{\text{UV}} \approx 4,5 \text{ kJ/L}$).

5.1.2 Influencia de la geometría del fotorreactor y las propiedades ópticas del catalizador durante un proceso de fotocatalisis heterogénea.

Tras el estudio del proceso de fotocatalisis solar heterogénea con bajas concentraciones de TiO_2 , mejorado por adiciones de peróxido de hidrógeno, para la eliminación de microcontaminantes contenidos en corrientes de salida de EDAR, se plantea una alternativa para incrementar el rendimiento de dicho tratamiento cuando se emplean concentraciones de TiO_2 lejanas al óptimo conocido para los diseños clásicos de fotorreactores tubulares con diámetros de pocas pulgadas. Como ya se ha comentado anteriormente, la concentración de catalizador depende de la geometría del reactor, y más concretamente del diámetro del tubo, con lo que la utilización de fotorreactores solares de mayor diámetro reduce la concentración de catalizador necesaria para obtener una absorción de la radiación solar óptima.

Además, tal y como se ha mencionado ya, uno de los principales problemas asociados a la operación con bajas concentraciones de catalizador es la pérdida de fotones útiles que son transmitidos a través de un paso óptico muy pequeño de suspensión de TiO_2 , por lo cual se llega a velocidades de degradación mucho más bajas. En consecuencia, se realiza un estudio de la eficiencia de la radiación absorbida durante diferentes procesos de fotocatalisis heterogénea con diversas concentraciones de TiO_2 y realizados en fotorreactores tipo tubular y CPC, de diferentes diámetros de tubo, con el objetivo de mejorar la eficiencia del proceso y estudiar qué diámetro de tubo de un fotorreactor tipo CPC sería el óptimo para utilizar una concentración de catalizador de decenas de mg/L.

5.1.2.1 Eficiencia de la radiación absorbida en un proceso de fotocatalisis heterogénea con bajas concentraciones de TiO₂ en un reactor tubular.

En primer lugar, se realizan una serie de ensayos a escala de laboratorio de la degradación de 5 microcontaminantes (sulfametoxazol, flumequina, 2-hidroxibifenil carbamacepina, y progesterona) añadidos al efluente de una EDAR municipal. Estos experimentos se realizaron dentro del simulador solar a diferentes intensidades de radiación, en un fotorreactor tubular que tiene el mismo paso de luz que los fotorreactores planta piloto instalados en la Plataforma Solar de Almería.

El modelo de radiación absorbida en fotorreactores solares (reactores tubulares y CPC) ha sido desarrollado recientemente por el grupo de *Photocatalysis & Photoreaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Loughborough University, United Kingdom* (Fotocatálisis e Ingeniería de la Fotorreacción del departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Loughborough en el Reino Unido) (Colina-Márquez *et al.* 2010). Considerando una media en el espectro solar de las propiedades ópticas del TiO₂ P25, masa específica de absorción $k= 174,75 \text{ m}^2/\text{kg}$, coeficiente de dispersión $\sigma = 1295,75 \text{ m}^2/\text{kg}$ y albedo $\omega=0,88$, se puede calcular el espesor óptico (τ) de diferentes configuraciones del reactor tubular, según la ecuación (5.8), donde C_{cat} es la concentración de catalizador, y d es el diámetro interno del tubo.

$$\tau = (\sigma + \kappa)c_{cat}d \quad (5.8)$$

Para llevar a cabo este estudio se realizaron experimentos a escala de laboratorio y en simulador solar a 20 y 50 mg/L de TiO₂. Para dichas concentraciones, el espesor óptico calculado según la ecuación (5.8) con un diámetro interno del tubo de 29,2 mm, fue de 0,86 y 2,15, respectivamente. Utilizando estos dos valores de espesor óptico y los resultados de absorción de fotones en fotorreactores tubulares con suspensiones de TiO₂ presentados por Colina-Marquez *et al.* (2010), se puede demostrar que para un albedo de dispersión de 0,88 la radiación absorbida por el catalizador por unidad de longitud de reactor es de 5,1 W/m en el reactor operado con 20 mg/L de TiO₂ y 10,0 W/m en el reactor operado con 50 mg/L. Los resultados de Colina-Marquez *et al.* (2010), también muestran que la velocidad máxima de absorción de fotones por unidad de longitud de

reactor es 24,5 W/m, que fue obtenida a la óptima concentración de catalizador, 400 mg/L de TiO₂, y un espesor óptico de 17,2. Dependiendo de la concentración de catalizador, la absorción de radiación puede disminuir debido a una pérdida de radiación que se transmite a través de una suspensión a bajas concentraciones de TiO₂, o por una irradiación insuficiente en todo el volumen del reactor operando con concentraciones muy elevadas de catalizador.

Un valor de eficiencia de absorción de la radiación solar en un captador solar se puede calcular dividiendo la absorción de fotones obtenida para cada configuración, entre la máxima velocidad de absorción de fotones que se puede obtener en el mismo fotorreactor. De este modo, si se opera con 20 mg/L de TiO₂ en el fotorreactor, se obtiene una eficiencia de un 20,8% ($100 \times 5,1 \text{ W} / 24,5 \text{ W}$) en términos de toda la radiación absorbida. Cuando la concentración de TiO₂ es de 50 mg/L, la eficiencia obtenida es de un 40,6%.

En la figura 5.7 a), se muestra la degradación de una mezcla de 5 microcontaminantes, frente al tiempo de iluminación, expresado como t_{30W} para diferentes intensidades de radiación. Los microcontaminantes (sulfametoxazol, carbamazepina, flumequina, 2-hidroxibifenilo y progesterona) fueron añadidos al efluente de EDAR con una concentración de 100 µg/L cada uno. Por otro lado, en la figura 5.7 b), se muestra en detalle la degradación individual de sulfametoxazol (que presenta una tendencia similar a la de la suma de contaminantes), para diferentes intensidades de radiación y empleando 20 y 50 mg/L de concentración de catalizador.

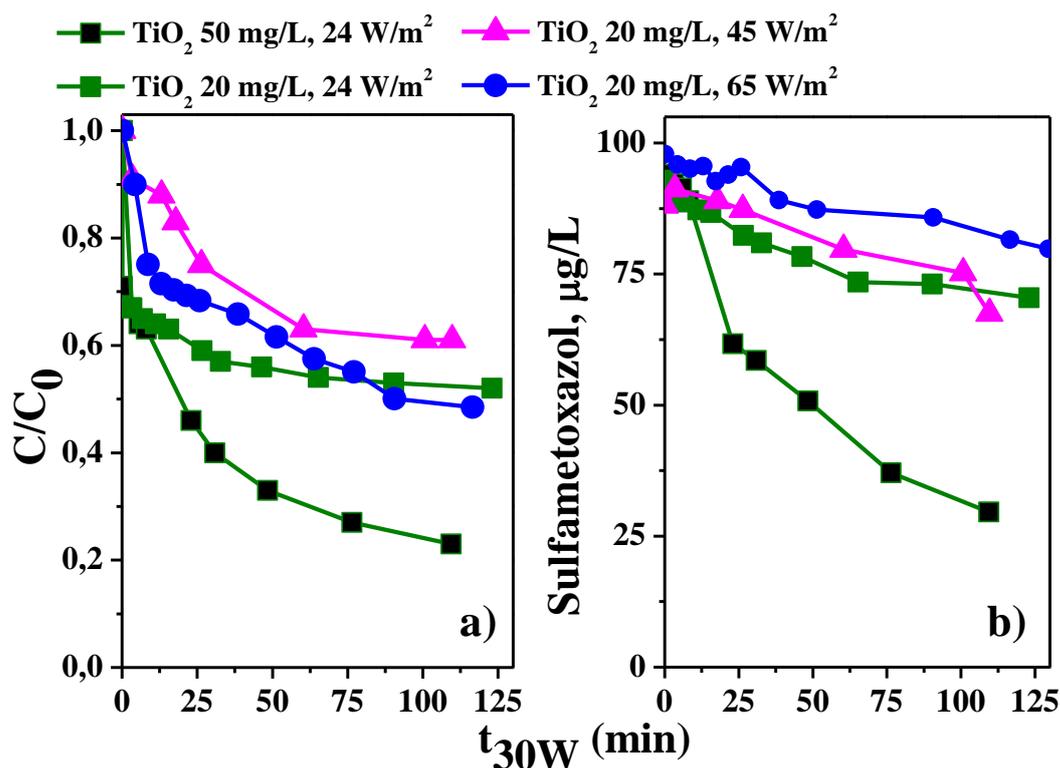


Figura 5.7 a) Degradación de la suma de los 5 microcontaminantes (100 $\mu\text{g/L}$ cada uno) añadidos al efluente de EDAR mediante fotocátalisis heterogénea con 20 mg/L de TiO_2 a diferentes intensidades de radiación y 50 mg/L de TiO_2 (puntos negros) a 24 W/m^2 . b) Detalle de la degradación de sulfametoxazol bajo las mismas condiciones de operación.

En el caso de sulfametoxazol se observa que la velocidad de degradación se duplicó cuando la concentración de TiO_2 se incrementó de 20 a 50 mg/L. Sin embargo, para diferentes flujos de radiación (Φ) y con una concentración de catalizador de 20 mg/L, no se observan diferencias estadísticamente significativas. Este fenómeno es debido a que en los tres casos existe un gran exceso de fotones disponible para una concentración muy pequeña de catalizador lejana a la óptima. En estas condiciones, todas las partículas de TiO_2 reciben un flujo fotónico muy elevado y constante en todo el volumen de reacción. En estas circunstancias, la etapa limitante de la reacción no es la recombinación de los pares e^-/h^+ , si no la transferencia de masa de los reactivos a la superficie del catalizador, siendo la velocidad de reacción proporcional a Φ^0 (Fujishima, 2000; Herrmann, 2005).

Finalmente cabe destacar que, tras un tiempo de iluminación de 100 minutos, se alcanzó una reducción del 75% en la suma de los cinco contaminantes añadidos cuando la concentración de TiO_2 era 50 mg/L, mientras que solamente se degradó entre un 35% y un 50% cuando se emplearon 20 mg/L de TiO_2 .

5.1.2.2 Degradación de microcontaminantes presentes en efluentes de EDAR mediante fotocátalisis heterogénea solar con bajas concentraciones de TiO_2 a escala planta piloto.

En esta sección se presenta el tratamiento de un efluente real de EDAR municipal mediante fotocátalisis solar heterogénea con bajas concentraciones de TiO_2 . Dicho estudio se ha llevado a cabo en fotorreactores tipo CPC a escala planta piloto, bajo luz solar natural.

Tanto el efluente de EDAR como las muestras obtenidas durante el tratamiento fueron analizados mediante cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tándem (LC-QTRAP-MS/MS) para cuantificar el proceso de degradación de cada uno de los contaminantes presentes. Es necesario destacar que 52 de los 89 microcontaminantes analizados fueron detectados y cuantificados mediante el método analítico aplicado. De entre dichos contaminantes, un grupo de 16 presentaba una concentración superior a 750 ng/L representando más del 90% de la carga total de contaminantes, que era alrededor de 80 $\mu\text{g/L}$. Este grupo de 16 sustancias estaba compuesto básicamente por fármacos como ibuprofeno, hidroclorotiazida, atenolol, diclofenaco, ofloxacino, naproxeno, trimetoprim o sulfametoxazol. Otro subgrupo lo formaban los metabolitos de la dipirona o metamizol (comúnmente conocido en España por su distribución comercial como Nolotil), que son: 4-metilaminoantipirina (4-MAA), 4-formilaminoantipirina (4-FAA), 4-aminoantipirina (4-AA) y 4-acetilaminoantipirina (4-AAA). Los microcontaminantes detectados a mayor concentración, alrededor de los 17 $\mu\text{g/L}$, fueron la cafeína y su metabolito paraxantina. Además de estos 16, otros fármacos y plaguicidas fueron detectados, como por ejemplo la atrazina, la cual, incluso estando prohibido su uso, hoy en día continúa apareciendo en aguas residuales municipales. El tipo y concentración de los microcontaminantes presentes en estas aguas varía de forma significativa de un día para otro, pero siempre se encuentran dentro del rango de microgramos por litro.

La figura 5.8 muestra la degradación de los 16 microcontaminantes detectados a mayor concentración, así como la degradación de la suma del resto de sustancias cuantificadas en el efluente de EDAR estudiado. Tal y como se puede observar, se llegó a eliminar más de un 85% de la carga total de contaminantes tras 480 minutos de iluminación. Pero es importante subrayar que varios de los microcontaminantes con mayor concentración son completamente eliminados tras tiempos más cortos de tratamiento, algunos ejemplos son la cafeína, y los metabolitos 4-AAA y 4-FAA.

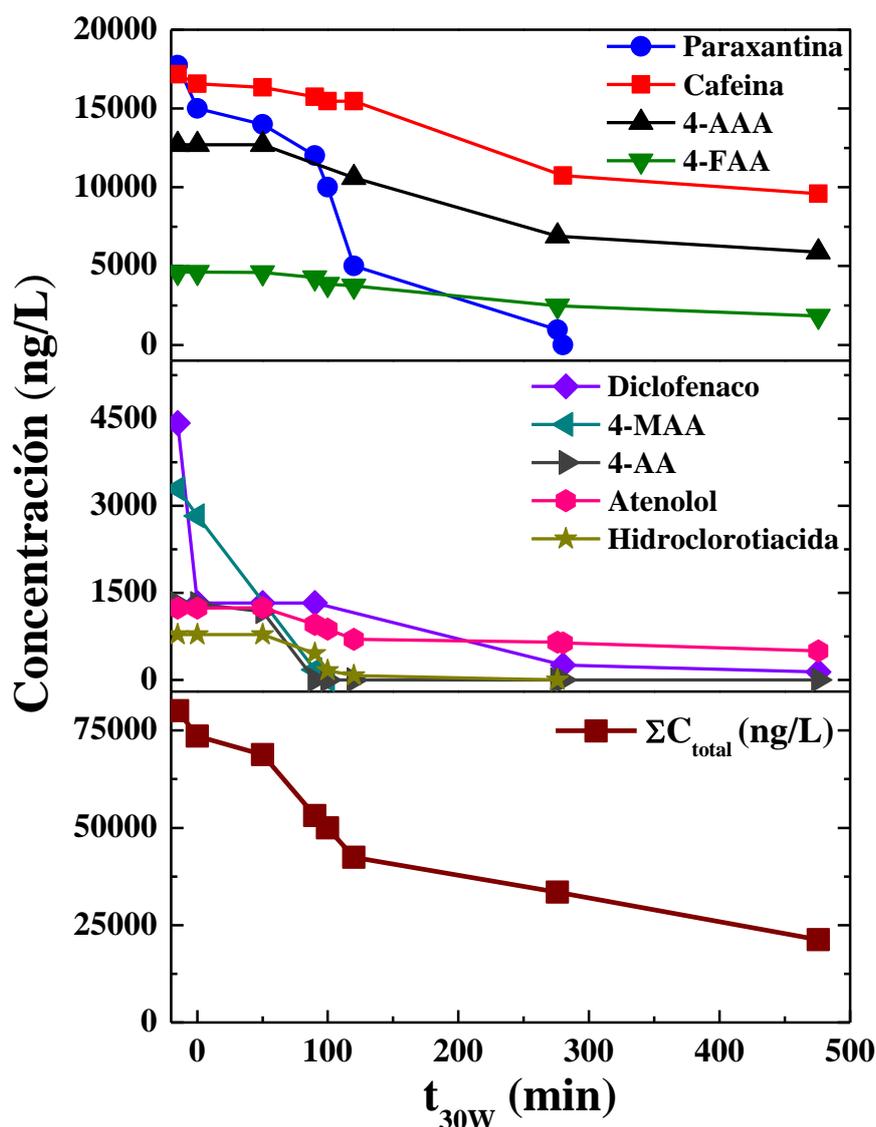


Figura 5.8 Degradación de microcontaminantes presentes en mayor concentración en aguas de salida de EDAR, mediante fotocátalisis solar heterogénea con 20 mg/L de TiO_2 a escala planta piloto.

A la luz de estos resultados se hace evidente el hecho de que utilizar concentraciones tan bajas de catalizador es inapropiado para lograr un tratamiento eficiente para la eliminación de los microcontaminantes presentes en las aguas residuales de salida de EDAR, ya que la velocidad de reacción es demasiado pequeña y no se consigue una eliminación total de los contaminantes tras largo tiempo de exposición a la radiación solar. Con objeto de confirmar dicha limitación, el tratamiento del mismo efluente de EDAR fue abordado cambiando la geometría del reactor (diámetro externo de tubo de 50 mm) de manera que se aumentara la eficiencia de absorción de fotones, manteniendo la misma concentración de catalizador (20 mg/L).

Es necesario especificar que el efluente utilizado en este set de ensayos fue colectado de la salida del tratamiento biológico de la misma EDAR, pero presenta ciertas diferencias asociadas a la variabilidad de un agua residual real. En este caso se detectaron y cuantificaron 50 microcontaminantes. La figura 5.9 muestra la degradación de los más representativos durante el proceso de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 en un fotorreactor de mayor diámetro externo. En este caso, la carga total de contaminantes detectada en el agua residual a tratar fue de 60 $\mu\text{g/L}$. Más de un 90% de la concentración total de los contaminantes cuantificados fue eliminada después de un tiempo de fotorreacción de 300 minutos, lo que supone una diferencia importante respecto al ensayo realizado en el fotorreactor que presentaba menor diámetro de tubo.

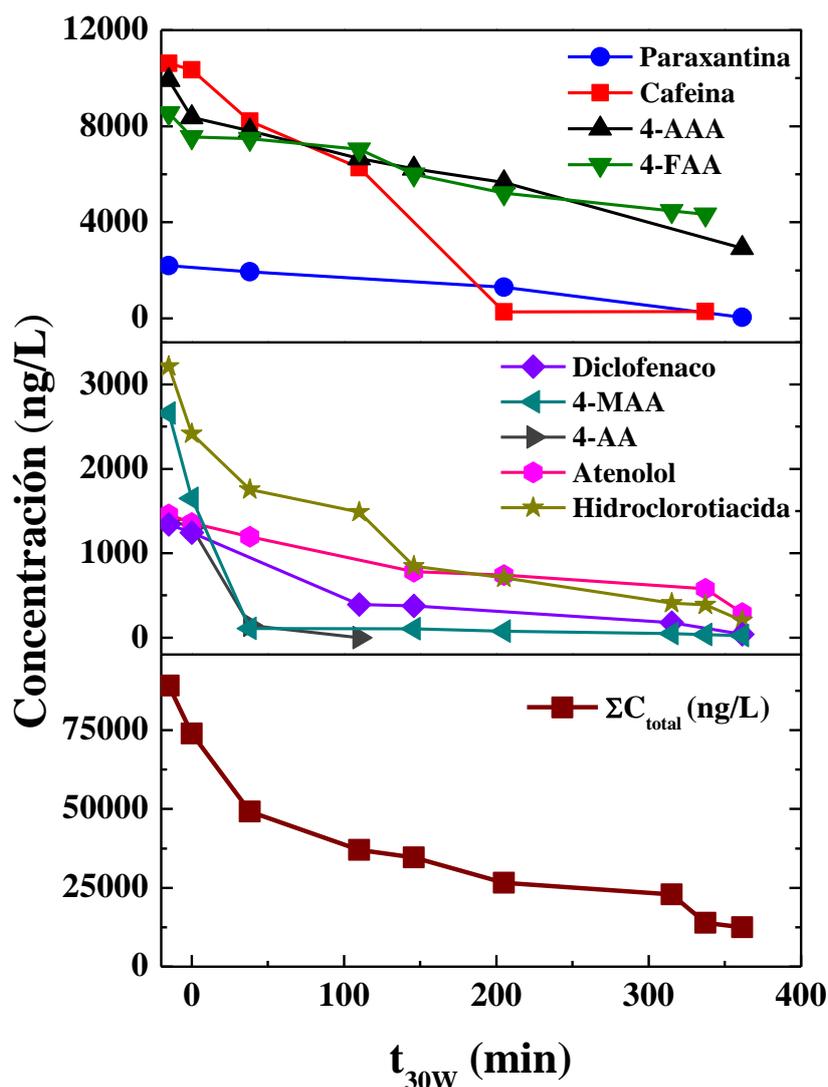


Figura 5.9 Degradación de microcontaminantes presentes en mayor concentración en aguas de salida de EDAR, mediante fotocátalisis solar heterogénea con 20 mg/L de TiO₂ en un fotorreactor de 50 mm de diámetro externo.

Los resultados obtenidos se pueden discutir mediante un análisis de la radiación solar total absorbida por cada una de las configuraciones de los reactores empleados a escala planta piloto y la estimación de las correspondientes eficiencias de absorción de fotones. A diferencia de la configuración de los reactores tubulares utilizados en los ensayos a escala de laboratorio, un sistema CPC es un dispositivo mucho más eficiente gracias al reflector de aluminio en forma de doble parábola dispuesto tras el tubo de reacción. En el trabajo de Colina-Márquez et al. (2010), se demuestra que, de media, un fotorreactor CPC es un 70% más eficiente que un reactor tubular y precisa un 39% menos de catalizador para operar en óptimas condiciones. La figura 5.10 ha sido extraída del

trabajo de Colina et al., con el fin de evidenciar la diferencia en la eficiencia de absorción de radiación solar existente entre un sistema tubular y un CPC.

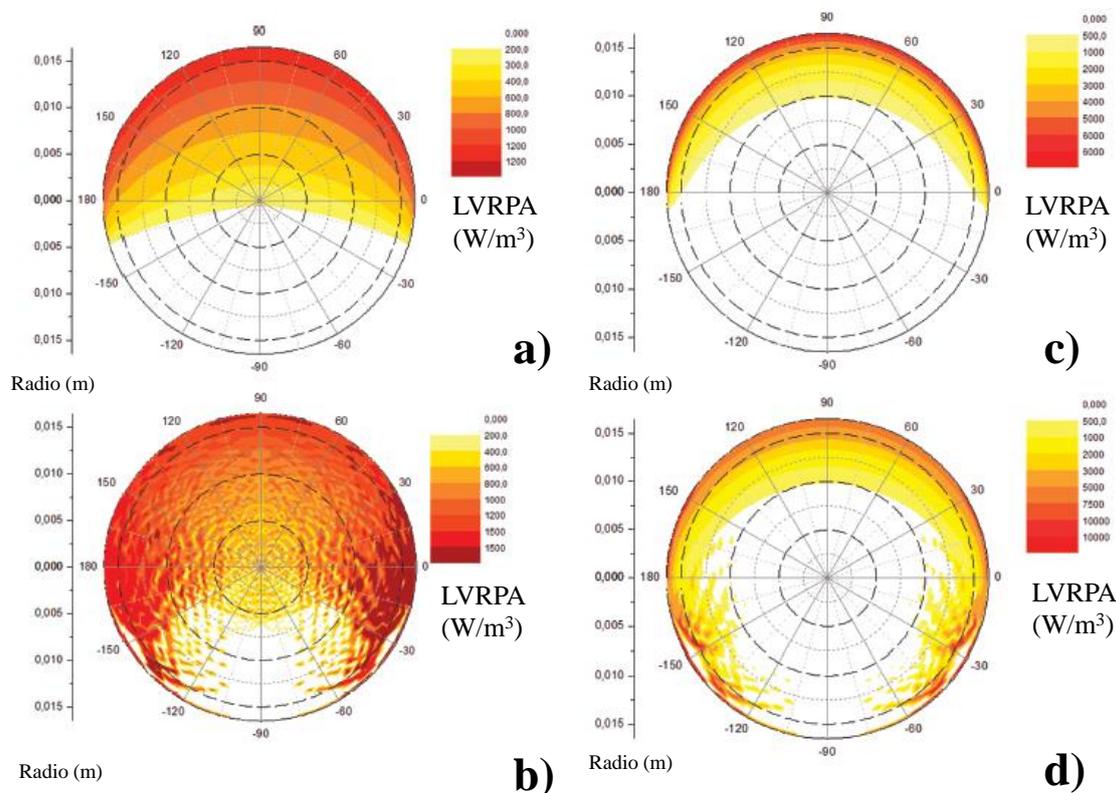


Figura 5.10 Distribución de la velocidad de absorción volumétrica local (LVRPA por sus siglas en inglés) en a) un reactor tubular con 100 mg/L de TiO_2 ; b) en un reactor tipo CPC con una concentración de 100 mg/L de TiO_2 ; c) un reactor tubular con 500 mg/L de TiO_2 ; y d) en un reactor tipo CPC con 500 mg/L de TiO_2 (Colina-Márquez et al. 2010).

Siguiendo el modelo de trazado de rayos acoplado a seis flujos de absorción-dispersión desarrollado por Colina-Márquez et al. (2010), se pueden estimar las velocidades volumétricas de absorción de la radiación solar obtenidas en cada uno de los sistemas CPC a escala planta piloto utilizados en esta experimentación.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5.1. Para el fotorreactor de 29,2 mm de diámetro interno se operó con un paso óptico de 0,86 y la absorción de radiación por longitud de tubo fue 12,6 W/m, mientras que en el caso del fotorreactor de 46,4 mm de diámetro interno, el paso óptico fue de 1,37 y la radiación absorbida de 36,9 W/m. Por lo tanto, las eficiencias de absorción fueron 30,3 y 55,8%, respectivamente. Las figuras

5.8 y 5.9 reflejan este incremento en la velocidad de absorción de fotones. En consecuencia, se puede decir que la optimización del proceso de fotocatalisis solar heterogénea para la eliminación de los microcontaminantes presentes en efluentes de EDAR utilizando bajas concentraciones de TiO_2 , se puede alcanzar incrementando la cantidad de radiación absorbida por el catalizador en el CPC gracias a un aumento del diámetro de tubo.

Tabla 5.1. Resultados del modelado del trazado de rayos acoplado a seis flujos de absorción-dispersión en fotorreactores tipo CPC.

Carga de catalizador (mg/L)	20	20
Diámetro interno (mm)	29,2	46,4
Paso óptico (τ)	0,86	1,36
Radiación absorbida por unidad de longitud (w/m)	12,6	36,9
Máxima velocidad de absorción de fotones (w/m)*	41,6	66,1
Eficiencia de absorción de radiación (%)	30,3	55,8

*Cuando $\tau = 13$.

Teniendo en cuenta que la velocidad máxima de absorción de fotones se alcanza cuando se opera en un reactor CPC con un paso óptico de alrededor de 13, (Colina-Márquez et al. 2010) se puede estimar el diámetro de tubo correspondiente despejando de la ecuación 5.8 considerando la concentración deseada de catalizador.

A modo de ejemplo, para una concentración mínima de catalizador de 20 mg/L, el diámetro óptimo de tubo en el sistema CPC para obtener el valor máximo de absorción de radiación solar, sería 442 mm. Sin embargo, si se considera una eficiencia de absorción de la radiación del 90% (para un espesor óptico de 6,22, Colina-Márquez et al. 2010), el diámetro de tubo requerido sería la mitad que en el caso anterior (211 mm), para la misma concentración de TiO_2 . Estas consideraciones resultan imprescindibles a tener en cuenta en el diseño de fotorreactores solares destinados a trabajar con pequeñas concentraciones de catalizador en suspensión y con el claro objetivo de reducir tiempos de tratamiento.

5.2 Fotocatálisis solar homogénea mediante foto-Fenton.

El proceso fotocatalítico de foto-Fenton solar ha sido ampliamente utilizado con éxito para la eliminación de altas cargas orgánicas presentes principalmente en aguas residuales industriales, utilizando para ello altas concentraciones de hierro a pH alrededor de 2,8, (*Pignatello et al. 2006; Malato et al. 2009; Oller et al. 2011*). Sin embargo, dichas condiciones de operación no deben ser consideradas como óptimas para la degradación de microcontaminantes contenidos en aguas relativamente limpias como lo son los efluentes del tratamiento biológico secundario de una EDAR.

Algunos trabajos previos muestran la elevada eficiencia de la aplicación del proceso de foto-Fenton solar con bajas concentraciones de hierro para la eliminación de los microcontaminantes presentes en efluentes de EDAR (*Klammerth et al 2010 a*). Aunque no se ha llegado a realizar un estudio profundo de optimización de las variables que en dicho proceso intervienen. El número de parámetros que pueden afectar al proceso es elevado: la fuente y concentración de hierro, el pH, la temperatura, la intensidad de radiación, la concentración de carga orgánica y sus características, además de la concentración de peróxido de hidrógeno añadida, así como su forma de dosificación (*Malato et al. 2009*).

5.2.1 Optimización del proceso foto-Fenton solar como tratamiento terciario para la eliminación de microcontaminantes.

Para llevar a cabo este estudio, se ha seleccionado un diseño experimental que facilita una técnica sistemática para dilucidar en qué medida depende la eficiencia del proceso de una serie de variables escogidas, además de la combinación entre ellas (*Mosteo, et al. 2006; Montgomery 7th Ed*).

En la sección (3.11.3) se muestra la metodología seguida en este diseño experimental, así como la matriz de experimentos correspondiente que se ha desarrollado. En este caso, el factor respuesta considerado es la energía acumulada necesaria (Q_{UV}) para eliminar más del 95% de los microcontaminantes añadidos al efluente del tratamiento biológico secundario de EDAR: progesterona, carbamazepina, flumequina, y 2-hidroxibifenilo. Es necesario destacar que la Q_{UV} es un parámetro que está directamente

relacionado con el diseño del campo de captadores CPC, el cual constituye el coste de inversión más importante relacionado con este tipo de tratamientos gobernados por la radiación solar. En consecuencia, el objetivo de este estudio es encontrar las condiciones de operación óptimas para minimizar la energía UV acumulada necesaria para eliminar el 95% de los contaminantes añadidos.

Una vez realizados todos los ensayos detallados en la matriz resultante del diseño experimental, y a través de su evaluación mediante el programa *Statgraphics*, se obtienen las gráficas de la figura 5.11. En ellas se muestran los efectos de cada variable experimental (concentración de hierro, temperatura y dosis de peróxido de hidrógeno) de forma independiente y combinada sobre Q_{UV} . Siguiendo la misma metodología que se comentó para el diseño experimental del sistema $TiO_2/H_2O_2/UV$, la figura 5.11 a) se obtiene tomando dos de las variables experimentales como constantes en su valor central y siguiendo la variación de Q_{UV} en función de la tercera variable. Mientras que la figura 5.11 b) representa el efecto combinado de dos variables, manteniendo la primera constante en su valor central, y seleccionando el valor máximo (+) y mínimo (-) de la segunda variable como constantes, observándose la respuesta del sistema variando la tercera a lo largo de todo su rango de valores.

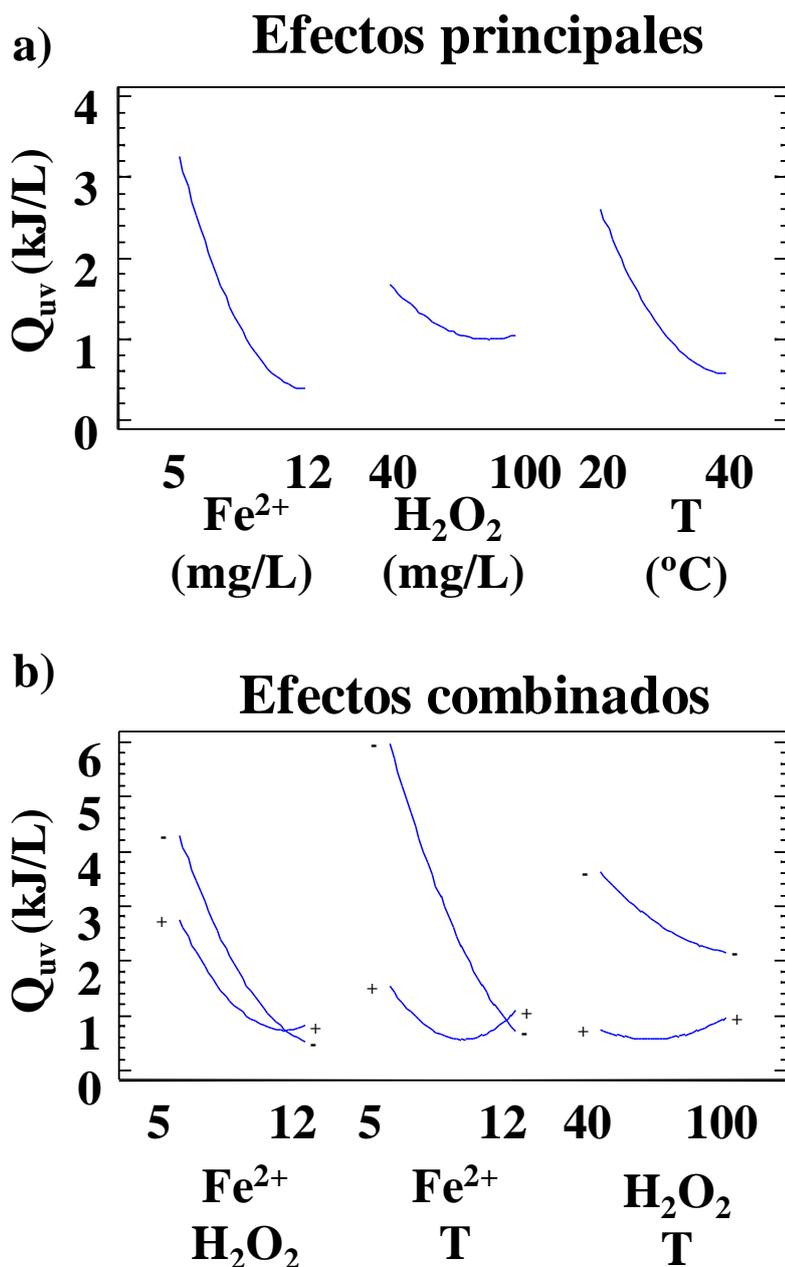


Figura 5.11 a) Efectos principales de cada variable sobre Q_{UV} ; b) Efectos combinados de las variables sobre Q_{UV} .

Como cabía esperar, mayores concentraciones de hierro dan lugar a menores valores de Q_{UV} . La temperatura también presenta el mismo efecto, cuanto mayor es la temperatura, menor es el valor de Q_{UV} necesario. No obstante, es importante fijarse en la interacción entre estos dos parámetros. En la figura 5.11 b) se observa que a 20°C y a 40°C el efecto de la concentración de hierro tiene tendencias muy diferentes. A elevadas temperaturas, la concentración de hierro presenta un valor intermedio óptimo que minimiza la energía necesaria. Este hecho concuerda con estudios previos del tratamiento mediante foto-

Fenton de aguas residuales industriales, que demuestra que a elevadas temperaturas la eficiencia del proceso comienza a disminuir conforme aumenta la concentración de hierro utilizada, por precipitación del mismo (*Zapata et al. 2010 a*).

Con respecto al efecto de la dosis de H_2O_2 (figura 5.11 a)), éste no es tan acentuado como el efecto de la concentración de hierro, ya que, aunque a altas concentraciones de peróxido se obtengan menores valores de Q_{UV} , dicha ventaja no es mucho mayor de 1 kJ/L menos al incrementar su dosis inicial. Este hecho puede evidenciar que el peróxido de hidrogeno añadido no se consume de forma eficiente en la oxidación de los microcontaminantes bajo esas condiciones de operación, cuando la concentración de contaminantes es muy pequeña y los tiempos de tratamiento esperados son de unos 15 minutos. Incluso si se considera la interacción Fe^{2+}/H_2O_2 (figura 5.11 b)) se observa un efecto semejante para ambas concentraciones extremas de peróxido de hidrógeno, encontrando los menores valores de Q_{UV} a menor concentración de H_2O_2 .

En la figura 5.12 se usa una gráfica de Pareto de efectos estandarizados para confirmar, según los resultados del análisis ANOVA del diseño, qué parámetros experimentales o qué interacciones entre ellos son más significativas. Esta gráfica presenta la magnitud y la importancia de los efectos y muestra el valor absoluto del efecto en la ordenada y el error estándar en la abscisa. Realizando el estudio para un intervalo de confianza del 95%, cualquier efecto que sobrepase la línea de referencia se considera significativo. En este caso es conveniente mencionar que los efectos negativos, es decir aquellos que hacen disminuir el valor de Q_{UV} , son los que benefician al sistema para alcanzar el objetivo de minimizar esta variable respuesta.

La gráfica de Pareto confirma que los efectos más significativos son la concentración de hierro y la temperatura, además de la interacción entre ambos. Además, remarca el hecho de que la interacción entre estas dos variables no resulta beneficiosa para minimizar la energía necesaria, al contrario de lo que cada parámetro muestra de forma independiente.

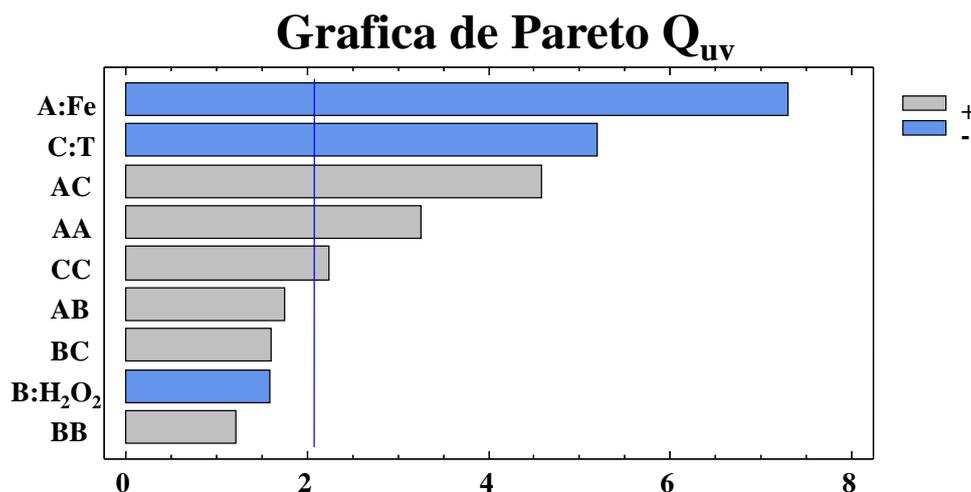


Figura 5.12 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre el factor respuesta Q_{UV} .

La ecuación 5.9 ajusta el modelo de este diseño experimental, con una bondad de ajuste R^2 de 0,85, lo que quiere decir que el ajuste puede explicar un 85% de la variabilidad del factor respuesta Q_{UV} .

$$Q_{UV} = 33,04 - 2,77*Fe - 0,132637*P - 0,795477*T + 0,06*Fe + 0,004*Fe*P + 0,03*Fe*T + 0,0003*P^2 + 0,0014*P*T + 0,005*T^2 \quad (5.9)$$

Donde Fe representa la concentración de hierro medida en mg/L, P representa la concentración de peróxido de hidrogeno expresada en mg/L, y T representa la temperatura en grados Celsius.

5.2.1.1 Efecto de la concentración de Fe^{2+} .

Mediante el programa estadístico *Statgraphics* se pueden representar las superficies de respuesta asociadas a este diseño experimental, obteniendo así mayor información sobre la dependencia de la energía acumulada Q_{UV} en función de la concentración de hierro y la temperatura. La figura 5.13 muestra dos superficies respuesta para Q_{UV} frente a la temperatura y a la dosis inicial de peróxido de hidrógeno, manteniendo la concentración de hierro constante a 5 y 12 mg/L respectivamente.

Una primera apreciación de la figura 5.13 es que operando con la concentración más baja de hierro, no se llega a observar un mínimo en el valor de Q_{UV} , inferior a 1 kJ/L, pero sí cuando se opera con 12 mg/L de hierro (figura 5.13 b)). Este hecho señala que una concentración de hierro de 5 mg/L podría ser demasiado baja si lo que se pretende es minimizar el tiempo de tratamiento.

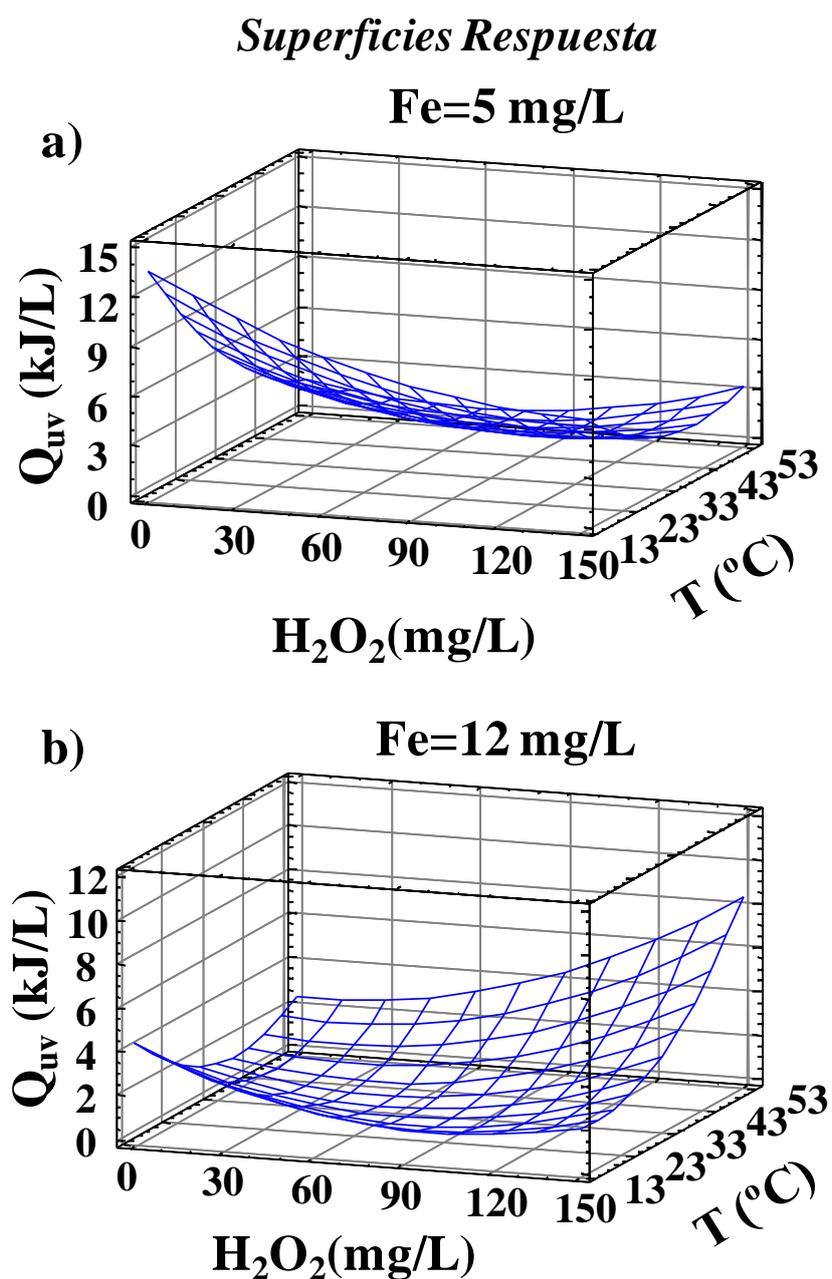


Figura 5.13 Superficies de respuesta para Q_{UV} frente a la temperatura ya la dosis de H_2O_2 manteniendo la concentración de hierro constante en a) 5mg/L y b) 12 mg/L.

Por otro lado, si se opera con 5 mg/L de Fe^{2+} el efecto de la temperatura sobre la energía acumulada vuelve a ser prácticamente inapreciable. Mientras que al emplear 12 mg/L de Fe^{2+} , el aumento de Q_{UV} a elevadas dosis de H_2O_2 cuando la temperatura se incrementa, es muy significativo (figura 5.13 a)). El mínimo de Q_{UV} , se encuentra para esta máxima concentración de Fe^{2+} en un valor de temperatura de 35°C y una dosis inicial de H_2O_2 de 68 mg/L.

El efecto de la concentración de hierro versus la dosis inicial de peróxido de hidrógeno sobre la energía acumulada se puede observar en la figura 5.14 a), para dos valores de temperatura constante: 20°C y 40°C. En la figura 5.14 a) se confirma que a mayor concentración de hierro menores valores de Q_{UV} serán necesarios cuando se consideran temperaturas relativamente bajas, alrededor de 20°C (y prácticamente de forma independiente a la dosis inicial de H_2O_2). No obstante, en la figura 5.14 b), cuando se considera una temperatura mayor en torno a 40°C, los valores de Q_{UV} observados son menores, y se ve de forma clara que existe un óptimo en la concentración de hierro alrededor de 9 mg/L, donde se hace mínima la energía acumulada. Sin duda la temperatura y el hierro presentan un efecto combinado positivo como ya se apreciaba en la figura 5.11 b).

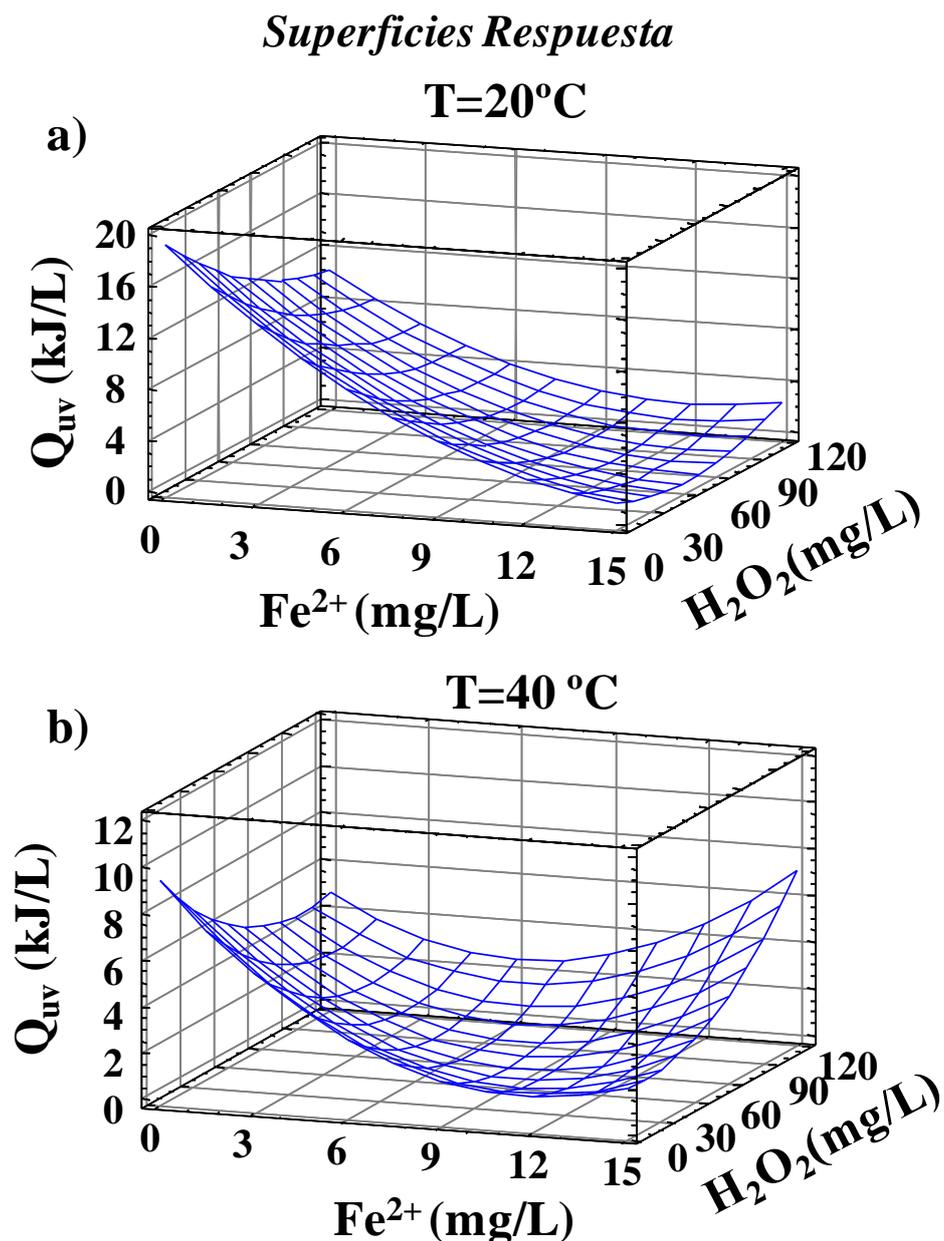


Figura 5.1 Superficie de respuesta para Q_{UV} frente a la concentración de hierro y la dosis de H_2O_2 manteniendo la temperatura constante en: a) 20°C y b) 40°C.

5.2.1.2 Efecto de la concentración de H_2O_2 .

Según el gráfico de Pareto (figura 5.12) la dosis inicial de H_2O_2 no tiene un efecto significativo sobre el factor respuesta Q_{UV} . Sin embargo, como se hizo patente en la figura 5.11, los valores de Q_{UV} se reducen al aumentar la dosis inicial de H_2O_2 hasta un cierto valor óptimo de alrededor de 70 mg/L, a partir del cual el efecto del peróxido de hidrógeno deja de ser beneficioso. En la figura 5.14 b), se puede observar que a

elevadas concentraciones de Fe^{2+} se presenta una reducción en Q_{UV} con bajas dosis de H_2O_2 .

El comportamiento de la eficiencia de la reacción de foto-Fenton solar frente a la dosificación de H_2O_2 se ha confirmado con otros estudios realizados con respecto a su aplicación en el tratamiento de aguas residuales industriales. Dicho estudio establece que no son recomendables bajas concentraciones de H_2O_2 , ya que, en líneas generales, conllevan un descenso considerable de la velocidad de reacción. Aunque, tampoco resulta aconsejable emplear una concentración inicial de peróxido de hidrógeno elevada debido a la competición directa que el exceso de H_2O_2 presenta por reaccionar con los radicales hidroxilo, de acuerdo con la reacción 5.10. Además el H_2O_2 también puede auto-descomponerse sin lograr oxidación alguna de los contaminantes objetivo (reacción 5.11) (*Malato et al. 2009; Prieto-Rodríguez et al. 2011*).



Tal y como se ha puesto de manifiesto en trabajos anteriores, la eficiencia en el consumo de peróxido de hidrógeno durante un proceso de foto-Fenton puede obtenerse mediante la monitorización de los valores de oxígeno disuelto (OD) a lo largo del tratamiento. Desde este punto de vista se analizan dos experimentos realizados a una temperatura constante de 40°C , $8,5 \text{ mg/L}$ de Fe^{2+} y dos dosis iniciales diferentes de H_2O_2 (40 y 100 mg/L). En la figura 5.15 se muestran los perfiles de degradación de los microcontaminantes añadidos al efluente real de EDAR, el consumo de H_2O_2 y la evolución del OD durante estos dos experimentos.

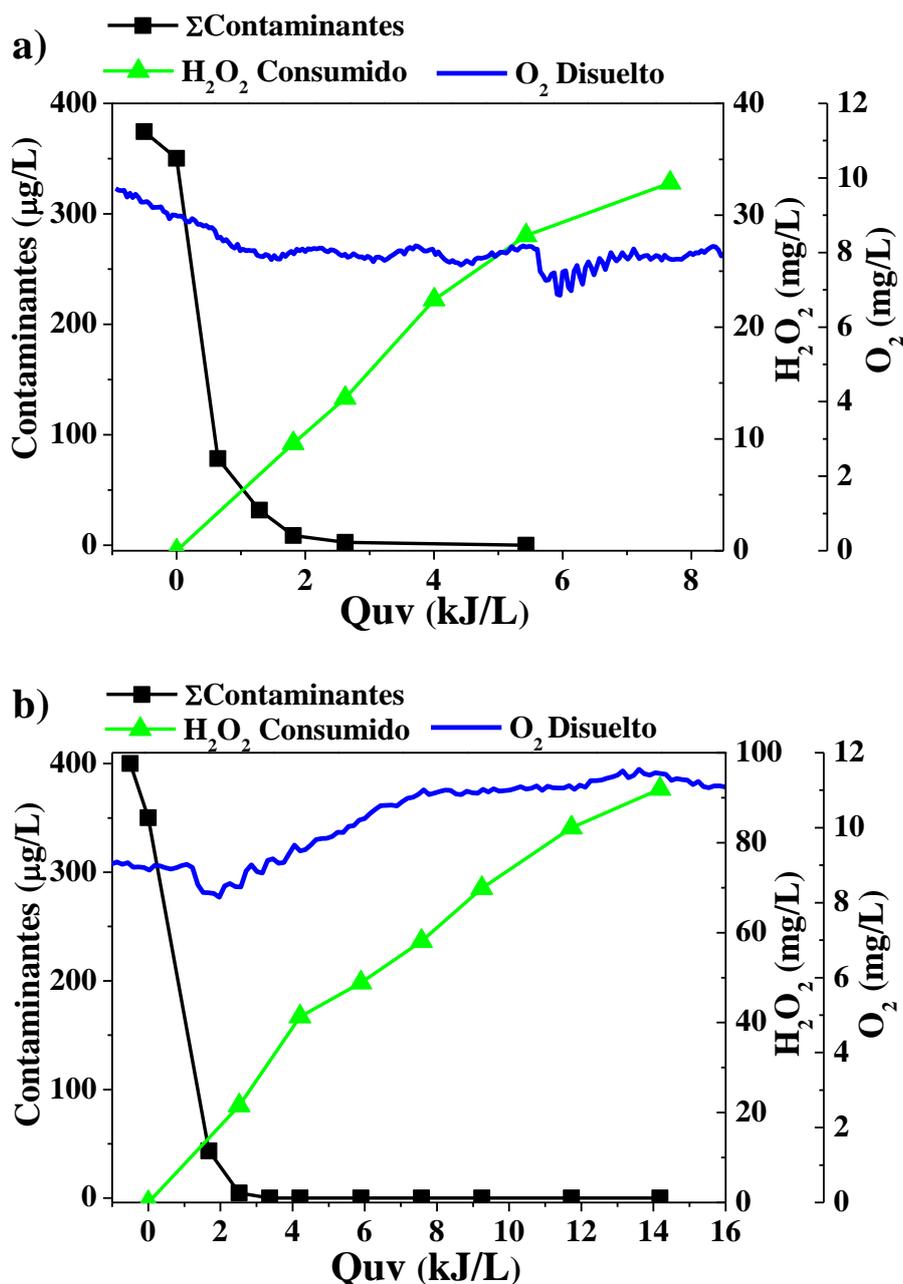


Figura 5.14 Degradación de la suma de microcontaminantes, consumo de H₂O₂ y perfil de OD durante el proceso de foto-Fenton solar a 40°C, 8,5 mg/L de Fe²⁺ y dosis inicial de H₂O₂ de a) 40 mg/L y b) 100 mg/L.

Según la figura 5.15 a), una dosis inicial de 40 mg/L de H₂O₂ es suficiente para eliminar completamente los microcontaminantes añadidos al efluente de EDAR una vez acumulada una Q_{UV} de 2,5 kJ/L, consumiendo además parte del OD presente en el medio de reacción a través del mecanismo Dorfman (el OD baja desde 10 a 8 mg/L) (reacciones 5.12 y 5.13) (Prieto-Rodríguez *et al.* 2011):



Sin embargo, en la figura 5.15 b) se observa que no existe mejora en la energía acumulada necesaria para eliminar la suma de los microcontaminantes. De hecho, tras 8 kJ/L acumulados, 60 mg/L de H₂O₂ se consumieron observándose un incremento en la concentración de OD hasta valores de alrededor de 11 mg/L, lo que demuestra que parte del peróxido de hidrógeno se auto-descompuso por la reacción 5.11, y no ha sido consumido de forma eficiente en la generación de radicales hidroxilo para la oxidación de dichos contaminantes.

En consecuencia y según los resultados del diseño experimental (figuras 5.11 a) y 5.14 b)), no resulta eficiente una dosificación inicial de H₂O₂ superior a 70 mg/L en un proceso de foto-Fenton solar como tratamiento terciario de efluentes de EDAR para la completa eliminación de bajas concentraciones de microcontaminantes.

5.2.1.3 Efecto de la temperatura.

La figura 5.16 muestra la superficie respuesta para Q_{UV} en función de la concentración de hierro y la temperatura. Es conveniente comentar que en este estudio el efecto combinado de la concentración de hierro y la temperatura resulta independiente de la dosis inicial de peróxido de hidrógeno, por esta razón, las diferentes superficies de respuesta representadas a la máxima y mínima concentración de H₂O₂ son prácticamente iguales. Es por esto que se seleccionó la concentración de H₂O₂ observada como óptima hasta el momento (70 mg/L). En la figura 5.16, se observa claramente la interacción entre la temperatura y la concentración de hierro para una dosis inicial de H₂O₂ de 70 mg/L. Los valores de Q_{UV} disminuyen gradualmente cuando aumenta la temperatura hasta una concentración de hierro de 8 mg/L ya que la regeneración de iones férrico a ferroso se ve favorecida por la temperatura. Sin embargo, a altas concentraciones de hierro se obtiene un efecto contrario y Q_{UV} aumenta con la temperatura. Este fenómeno puede asociarse principalmente a la precipitación de parte del hierro en disolución en forma de hidróxido férrico, como esta descrito en publicaciones anteriores (*Zapata et al.2010 a; Grundlet al.1993*).

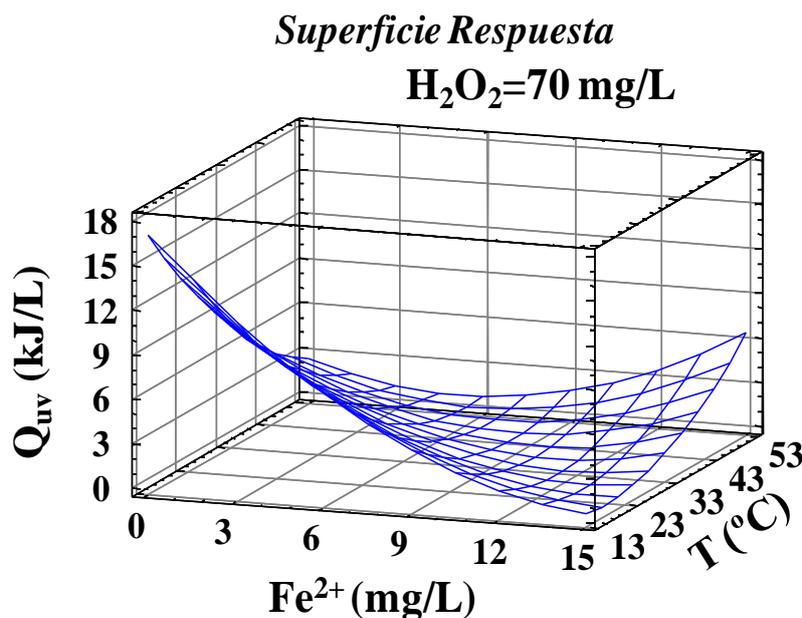


Figura 5.15 Superficie de respuesta para Q_{UV} frente a la temperatura y a la concentración de hierro manteniendo la dosis inicial de H_2O_2 constante en 70 mg/L.

Con objeto de comprobar experimentalmente que a elevadas concentraciones de catalizador, el valor de Q_{UV} aumenta con la temperatura, se llevan a cabo dos ensayos bajo unas condiciones de operación de 12 mg/L de Fe^{2+} y 70 mg/L de H_2O_2 a 20 y 40°C, respectivamente. Durante el primero de ellos, después de 40 minutos de iluminación se observó una reducción de la concentración inicial de hierro del 5%, mientras que en el segundo experimento, a una temperatura de 40°C, se detectó una pérdida superior al 13% con respecto a su concentración inicial transcurrido el mismo tiempo de tratamiento. Esta bajada en la concentración de catalizador en disolución se traduce en un incremento de Q_{UV} , poniendo de manifiesto la gran influencia de dicho parámetro sobre el factor respuesta seleccionado para el proceso de foto-Fenton solar.

5.2.1.4 Tratamiento terciario de efluentes de EDAR mediante foto-Fenton solar bajo condiciones de operación óptimas.

A través del ajuste del modelo del diseño experimental es posible resolver cuáles son los valores óptimos de las variables estudiadas (Fe^{2+} , H_2O_2 , T) dentro de los rangos seleccionados, para minimizar la energía acumulada necesaria (Q_{UV}) en el tratamiento terciario de los efluentes de EDAR que contienen microcontaminantes.

En la figura 5.17 están dibujados los diagramas de contorno del modelo de superficie de respuesta en función de la concentración de hierro y la temperatura, con la concentración de H_2O_2 constante, así como en función de la concentración de H_2O_2 y la temperatura, manteniendo la concentración de hierro constante a 10 mg/L. El mínimo valor de Q_{UV} observado fue 0,5 kJ/L y como ya se había observado, la zona óptima se aleja de altas temperaturas y elevadas concentraciones de H_2O_2 , pero se ve favorecida por un aumento en la concentración de hierro (incluso por encima del rango establecido en este estudio) (figura 5.17 b)).

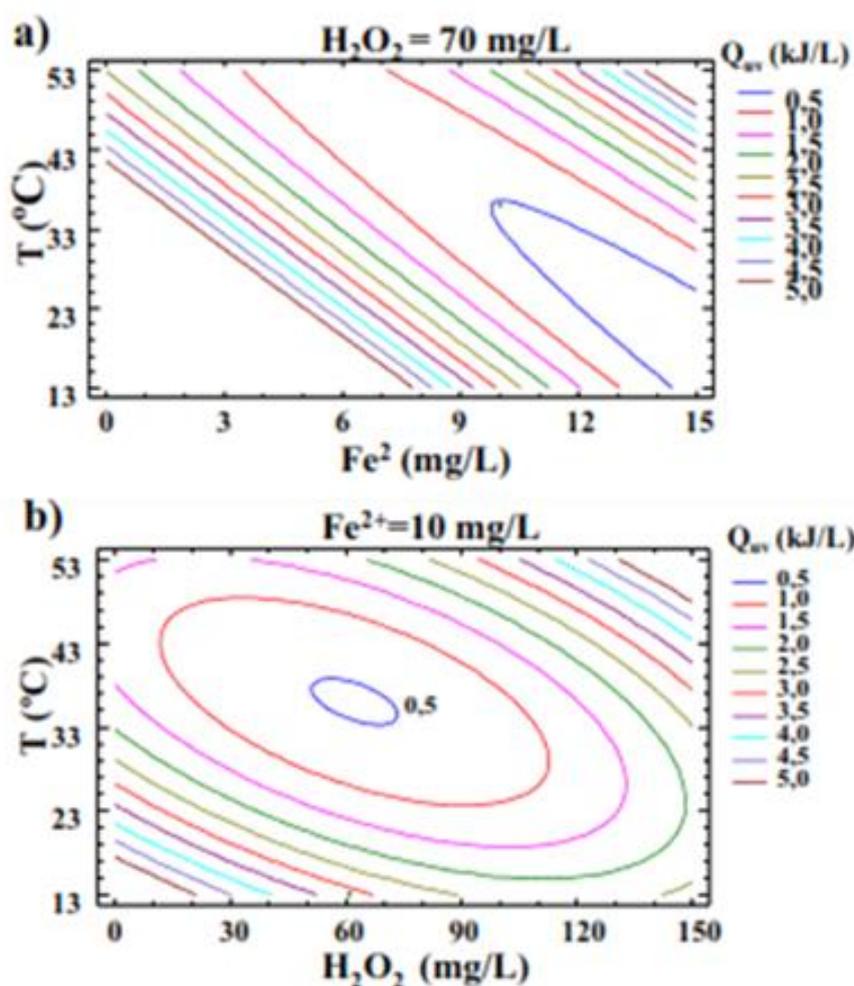


Figura 5.16 Contornos de las superficies de respuesta para Q_{UV} a) en función de la temperatura y la dosis inicial de H_2O_2 ($\text{Fe}^{2+} = 10$ mg/L; b) en función de la temperatura y la concentración de Fe^{2+} (70 mg/L de dosis inicial de H_2O_2).

Por tanto, la optimización del proceso de foto-Fenton solar dio lugar a un valor mínimo teórico de energía acumulada Q_{UV} necesaria para eliminar el 95% de los contaminantes

añadidos a un efluente de EDAR de 0,4 kJ/L, bajo unas condiciones de operación óptimas de 10,2 mg/L de Fe^{2+} , 69 mg/L de H_2O_2 y una temperatura de 32°C.

Finalmente, la eficiencia de dicho tratamiento terciario fue validada mediante un experimento de foto-Fenton solar bajo las condiciones definidas como óptimas para la eliminación de los microcontaminantes presentes y cuantificados en un efluente de EDAR (sin adición extra de contaminantes). Durante el ensayo se colectaron las muestras necesarias para ser analizadas mediante cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tándem (HPLC-QTRAP-MS) para cuantificar la degradación de cada uno de los contaminantes detectados. Los resultados del experimento realizado en la misma planta piloto que el diseño experimental, se muestran en la figura 5.18. Fueron detectados y cuantificados 47 compuestos, de entre los cuales un grupo de 9 microcontaminantes presentaba concentraciones mayores a 1 $\mu\text{g/L}$. Los metabolitos del metamizol (4-AAA y 4-FAA), la cafeína, y su metabolito (paraxantina), y algunos fármacos (hidroclorotiazida, sulfametoxazol, gemfibrocil, diclofenaco, antipirina) completan este grupo (figura 5.18 e)).

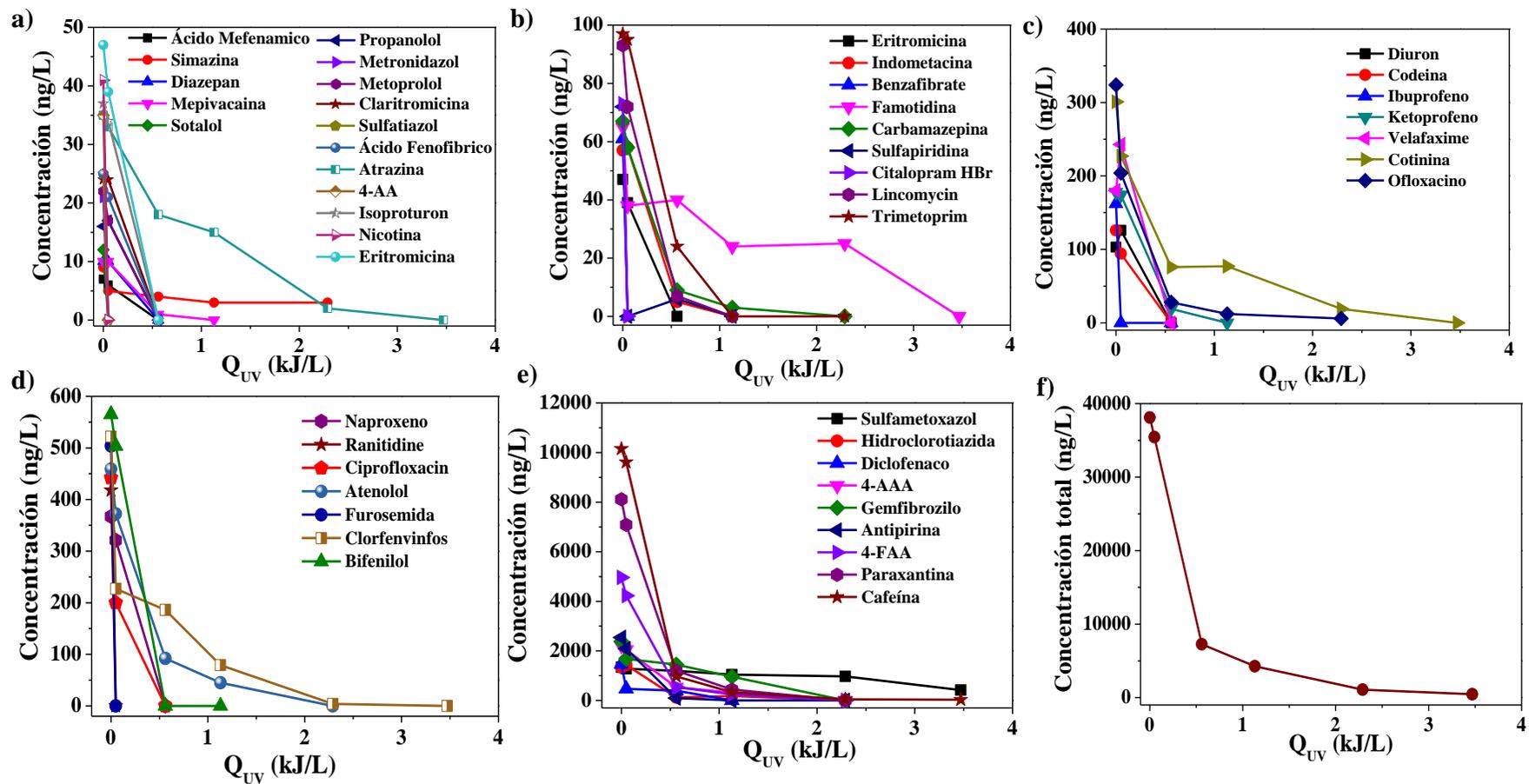


Figura 5.17 Perfiles de degradación mediante el proceso de foto-Fenton solar optimizado (10,2 mg/L Fe²⁺, 69 mg/L H₂O₂ y 32°C), de los microcontaminantes detectados en los efluentes de EDAR a concentraciones de a) <50 ng/L; b) en el rango de 50-100 ng/L; c) en el rango de 100-400 ng/L; d) en el rango de 400-600 ng/L; e) >600 ng/L y b) la suma de todos los detectados y cuantificados.

La carga total de microcontaminantes se encontraba entorno a los 38000 ng/L. La degradación de la suma de todos los microcontaminantes detectados se muestra en la figura 5.18 f)). Como se puede ver, se alcanza un 85% de la eliminación de los microcontaminantes tras consumir solamente 15 mg/L de H₂O₂ y después de solo 5 minutos de tiempo de iluminación. Esto se corresponde con un valor de energía acumulada Q_{UV} de 0,56 kJ/L. La degradación completa (más de un 99%) de los microcontaminantes se alcanzó con una energía acumulada inferior a 4 kJ/L.

Además, es necesario tener en cuenta que, al seguir el proceso de foto-Fenton solar una cinética de pseudo-primer orden en la eliminación de dichos microcontaminantes, esto podría dificultar el tratamiento dando lugar a tiempos de tratamiento largos. Sin embargo, y tal y como se ha demostrado, una correcta optimización del sistema permite minimizar dicho tiempo de tratamiento y, por consiguiente, la energía UV acumulada necesaria.

5.3 Comparación entre ozonación y tratamientos terciarios avanzados mediante fotocátalisis solar para la eliminación de microcontaminantes presentes en efluentes de EDAR.

Una vez optimizados los procesos de fotocátalisis solar, tanto heterogénea con TiO_2 , como homogénea mediante foto-Fenton, resulta imprescindible comparar estas nuevas tecnologías con otras comercialmente establecidas como es el tratamiento terciario de efluentes de EDAR mediante ozonación. Dicha comparación debe hacerse en términos de tiempo de tratamiento, consumo de reactivos y energía necesaria para la completa eliminación de los microcontaminantes detectados, además de considerar los posibles cambios que se puedan producir en la toxicidad del agua tratada durante los nuevos procesos propuestos.

Para llevar a cabo esta comparación se han seleccionado algunos de los experimentos previamente descritos en este capítulo.

- Fotocatálisis solar heterogénea con bajas concentraciones de TiO_2 . Se considera el ensayo realizado a escala planta piloto con efluente de EDAR sin enriquecer, con una concentración de 20 mg/L de TiO_2 , descrito en la sección 5.1.2.2 y que se muestra en la figura 5.8.
- Fotocatálisis solar homogénea mediante foto-Fenton. Se utiliza en la comparación el ensayo realizado a escala planta piloto con efluente de EDAR sin enriquecer (10,2 mg/L Fe^{2+} , 69 mg/L H_2O_2 y 32°C), descrito en la sección 5.2.2 y que se muestra en la figura 5.17.

Finalmente, es importante destacar que la viabilidad de estos procesos fotocatalíticos como posibles alternativas a los tratamientos terciarios existentes en las EDAR, debe pasar por evaluar su eficiencia y competitividad con respecto a aquellos sistemas totalmente comerciales, como por ejemplo la ozonación. Este proceso se aplica en la actualidad como tratamiento terciario en numerosas EDAR, y, por tanto, se utiliza como referencia comparativa en esta tesis doctoral.

5.3.1 Ozonación como tratamiento terciario a escala planta piloto.

Con la finalidad de llevar a cabo la comparación entre tecnologías, se realizaron ensayos de ozonación convencional a escala planta piloto para la eliminación de microcontaminantes presentes en el efluente de EDAR manteniendo su pH de origen, alrededor de 8, y sin eliminar los carbonatos. La detección y el estudio de la degradación de dichos microcontaminantes se llevaron a cabo mediante análisis de las muestras colectadas antes y después de la ozonación en LC-QTRAP-MS.

El tratamiento terciario de aguas residuales municipales mediante ozonación está ampliamente extendido desde el punto de vista comercial en numerosas EDAR no sólo en España sino también en toda Europa, puesto que el ozono se emplea no sólo para la oxidación de la carga orgánica persistente, sino también para aplicaciones de desinfección. Tradicionalmente, la ozonación estuvo principalmente enfocada a la desinfección de los efluentes de tratamientos biológicos (*Hui-Zhen et al. 2013; Hoigné, 1998*), así como al control del sabor y olor del agua. Además, su elevada eficiencia en la decoloración de aguas industriales así como en la eliminación de microcontaminantes, sobre todo si se opera a elevados pH (≥ 8), ha sido claramente demostrada (*Staelin y Hoigné, 1985*).

En esta ocasión la carga total de microcontaminantes medida en el efluente de EDAR tratado sumaba alrededor de 50 $\mu\text{g/L}$ correspondientes a 56 compuestos detectados y cuantificados. En este caso, un grupo formado por 8 microcontaminantes (hidroclorotiacida, genfibrocil, ibuprofeno, cafeína y paraxantina, los metabolitos de metamizol 4-FAA y 4-AAA, y bisfenol A) presentaba una concentración inicial superior a 1000 ng/L y sumaba más de un 75% de la carga total de microcontaminantes. En la figura 5.18 se muestra la degradación de todos los compuestos detectados y cuantificados mediante LC-MS/MS durante el proceso de ozonación. Las sustancias detectadas a una concentración mayor de 1000 ng/L se presentan en la figura 5.18 e) y finalmente la degradación de la suma total de los microcontaminantes se observa en la figura 5.18 f).

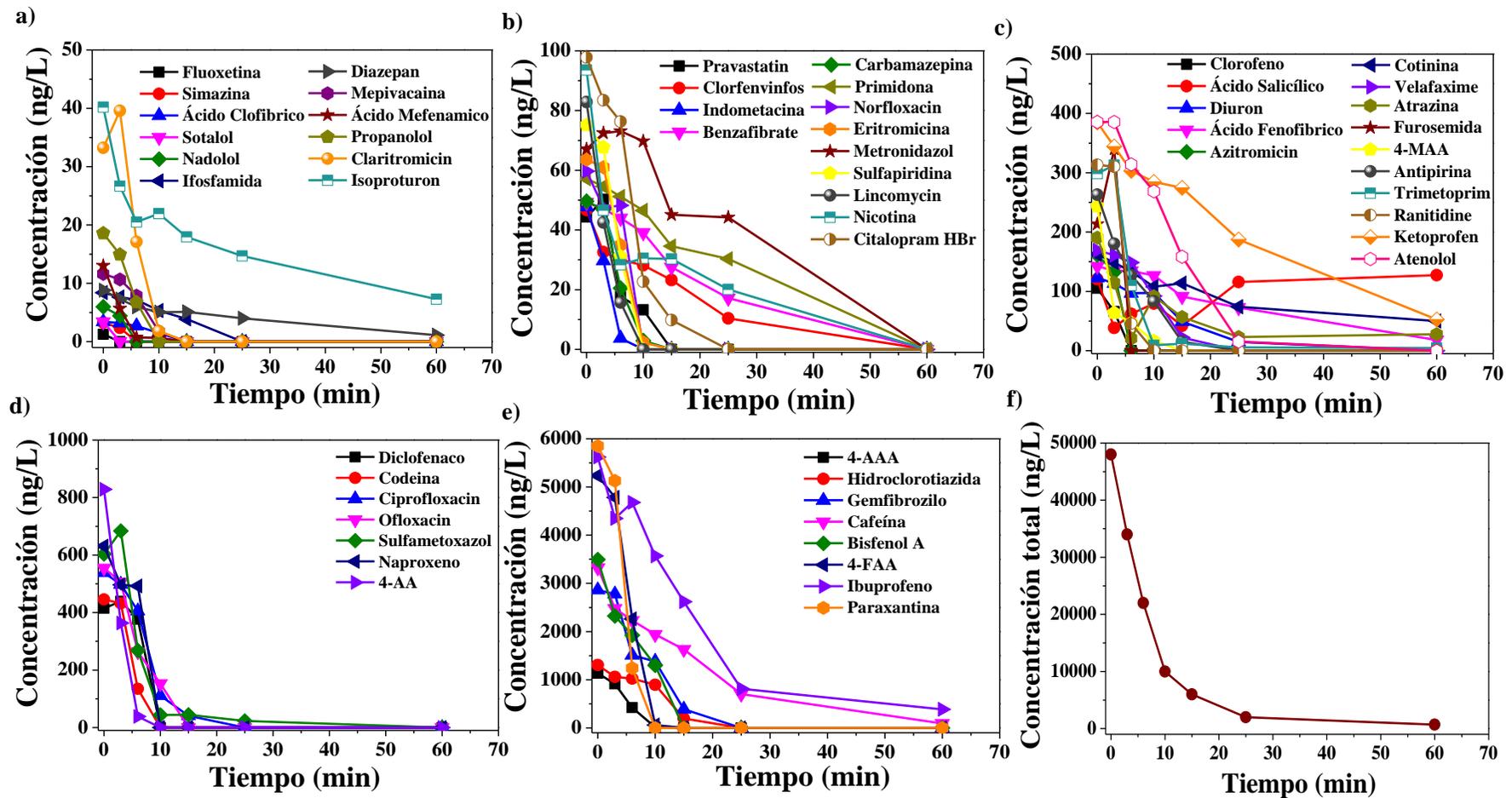


Figura 5.18 Perfiles de degradación de los microcontaminantes detectados en efluente de EDAR mediante ozonación: a) contaminantes presentes a concentraciones <50 ng/L; b) en el rango de 50-100 ng/L; c) en el rango de 100-500 ng/L; d) en el rango de 500-1000 ng/L; e) contaminantes presentes a concentraciones >1000ng/L; y f) sumatoria de todos los microcontaminantes detectados.

Tal y como se aprecia en la figura 5.18 f), tras 60 minutos de tratamiento se logra una degradación de un 98% de los microcontaminantes cuantificados, y alrededor de un 95% tras 25 minutos. El consumo de ozono necesario para alcanzar el 98% de eliminación fue de 9,5 mg/L. Este valor está en concordancia con los datos disponibles en bibliografía respecto a trabajos previos focalizados en la oxidación de microcontaminantes mediante ozonación (*Rodríguez et al. 2012; Rosal et al. 2010*). En estas publicaciones, las dosis requeridas de ozono para eliminar contaminantes presentes en el agua a concentraciones entre 1,5 y 3,6 mg/L, estaban entre 6,2 mg/L y 12 mg/L.

Por otro lado, y si se considera el momento del proceso en el que se elimina un 90% de la carga total de microcontaminantes, entonces sólo es necesario un consumo de ozono de 3,4 mg/L y 20 minutos de tratamiento. Además resulta imprescindible mencionar que el papel del ozono durante el proceso de oxidación puede variar mucho en función del pH del agua a tratar. En este estudio el pH se encontraba alrededor de 8, con lo cual en el tratamiento intervino el ozono en sí, que reaccionó de forma selectiva con los microcontaminantes, y una parte importante de radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$ que intervinieron reaccionando de forma no selectiva e incluso provocando la mineralización del COD residual resultante del tratamiento biológico secundario de la EDAR (reducción del COD de 12,6 mg/L a 11,8 mg/L tras la ozonación). El efecto de la ozonación se puede apreciar también en la figura 5.19, donde se muestran los cromatogramas de las muestras inicial y final (tras 60 minutos) del tratamiento. En el cromatograma correspondiente a la muestra final (figura 5.19 b)), aún se aprecian una serie de pequeñas señales que corresponden a compuestos desconocidos formados durante la degradación de los microcontaminantes presentes inicialmente.

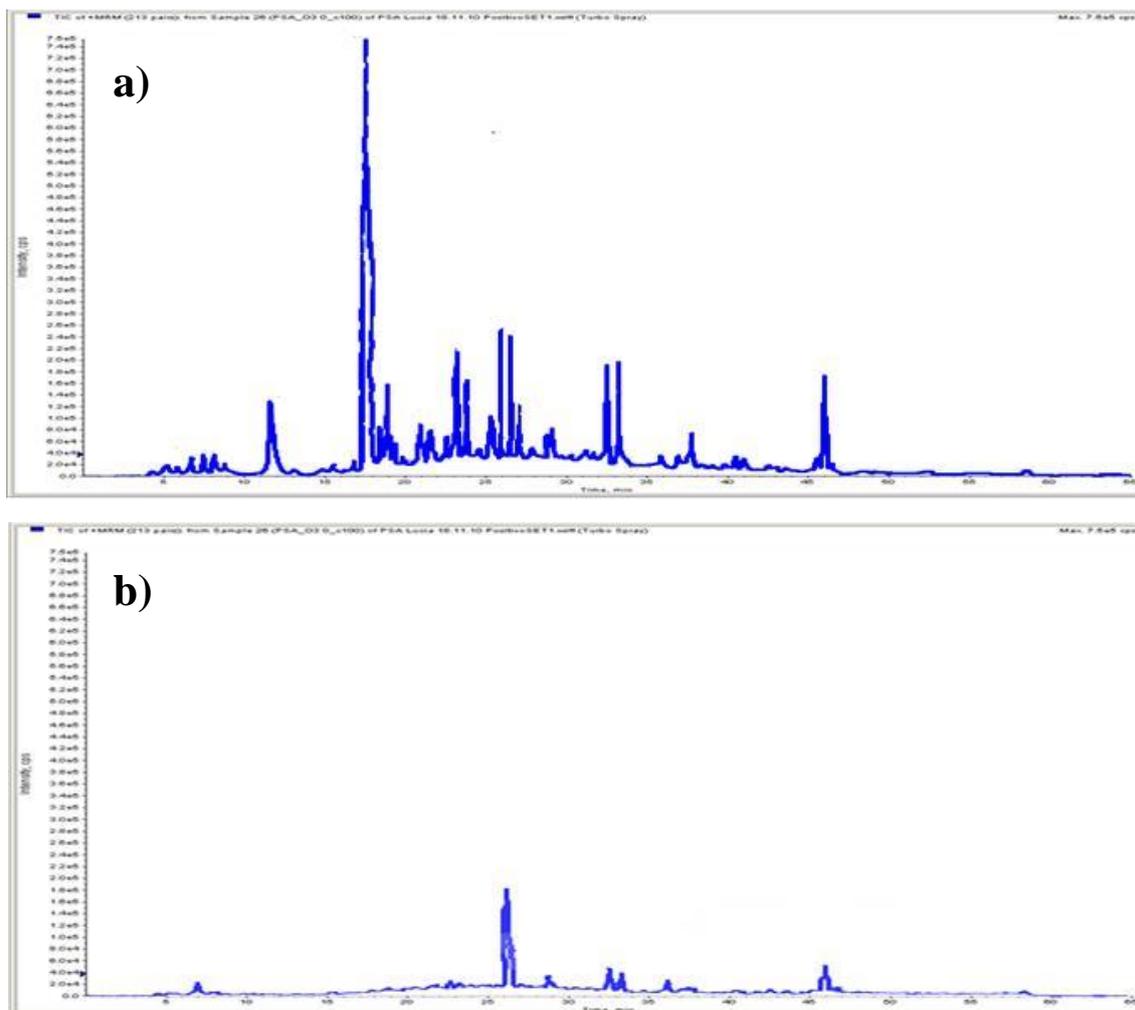


Figura 5.19 Cromatograma del análisis en LC-MS de las muestras inicial y final del proceso de ozonación a la misma escala: a) a $t=0$ min y b) $t=60$ min.

Finalmente, y teniendo en cuenta que una de las mayores desventajas del tratamiento por ozonación es el elevado coste energético para la producción de ozono, resulta necesario conocer el consumo de energía eléctrica por orden de magnitud (EEO por sus siglas en inglés) para dicho proceso. Este concepto se usa en la comparación y evaluación de los costes de diferentes tecnologías de tratamiento de aguas. Se define como la potencia eléctrica requerida para reducir la concentración de un compuesto de interés un orden de magnitud en un metro cúbico de agua. En este caso, se obtuvieron $0,8\text{-}3,5 \text{ kWh/m}^3$ correspondientes a $3,4\text{-}9,5 \text{ g de O}_3 \text{ por m}^3$. Además, en la evaluación económica de todo proceso es necesario tener en cuenta la relación entre los valores de EEO_{exp} y EEO_{real} (siendo el valor de EEO_{real} 0,3 veces el valor de EEO_{exp}) de acuerdo

con los estudios de Hansen et al. (2010), para el diseño de grandes generadores de ozono en un tratamiento de ozonación a gran escala.

5.3.2 Estudio de comparación entre ozonación y tratamientos mediante fotocátalisis solar a escala planta piloto.

La eficiencia de los diferentes tratamientos terciarios considerados en esta tesis doctoral para la eliminación de microcontaminantes presentes en efluentes de EDAR, se comparan basándose en aquellos parámetros principales que deben de ser evaluados para realizar su escalado a una aplicación real.

En la tabla 5.2 se muestran las concentraciones iniciales y los porcentajes de eliminación obtenidos para cada microcontaminante al concluir cada uno de los diferentes tratamientos terciarios propuestos. Se puede apreciar que los tratamientos de foto-Fenton solar y de ozonación consiguen eliminar prácticamente por completo (>99%) la gran mayoría de los contaminantes.

Tabla 5.2 Concentración inicial y porcentaje de eliminación de los microcontaminantes detectados en aguas efluentes de EDAR mediante los tratamientos terciarios estudiados.

Rango	Microcontaminante	Concentración Inicial (ng/L)	% Eliminado		
			TiO ₂	foto-Fenton	O ₃
[>1000] ng/L	4-AA	[1315-828]	>99	>99	>99
	4-AAA	[12702-1134]	74	>99	>99
	4-FAA	[4617-5234]	80	>99	>99
	4-MAA	[2824-243]	>99	>99	>99
	Atenolol	[1235-386]	74	>99	>99
	Bisfenol A	3495	-	-	>99
	Cafeína	[15457-3322]	66	99	97
	Cefotaxima	1985	>99	-	-
	Diclofenaco	[1323-414]	>99	>99	>99
	Diuron	[1081-123]	80	>99	>99
	Gemfibrozil	[2019-2862]	90	>99	>99
	Naproxeno	[2968-631]	>99	>99	>99
	Ofloxacino	[1614-555]	92	97	>99
	Paraxantina	[17750-5851]	95	>99	>99
	Trimetoprim	[1661-299]	84	98	98
	Hidroclorotiazida	[1305-281]	87	>99	>99
	Ibuprofeno	[5620-323]	>99	>99	93

Rango	Microcontaminante	Concentración Inicial (ng/L)	% Eliminado		
			TiO ₂	foto-Fenton	O ₃
[100-1000] ng/L	Antipyrina	[680-263]	>99	>99	>99
	Atrazina	[843-191]	42	96	85
	Azitromycina	[161-69]	87	>99	>99
	Carbamazepina	[114-50]	>99	80	>99
	Clorofeno	105	-	-	>99
	Ciprofloxacino	[538-305]	>99	>99	>99
	Codeina	[998-446]	>99	>99	>99
	Cotinina	[287-162]	38	64	69
	ÁcidoFenofibrico	[142-98]	>99	>99	87
	Furosemida	[213-100]	>99	>99	>99
	Indometacina	[436-48]	>99	>99	>99
	Isoproturon	[172-40]	>99	>99	82
	Ketoprofeno	[428-385]	>99	97	86
	Lincomycin	[192-83]	46	>99	>99
	Nicotina	[450-94]	28	97	>99
	Ranitidina	[726-313]	90	99	>99
	Simazina	[704-3]	>99	>99	>99
	Sulfametazina	236	91	>99	-
	Sulfametoxazol	[780-603]	>99	>99	>99
	Sulfapyridina	[131-75]	64	99	>99
Velafaxim	[539-169]	>99	>99	>99	
[0-100] ng/L	4-DAA	11	>99	>99	-
	Acetaminofen	73	>99	>99	-
	Benzafibrate	[49-44]	>99	>99	>99
	Clorfenvinfos	[47-29]	66	>99	>99
	Citalopram HBr	[98-17]	>99	>99	>99
	Claritromycina	[54-33]	67	94	>99
	ÁcidoClofibrico	3	-	-	>99
	Diazepan	[68-9]	>99	>99	87
	EpoxidoCarbm	15	-	-	>99
	Erytromycina	[78-64]	>99	>99	>99
	Famotidina	19	>99	>99	-
	Fluoxetina	1	-	-	>99
	Ifosfamida	8	-	-	>99
	ÁcidoMefenamico	[18-13]	>99	>99	>99
	Mepivacaina	[28-12]	>99	>99	>99
	Metronidazol	67	-	-	>99
	Nadolol	6	-	-	>99
	Norfloxacino	[60-29]	63	>99	>99
	Pravastatin	[75-44]	>99	>99	>99
	Primidona	[57-50]	57	>99	>99
	Propanolol	[19-17]	61	>99	>99
	Propyfenazona	32	>99	>99	-
	Salbutamol	81	70	>99	-
	Sotalol	3	-	-	>99
	Sulfadiazina	36	>99	>99	-
Terbutalin	85	>99	>99	-	

La tabla 5.3 muestra los valores específicos de dichos parámetros para cada ensayo: el tiempo de tratamiento, la energía solar acumulada (relacionada directamente con la superficie del campo de captadores necesaria para un tratamiento mediante fotocátalisis solar, y por lo tanto con los costes de inversión), el consumo de reactivos (relacionado con los costes de operación de cada proceso) y por último el porcentaje de degradación de la suma de microcontaminantes presentes en el efluente de la EDAR correspondiente.

Tabla 5.3. Resumen de los principales parámetros de operación observados para los tratamientos terciarios estudiados.

	Fotocátalisis Solar con TiO₂	Foto-Fenton Solar		Ozonación
Tiempo de tratamiento(min)	475		20	60
Q _{UV} (kJ/L)	212		2.3	-
Consumo de Reactivos (mg/L)	20 (TiO ₂) (recuperable)	54 (H ₂ O ₂)	9 (Fe(II))	9,5 (O ₃)
Carga de contaminantes(μg/L)	80		40	48

De los datos presentados en la tabla 5.3, se puede concluir que el tratamiento terciario mediante fotocátalisis heterogénea con bajas concentraciones de catalizador es mucho menos eficiente que el proceso de foto-Fenton solar en términos de energía acumulada y tiempo total de tratamiento para alcanzar porcentajes de eliminación de microcontaminantes similares. Considerando que el coste de inversión más importante en este tipo de tratamientos desarrollados bajo luz solar es la superficie del campo de captadores tipo CPC, que, a su vez, está directamente relacionado con la Q_{UV} requerida, el proceso de fotocátalisis heterogénea con bajas concentraciones de TiO₂ muestra unas necesidades de superficie mucho mayores que el proceso de foto-Fenton solar. En consecuencia, sería necesario llevar a cabo un estudio exhaustivo de optimización de la fotocátalisis heterogénea con bajas concentraciones de TiO₂ pero modificando el diseño del fotoreactor con objeto de aumentar la eficiencia global del proceso en sí y hacer competitivo dicho proceso con los demás tratamientos terciarios evaluados.

Por otro lado, en la comparación de la eficiencia del proceso de foto-Fenton solar frente a la ozonación, es importante remarcar que el tiempo total requerido para eliminar el 99% de la carga inicial de microcontaminantes mediante el primero es sólo de 20 minutos (14 minutos de t_{30w}) frente a los 60 minutos que necesita la ozonación.

Además, el consumo de reactivos es de 54 mg/L de H₂O₂ y 9,5 mg/L de ozono para eliminar el mismo porcentaje de microcontaminantes.

Otro factor importante es la capacidad para mineralizar la carga orgánica residual presente en el efluente de EDAR, teniendo en cuenta que eliminar este COD residual no es el objetivo de un tratamiento terciario. Como ya se ha visto anteriormente, una vez finalizado el tratamiento mediante ozonación, aún se observaron restos de intermedios de reacción generados durante la degradación de los microcontaminantes (Figura 5.19). Sin embargo, en el proceso de foto-Fenton solar, el COD sufrió una reducción significativa mostrando una significativa eliminación de los subproductos de degradación, tal y como se puede comprobar de forma cualitativa en la figura 5.20. En esta figura se muestran los cromatogramas correspondientes al análisis de espectrometría de masas de las muestras inicial y final del tratamiento mediante foto-Fenton solar. En este caso, en la muestra final no se aprecian señales significativas correspondientes a productos intermedios de reacción.

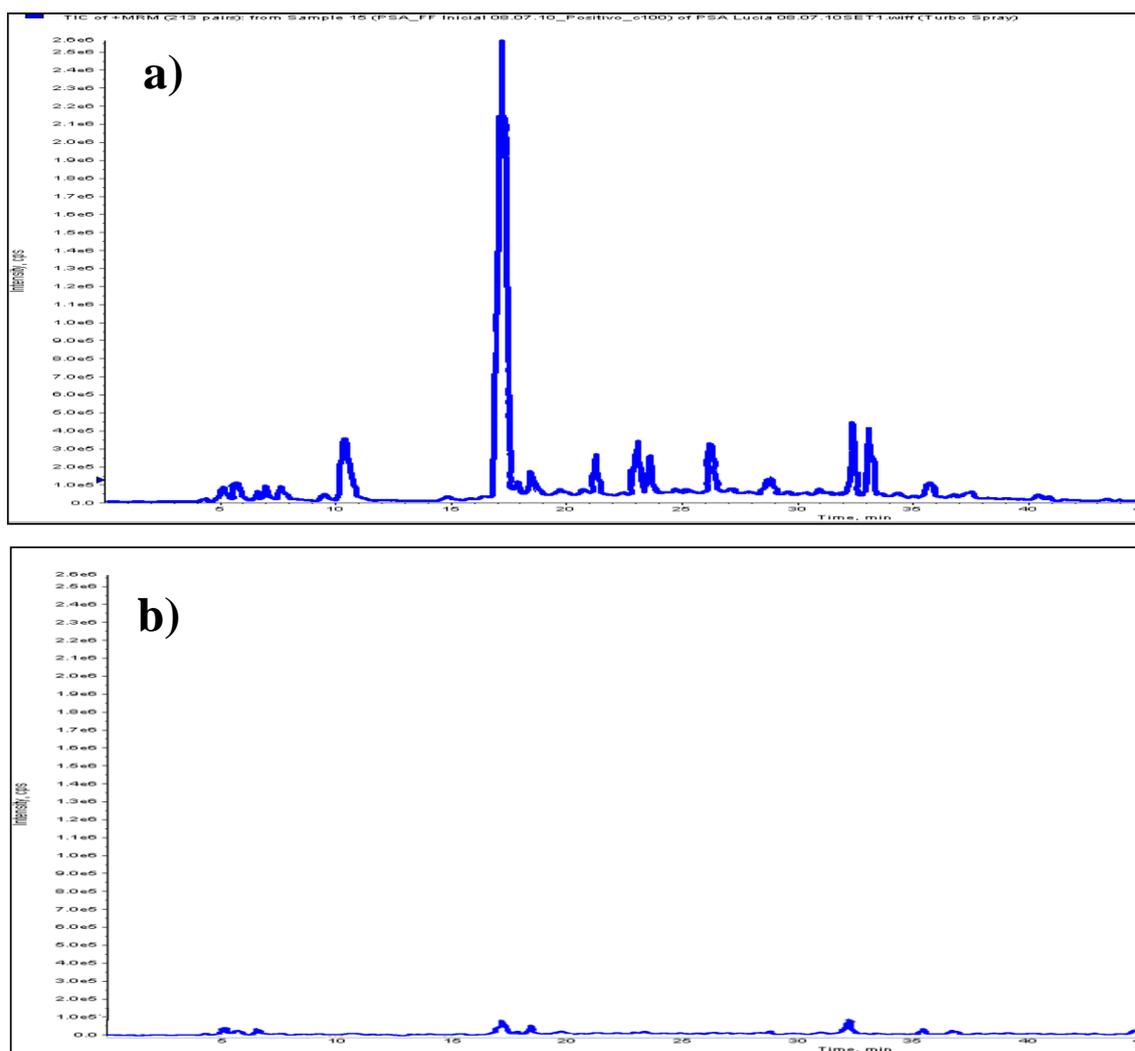


Figura 5.20 Cromatograma del análisis en LC-MS de las muestras inicial y final del proceso de foto-Fenton solar a la misma escala: a) a $t_{30W}=0$ min y b) $t_{30W}=14$ min.

5.3.2.1 Evaluación de la toxicidad.

De forma general el agua de salida de una EDAR debe presentar toxicidad nula para cumplir con los límites establecidos legalmente (*Real Decreto 1620/2007*). Sin embargo cuando se plantea el tratamiento terciario de la misma con objeto de eliminar cierta concentración de microcontaminantes persistentes, es necesario asegurarse de que los posibles intermedios de reacción generados no incrementen la toxicidad del efluente. Aunque la presencia de microcontaminantes a tan pequeña concentración no suele ser suficientemente significativa como para afectar a la toxicidad aguda (a corto plazo), empieza a ser conocido su efecto dañino a largo plazo, lo cual se detecta mediante análisis de toxicidad crónica.

En esta tesis doctoral y como primera aproximación se llevaron a cabo ensayos de toxicidad aguda a lo largo de los diferentes tratamientos terciarios estudiados. Para ello se emplearon dos procedimientos para la medida de la toxicidad en las muestras seleccionadas para cada ensayo: porcentajes de inhibición de la bioluminiscencia emitida por la bacteria marina *Vibrio fischeri* y velocidad de consumo de oxígeno de los fangos activos procedentes de la EDAR.

En la figura 5.21 se muestran los resultados obtenidos relativos al porcentaje de inhibición de la bioluminiscencia emitida por *Vibrio fischeri*, para las muestras tomadas durante los diferentes tratamientos terciarios aplicados. Como se puede observar, en ninguno de los casos se obtuvieron elevados valores de inhibición, nunca por encima del 50%. Durante el tratamiento por foto-Fenton se aprecia un aumento en el porcentaje de inhibición, sin embargo vuelve a decrecer al final del tratamiento.

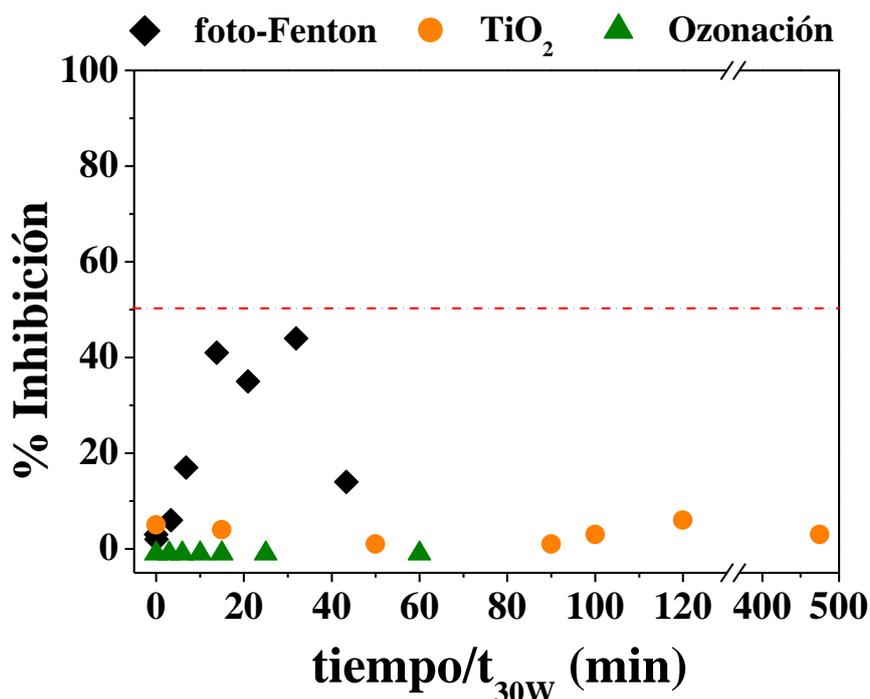


Figura 5.21 Análisis de la toxicidad mediante el ensayo con *Vibrio fischeri* a las muestras tomadas a lo largo de los tres tratamientos terciarios considerados.

En segundo lugar, se realizaron ensayos de toxicidad mediante respirometría. Esta técnica es más representativa de la realidad, ya que estudia el comportamiento de toda la comunidad bacteriana de un lodo activo frente a una única especie extremadamente

sensible, como es el caso de la bacteria marina *Vibrio fischeri* (Gutiérrez et al. 2002). En la tabla 5.4 se resumen los resultados obtenidos de los ensayos de respirometría con las muestras colectadas al inicio de cada tratamiento, una vez transcurrido la mitad del tiempo de tratamiento y al final del mismo.

Tabla 5.4. Porcentajes de inhibición obtenidos mediante el test de toxicidad por respirometría.

	Fotocatálisis solar heterogénea con TiO₂	Foto-Fenton solar	Ozonación
t=0	1	1	12
t=1/2 tr	0	7	9
t=tr	0	0	0

tr: tiempo total de tratamiento

Se puede observar claramente cómo todas las muestras medidas presentan una toxicidad insignificante o nula. Sólo para el caso del tratamiento mediante foto-Fenton solar se detecta un ligero incremento de la toxicidad que al final del mismo vuelve a reducirse hasta un porcentaje de inhibición del 0%. Por otro lado, las muestras tomadas durante la ozonación del efluente de EDAR presentan, en general, porcentajes de inhibición levemente mayores al inicio y mitad del proceso, aunque finalmente se reducen también hasta alcanzar el 0%. Por consiguiente, no sólo el efluente de EDAR, sino también las muestras intermedias deben describirse como no tóxicas. .

Teniendo en cuenta los resultados de toxicidad obtenidos mediante ambos procedimientos, se puede concluir que en ningún caso los tratamientos terciarios estudiados modifican significativamente la toxicidad de los efluentes de EDAR. Por lo que los intermedios de reacción generados durante la degradación de los microcontaminantes presentes en los efluentes no provocan un aumento importante de la toxicidad de los mismos.

5.3.2.2 Evaluación económica.

Los tratamientos terciarios de foto-Fenton solar y ozonación también han sido comparados desde un punto de vista económico. De este modo, se han considerado los principales parámetros económicos que afectan a ambos procesos relativos a los costes de operación: tales como el consumo eléctrico y de reactivos, y la mano de obra así como los costes de inversión, con objeto de obtener el coste por metro cúbico de

efluente de EDAR tratado. Para la estimación de los parámetros económicos se establece un caudal de diseño de 5.000 m³/día. Por otro lado, los precios de comercialización industrial utilizados para llevar a cabo los cálculos económicos son: 0,45 €/m³ para el peróxido de hidrógeno; 0,72 €/kg para el sulfato ferroso empleado como fuente de iones Fe²⁺; 0,10 €/m³ para el ácido sulfúrico; 0,07 €/kWh de electricidad utilizada; 0,15 €/kg de oxígeno empleado en la generación de ozono. En cuanto a la mano de obra, ésta se estableció en 18,8 €/h. Por otro lado, y de acuerdo con los datos facilitados por el fabricante del sistema de ozonación (TRAILIGAZ (Labo 5 LOX)), se consideraron 23,1 €/kg de ozono producido (a 20 W de potencia, utilizando un flujo de oxígeno de 100 L/h y el 70% de la transferencia de ozono).

En la tabla 5.5 se recogen los principales costes de inversión y operación por m³ de agua tratada (efluentes de EDAR) relacionados con la aplicación de los procesos de foto-Fenton solar y ozonación para eliminar más de un 90% y un 98% de la suma de los microcontaminantes presentes en el agua.

Tabla 5.5 Análisis económico comparativo entre los procesos de foto-Fenton solar y ozonación.

% Eliminado de Microcontaminantes	Foto-Fenton solar		Ozonación	
	90%	98%	90%	98%
Reactivos	0,06	0,14	0,16	0,22
Mano de Obra	0,03	0,05	0,05	0,05
Electricidad	0,004	0,010	0,010	0,020
Inversión	0,09	0,15	0,23	0,27
Total	0,188	0,358	0,450	0,560

Es importante destacar los bajos costes de inversión para el proceso de foto-Fenton solar (0,15 €/m³) asociados a un campo de captadores solares tipo CPC de 14.000 m², frente a la inversión de proceso de ozono (0,27 €/m³). En lo referente al consumo de reactivos, los costes correspondientes al proceso de foto-Fenton solar incluyen H₂SO₄ (0,25 L/m³ de efluente tratado) y NaOH (0,2 g/m³ de efluente tratado) necesarios para los ajustes de pH (2,8 y 6 antes y después del tratamiento, respectivamente), además del consumo de peróxido de hidrogeno y la sal de hierro necesarios para el tratamiento

terciario propiamente dicho. El coste total de operación del proceso de foto-Fenton solar ($0,20 \text{ €/m}^3$) resulta ser algo menor que el correspondiente al proceso de ozonación ($0,29 \text{ €/m}^3$) debido a los elevados costes de generación de ozono (O_2 y electricidad). Sin embargo es necesario aclarar que en la actualidad existen generadores de ozono mucho más eficientes que el empleado en esta tesis doctoral, para los que los costes de operación se ven significativamente reducidos, gracias, entre otros factores, al empleo de aire en lugar de oxígeno puro para la generación del ozono.

También es importante resaltar que cuando el porcentaje de degradación de los microcontaminantes se incrementa hasta un 98%, el coste de inversión del tratamiento de foto-Fenton solar aumenta significativamente, ya que el campo de captadores CPC es directamente proporcional a la energía acumulada necesaria para eliminar los microcontaminantes. Para el caso del proceso de ozonación, es el consumo de reactivos y la electricidad los que se ven afectados por el incremento en el porcentaje de eliminación de microcontaminantes, mientras que los costes de inversión apenas varían.

6 Análisis de viabilidad del sistema biológico de lecho fijo combinado con foto-Fenton solar para el tratamiento de aguas residuales municipales

En este capítulo de la tesis doctoral se presenta el estudio de la eficiencia en la eliminación de microcontaminantes presentes en aguas residuales municipales de un sistema combinado formado por un reactor biológico de lecho fijo y un proceso de foto-Fenton solar.

Una vez monitorizado y estudiado en profundidad el comportamiento de fármacos tipo, a concentraciones semejantes a las encontradas en efluentes de EDAR, en un reactor biológico avanzado de lecho fijo (capítulo 4), se procede a su aplicación como tratamiento biológico secundario alternativo al sistema convencional. Se espera como efluente de este RLF un agua residual tratada que presente una menor carga contaminante (en el rango de ng/L) así como una elevada estabilidad frente a cambios bruscos en la caracterización del agua (en cuanto a microcontaminantes se refiere) a la entrada de la EDAR.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el capítulo 5 se decide seleccionar el proceso fotocatalítico solar mediante foto-Fenton como el más adecuado para llevar a cabo el tratamiento terciario de dichas aguas residuales y lograr la completa eliminación de los microcontaminantes para su posterior reutilización en diferentes posibles aplicaciones.

6.1 Tratamiento biológico avanzado de aguas residuales municipales mediante reactor de lecho fijo.

A partir de los resultados positivos encontrados con respecto a la capacidad del RLF para tratar un agua residual municipal enriquecida con una mezcla de cuatro fármacos tipo (tal y como se demuestra en el capítulo 4), resulta factible estudiar la viabilidad de dicho sistema biológico centrando la atención en la eliminación y/o retención de todos los microcontaminantes detectados en el agua real. Con este objetivo, se llevó a cabo la depuración de las aguas residuales municipales tal y como se recogieron de la entrada de la EDAR, sin enriquecer, y llevando a cabo una determinación analítica avanzada de la concentración real de los numerosos microcontaminantes contenidos en las mismas mediante LC-MS/MS, siguiendo el método descrito en el apartado experimental.

6.1.1 Operación del RLF en modo discontinuo.

Para llevar a cabo la operación de este sistema biológico avanzado en modo discontinuo, se alimentó con agua residual procedente de la salida del tratamiento primario de la EDAR. Esta agua fue utilizada según fue recibida, sin adiciones de reactivo o contaminantes extra. Es importante tener esto en cuenta porque, a pesar de que la relación entre la carga orgánica y la concentración de amonio en el agua residual colectada era superior a la que de forma teórica suele definirse para un sistema biológico estándar (100:20), no se añadió ninguna fuente extra de carbono con el fin de no cambiar las condiciones establecidas en el sistema biológico convencional de la misma EDAR y poder realizar comparaciones. De acuerdo con esto, el proceso de nitrificación se considera la etapa limitante dentro del proceso biológico.

Al igual que ocurría durante la evaluación del RLF para el tratamiento de aguas residuales municipales enriquecidas, al ser un sistema completamente aireado, el proceso de desnitrificación no se favorece.

La figura 6.1 muestra los resultados de cinco ciclos de tratamiento en el sistema RLF en modo discontinuo. En primer lugar, se observa que la concentración inicial de COD (dentro del rango entre 60 y 80 mg/L) se degrada en todos los casos hasta aproximadamente 10 mg/L, lo que se traduce en una respuesta estable del sistema. Adicionalmente, la máxima capacidad de degradación del COD mediante este sistema se encuentra en 9,2 mg/L·h. Desde el punto de vista de la conversión de la concentración inicial de amonio a nitrato (proceso de nitrificación), la máxima capacidad de tratamiento observada es de 5,8 mg/L·h.

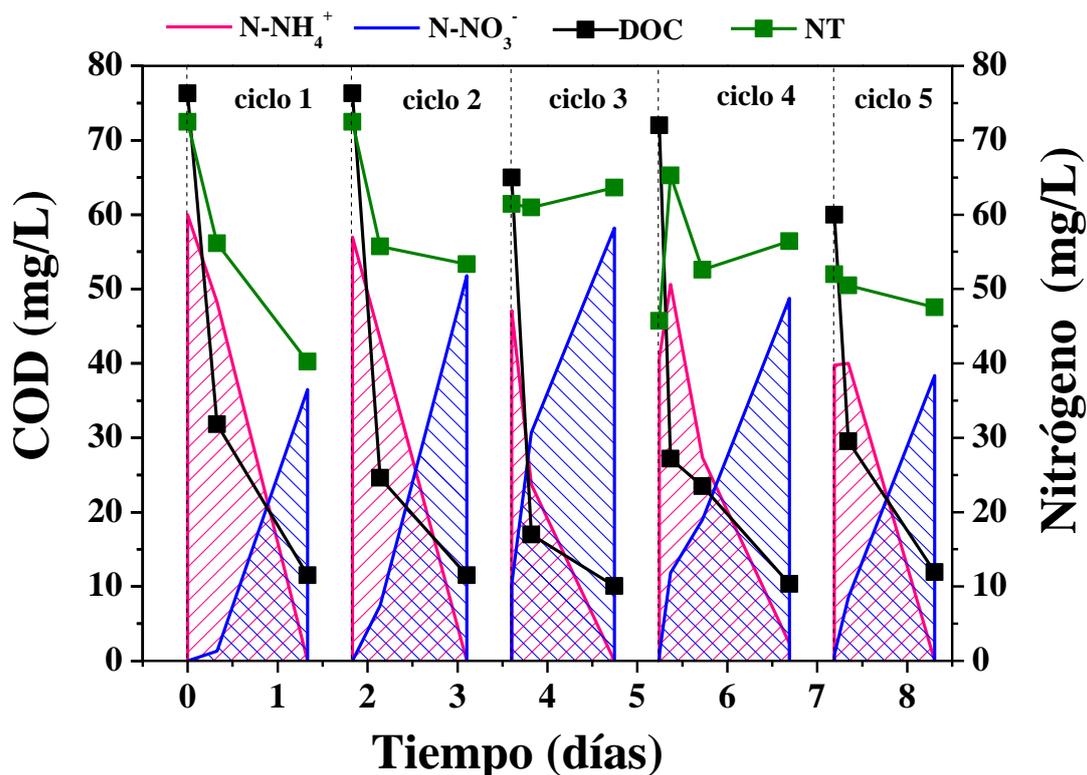


Figura 6.1 Seguimiento del COD y concentraciones de $N-NH_4^+$, $N-NO_3^-$ y nitrógeno total (NT) durante los ciclos de operación en modo discontinuo del RLF.

También es preciso comentar cómo los valores de NT aumentan durante el tercer ciclo debido a un incremento en la aparición de nitrato en el sistema biológico. Este efecto fue provocado, probablemente, por un tiempo de residencia insuficiente en el RLF durante los primeros ciclos de operación. Esto dio lugar a una acumulación de amonio en el sistema biológico ya que el proceso de nitrificación normalmente tiene lugar después de la degradación del carbono orgánico presente en el agua residual. El retardo en el proceso de conversión de amonio a nitrato, provocó que la concentración total de nitrato fuera aumentando a lo largo de los ciclos y en consecuencia también el NT. Este comportamiento fue notorio hasta que el tiempo de residencia en el cuarto ciclo se alargó y el sistema logró purgarse en cuanto al proceso de nitrificación se refiere.

Adicionalmente, las muestras tomadas al finalizar los ciclos primero, segundo y quinto fueron pre-tratadas, concentradas y analizadas por LC-MS/MS. Los resultados se presentan en la tabla 6.1. En general, se observa que la concentración total de microcontaminantes detectados no supera los 17 $\mu g/L$ en ninguna de las muestras

finales del tratamiento en discontinuo. Este valor es mucho menor que los observados normalmente en los efluentes de la EDAR, los cuales se suelen encontrar dentro de un rango entre 40 y 80 $\mu\text{g/L}$ según la variabilidad del agua residual municipal (*Martínez-Bueno et al. 2012 b*).

El comportamiento de cada microcontaminante detectado presenta una evolución completamente diferente, por ejemplo algunos compuestos fueron encontrados en todas las muestras a concentraciones casi constantes, como es el caso de la antipirina (450 ng/L), hidroclorotiazida (800 ng/L) o el metabolito de la dipirona, 4-FAA (4-formilaminoantipirina), detectado a la mayor concentración (3 $\mu\text{g/L}$). Pero también se detectaron otros contaminantes, como ketoprofeno, genfibrozil o 4-acetilaminoantipirina (4-AAA), que fueron cuantificados en todas las muestras a diferentes concentraciones. Por otro lado, otros contaminantes no aparecieron en todas las muestras recogidas al final de estos tres ciclos, como furosemida, que se detectó a una concentración de 1,2 $\mu\text{g/L}$ en el efluente del segundo ciclo y no se observó en el quinto. Tampoco aparecieron en este último ciclo compuestos como el diclofenaco o la paraxantina, aunque estos compuestos seguían una tendencia a aumentar su concentración en los efluentes tras la muestra colectada en el segundo ciclo. Este efecto puede atribuirse a las propiedades de adsorción de los compuestos sobre la biopelícula que compone el lecho fijo sobre los soportes del reactor biológico.

Tabla 6.1. Microcontaminantes detectados en los efluentes de varios ciclos del RLF durante su operación en modo discontinuo.

	Ciclos		
	1	2	5
	(ng/L)		
4-FAA	3977	3593	3047
4-AAA	281	1736	640
Ofloxacino	1048	1022	685
Hidroclorotiazida	855	764	805
Gemfibrozil	32	1979	1247
Ciprofloxacina	765	712	492
Diclofenaco	767	840	-
Furosemide	757	1266	-
Cafeína	201	81	75
Antipirina	458	443	448
Bisphenol A	252	275	396
Ranitidina	213	414	265
Ketoprofeno	235	551	555
Velafaxim	309	242	342
Sulfametoxazol	152	272	97
Paraxantina	85	12	-
Σ Resto	1722	2293	1748
Total	12109	16495	10841

6.1.2 Operación del RLF en modo continuo.

Tras la evaluación del RLF operado en modo discontinuo y, conocida su capacidad máxima de tratamiento para dichas condiciones de operación, se procede a su evaluación en modo continuo, desde el punto de vista de depuración de la carga orgánica, del comportamiento de los microcontaminantes detectados en el agua residual municipal y de la eficiencia en el proceso de nitrificación. El tiempo de residencia (t_R) durante el proceso en continuo depende del caudal de alimentación seleccionado. Este caudal se varió durante esta fase experimental desde 1,15 L/h ($t_R=26$ h) hasta 3,15 L/h ($t_R=9,5$ h) con el fin de encontrar la capacidad máxima de tratamiento del sistema biológico en este modo de operación.

En la figura 6.2 se muestra la evolución de los valores de COD, NT, y las concentraciones de las especies nitrogenadas medidas en el agua depurada, durante la experimentación en continuo a los diferentes caudales de alimentación ensayados. Durante la primera etapa de la operación en modo continuo, se seleccionó, como punto de partida, un caudal de alimentación conservativo de 1 L/h, ya que es

aproximadamente equivalente a la máxima capacidad de tratamiento observada durante la operación del RLF en discontinuo. En el gráfico se puede ver que la concentración de COD en el efluente no se ve afectada por variaciones en el caudal de entrada, ya que durante todo el proceso se mantiene en torno a los 10 mg/L, teniendo en cuenta que el COD inicial que presentaba el agua residual municipal se encontraba entre 30 y 100 mg/L.

Por otro lado, la concentración de amonio se puede considerar el parámetro clave para observar el correcto funcionamiento del RLF. Recordemos que la concentración inicial de amonio se encuentra entre 40 y 90 mg/L, así el proceso de nitrificación se debe considerar como limitante de la capacidad de tratamiento para este sistema biológico. De acuerdo con este criterio, el seguimiento de la concentración de amonio a la salida no mostró cambios significativos frente a cambios de caudal de alimentación, hasta que éste fue incrementado de 2,8 a 3,1 L/h. En este punto, la concentración de NH_4^+ comenzó a aumentar hasta alcanzar valores semejantes a los medidos en el agua residual inicial. En consecuencia, queda claro que bajo dichas condiciones el sistema llegó a un estado de sobrealimentación, considerándose, pues, que el máximo caudal de alimentación en modo continuo debía encontrarse por debajo de 3,1 L/h.

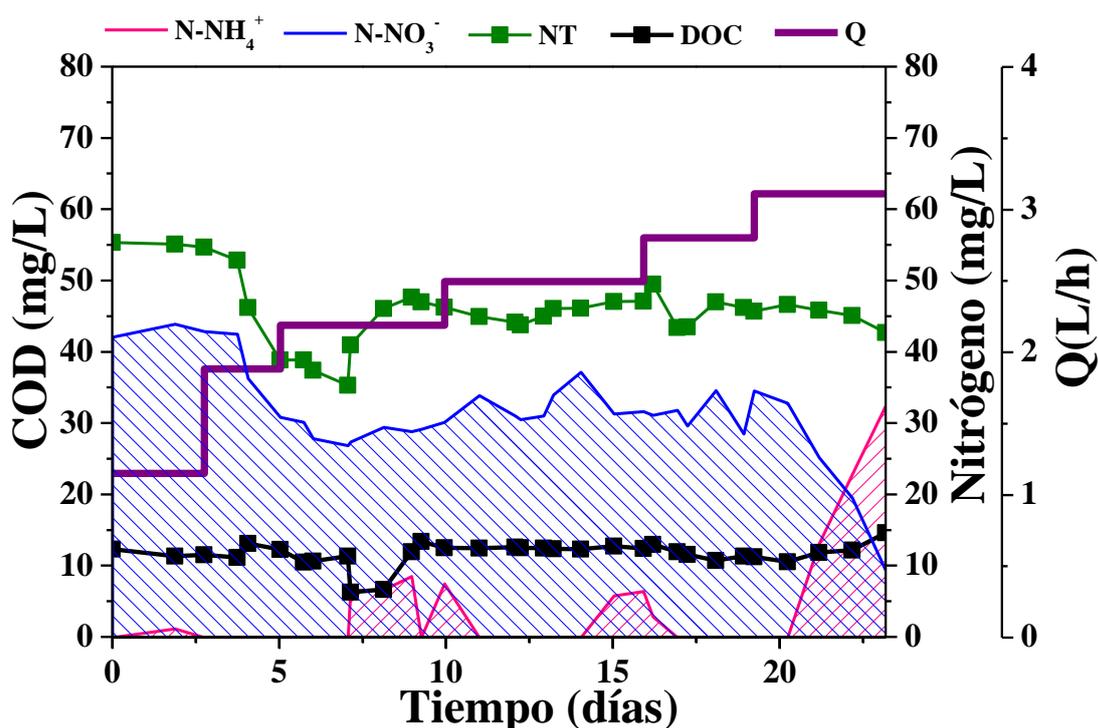


Figura 6.2 Seguimiento del COD, el NT, N-NH₄⁺ y N-NO₃⁻ durante la operación en modo continuo del RLF a diferentes caudales de alimentación (Q).

La tabla 6.2 muestra la concentración de los microcontaminantes detectados y cuantificados en algunas muestras colectadas durante el tratamiento biológico en continuo. Estos resultados también confirman que el caudal de alimentación de 3,1 L/h claramente sobrepasa la capacidad de tratamiento del RLF. Por ejemplo, la cafeína y su metabolito, paraxantina, se encuentran a concentraciones superiores a 2 y 1 µg/L, respectivamente en la muestra correspondiente a este caudal máximo estudiado, aunque sus concentraciones en las muestras tomadas a menores caudales de alimentación eran despreciables (tabla 6.2). Esta misma tendencia se puede observar para los compuestos sulfametoxazol, 4-FAA, o ranitidina. En consecuencia, y desde el punto de vista de la eliminación de microcontaminantes presentes en el agua residual municipal, el máximo caudal de alimentación para la operación del RLF en modo continuo se puede establecer en 2,8 L/h.

Tabla 6.2. Microcontaminantes detectados en los efluentes del RLF a diferentes caudales de alimentación en continuo.

	Caudales (L/h)		
	1.15	2.5	3.1
	(ng/L)		
4-FAA	3733	3140	4593
4-AAA	809	4876	4489
Ofloxacino	1525	333	937
Hidroclorotiacida	895	985	1073
Gemfibrozil	801	532	671
Ciprofloxacina	981	777	931
Diclofenaco	605	509	720
Furosemida	66	600	576
Cafeína	31	443	2213
Antipyrina	547	299	309
Bisfenol A	504	412	400
Ranitidina	267	337	474
Ketoprofeno	276	128	217
Velafaxim	280	220	309
Sulfamethoxazol	248	324	565
Paraxantina	-	295	1025
Σ Resto	1742	2625	5181
Total	13300	16840	24690

6.2 Seguimiento de la adsorción de microcontaminantes en la biomasa adherida a los soportes del RLF.

Con el fin de estudiar la evolución de la concentración de los microcontaminantes retenidos en la biomasa fijada en los soportes que componen el RLF, se extrajeron muestras representativas de soportes durante las diferentes etapas del tratamiento, es decir, durante la puesta en marcha, la operación en modo discontinuo y continuo, y, finalmente, tras operar el sistema por encima de su capacidad de tratamiento (3,1 L/h operando en continuo).

En la primera columna de la tabla 6.3 se presentan los resultados del análisis de la concentración de microcontaminantes presentes en la suspensión de fangos activos correspondientes a la recirculación concentrada (sólidos volátiles=3,4 g/L) del tratamiento biológico convencional de la EDAR; de donde fueron recogidos los fangos activos para inocular el sistema biológico de lecho fijo. Se hace evidente una vez más, el contenido elevado en un gran número de contaminantes a concentraciones superiores a la decena de $\mu\text{g/L}$. Por ejemplo, el antibiótico ofloxacino se detecta a una

concentración de 20,3 $\mu\text{g/L}$, el cual, como ya se comentó, presenta gran tendencia a ser retenido en la biomasa del sistema biológico. También compuestos como gemfibrocil, ciprofloxacina, antipirina o 4-FAA presentan concentraciones muy elevadas.

Por otro lado, en la tabla 6.3 también se muestran los resultados del estudio de extracción de la biomasa adherida a los soportes del RLF en diferentes etapas de su operación. Es importante destacar que las unidades seleccionadas para medir estas concentraciones son ng/dm^3 de volumen del RLF ocupado por soportes, el porcentaje en peso de biomasa es 52% y la densidad aparente (ρ_{ap}) de los soportes K1 con biopelícula adherida es de $0,34 \text{ kg/dm}^3$.

En primer lugar, se determinó la concentración de contaminantes adsorbidos sobre la biomasa de los soportes justo después de la puesta en marcha del RLF. En este caso los microcontaminantes que se detectaron en mayor concentración fueron bisfenol A y gemfibrocil en torno a $1 \mu\text{g/L}$, y nicotina alrededor de $2 \mu\text{g/L}$. A continuación, se presentan las concentraciones de microcontaminantes detectados en varias muestras de soportes tomadas a lo largo de la experimentación en modo continuo del RLF (para los diferentes caudales de alimentación estudiados). Como se puede ver (tabla 6.3), no aparecen rangos de concentraciones muy amplios, por lo que se puede decir que se establece un equilibrio de adsorción dando lugar a un estado estacionario en términos de retención de contaminantes en la biopelícula. Una vez más, los contaminantes que presentan mayor concentración son nicotina, gemfibrocil y bisfenol A, confirmándose que los fármacos sulfametoxazol y carbamacepina no presentan tendencia a ser retenidos ya que se encuentran a concentraciones muy pequeñas entorno a las decenas de ng/dm^3 de soportes.

Finalmente se extrajo una muestra de soportes tras la operación del RLF en continuo a un caudal de 3,1 L/h, el cual sobrepasaba la capacidad máxima de tratamiento del sistema biológico. Es evidente que la biomasa se sobresatura de algunos microcontaminantes que presentan mayor tendencia a ser retenidos. Este es el caso del antibiótico ofloxacina, detectado a una concentración de $4 \mu\text{g/dm}^3$ en esta última muestra.

Tabla 6.3. Seguimiento de la concentración de los microcontaminantes adsorbidos sobre la biopelícula formada en los soportes K1 del RLF para diferentes etapas de operación.

	<i>Fango activo de EDAR</i> (ng/L)	<i>Puesta en marcha</i> (ng/dm ³)	<i>Estado Estacionario</i> (ng/dm ³)	<i>Sistema saturado</i> (ng/dm ³)
4-AA	910	-	-	-
4-AA2	290	-	-	-
4-AAA	70	-	295-306	70
4-FAA	14400	-	320-363	550
Antipirina	10280	-	26-50	1230
Atenolol	220	36	0-10	10
Atrazina	50	-	-	-
Azitromicina	600	-	80-100	180
Benzafibrato	500	15	16-20	30
Bisfenol A	3370	909	577-685	850
Cafeína	-	-	90-122	260
Carbamazepina	715	23	20-30	10
Clorfenvinfos	-	-	0-5	0
Ciprofloxacina	11500	-	70-140	520
CitalopramHBr	900	70	70-90	70
Claritromicin	30	5	-	-
Codeína	780	-	-	40
Cotina	310	294	232-260	280
Diclofenaco	3220	127	130-132	455
Diuron	300	72	70-90	90
Erytromycina	470	-	-	-
Ácido Fenofibrico	190	-	-	-
Furosemida	3280	600	600-610	770
Gemfibrocil	35960	1045	1070-1120	1500
Hidroclorotiazida	8690	589	570-580	730
Ibuprofeno	1190	224	290-320	490
Indometacina	140	-	-	-
Ketoprofeno	3640	-	-	20
Lincomycin	440	-	-	30
Nicotina	520	2026	910-1000	1620
Norfloxacin	790	-	-	-
Ofloxacin	20310	-	50-180	3930
Paraxantina	-	-	34-50	80
Pravastatin	120	18	20-30	45
Salbutamol	0	30	-	20
Ácido Salicilico	980	41	0-50	20
Sotalol	-	13	-	-
Sulfametoxazol	1020	-	10-30	10
Trimetoprim	1230	-	0-32	15
Velafaxim	1190	43	35-55	30

6.3 Comparación del sistema biológico RLF y un sistema de fangos activos de EDAR convencional para el tratamiento de aguas residuales municipales.

En este apartado se presenta una comparación entre la viabilidad en la eliminación de los microcontaminantes presentes en aguas residuales municipales de un sistema convencional de fangos activos de EDAR y el RLF desarrollado y evaluado en esta tesis doctoral. Es preciso mencionar que no se trata de una comparación rigurosa, ya que para un fin semejante sería necesario un seguimiento estricto tanto del influente como del efluente de la EDAR durante un periodo de tiempo representativo, ya que la variabilidad de las aguas residuales urbanas y las características de operación en continuo de una EDAR dificultan la tarea de establecer de forma rigurosa la cantidad exacta de microcontaminantes eliminada.

En nuestro caso, se tomaron muestras de las corrientes de entrada y salida de la EDAR de forma semanal durante el periodo equivalente a la experimentación en el RLF instalado en la Plataforma Solar de Almería, con el fin de comparar ambos efluentes biotratados de la manera más cercana en el tiempo posible.

De este modo, en la tabla 6.4 se muestran los porcentajes de eliminación de microcontaminantes para el tratamiento biológico convencional de la EDAR y en el RLF. En general, se obtienen mayores porcentajes de eliminación mediante el sistema de biomasa fijada que a través del sistema convencional. Además, se puede observar que los rangos de porcentajes obtenidos en el caso del RLF son más estrechos, lo que indica que los efluentes son más estables, no solo en términos de degradación del COD y eliminación del NH_4^+ , sino también en eliminación de los microcontaminantes, frente a cambios significativos en las características del agua residual municipal de entrada. Gracias a su diseño, al igual que un sistema biológico de membranas (MBR), el sistema biológico de lecho fijo siempre presenta una elevada capacidad para amortiguar cambios bruscos en las características del agua residual influente al proceso.

Tabla 6.4. Comparación del porcentaje de eliminación de los microcontaminantes presentes en las aguas residuales municipales de entrada y en los efluentes de EDAR y del RLF estudiado.

Contaminantes	Rangos de concentración entrada	Efluentes de EDAR	Efluentes del RLF
	(ng/L)	% Eliminado	
Paraxantina	874 - 17750	0% - 67%	93% - 99%
Cafeína	3840 - 15457	0% - 79%	97% - 99%
4-DAA	890 - 12702	0% - 91%	24% - 42%
Ibuprofeno	726 - 11278	nd - 94%	99% - 99%
4-AA	11 - 11039	nd - 97%	99% - 99%
Diuron	1081 - 9281	nd - 88%	79% - 86%
Ofloxacin	1614 - 7499	78% - 93%	95% - 99%
Cefotaxima	1985 - 7402	nd - 73%	nd - nd
4-AAA	1315 - 6725	80% - 88%	nd - nd
4-FAA	4617 - 5831	10% - 21%	88% - 94%
4-MAA	2824 - 5697	50% - 96%	97% - 98%
Naproxeno	nd - 2968	0% - 79%	98% - 98%
Hidroclorotiazida	780 - 2631	nd - 70%	88% - 89%
Gemfibrozil	nd - 2019	nd - 0%	98% - 99%
AcidoMefenamico	28 - 1846	98% - 99%	nd - nd
Trimetoprim	nd - 1661	nd - 38%	67% - 99%
Diclofenaco	nd - 1323	nd - 0%	22% - 77%
Atenolol	nd - 1235	0% - 69%	96% - 99%
Ciprofloxacina	450 - 1168	54% - 61%	98% - 99%
Ketoprofeno	539 - 1090	51% - 65%	99% - 99%
Sulfametoxazol	nd - 999	40% - 51%	95% - 99%
Carbamazepina	172 - 452	62% - 89%	80% - 93%
Ranitidina	287 - 966	68% - 70%	77% - 92%
Isoproturon	nd - 843	95% - 0%	45% - 56%
Nadolol	nd - 797	nd - 99%	- 99%
Metoprolol	nd - 788	nd - nd	91% - 96%
Sulfapyridina	428 - 760	44% - 90%	94% - 95%
Ifosfamida	nd - 737	99% - 100%	nd - nd
Sulfametazina	131 - 729	nd - 82%	79% - 99%
Clorfenvinfos	98 - 707	86% - 93%	93% - 99%
Cotinina	nd - 704	0% - 76%	nd - 99%
Velafaxima	323 - 694	53% - 60%	78% - 83%
ClomipraminaHCl	nd - 682	nd - nd	73% - 81%
Antipyrina	nd - 681	nd - 0%	nd - nd
Urbason	nd - 652	nd - 99%	98% - 99%
Diazepan	29 - 651	96% - 98%	91% - 96%
Metronidazol	nd - 641	nd - 90%	94% - 97%
Azithromycin	32 - 558	71% - 94%	99% - 99%
Nicotina	281 - 489	43% - 81%	99% - 99%
Omeprazol	nd - 375	12% - 23%	58% - 84%
Carbamazepina Epoxido	nd - 350	nd - 96%	55% - 71%
Atrazina	23 - 305	38% - 56%	89% - 95%
Simazina	nd - 236	0% - 96%	3% - 92%
Propanolol	18 - 89	79% - 79%	98% - 99%
Clarithromycin	75 - 85	11% - 61%	92% - 99%
Sulfadiazina	nd - 81	nd - 0%	73% - 85%
Acetaminofen	29 - 79	0% - 63%	82% - 95%
ÁcidoFenofibrico	nd - 78	0% - 0%	96% - 99%
Pravastatin	73 - 77	nd - 5%	14% - 44%
Norfloxacin	69 - 70	2% - 15%	94% - 95%
Mepivacaina	nd - 44	0% - 76%	45% - 67%

nd= no detectado

En definitiva, ya sea por degradación biológica o retención sobre la biomasa fija, los efluentes del RLF muestran una alta estabilidad en sus características aunque varíen las propiedades del agua residual inicial. Este hecho es una clara ventaja de cara a la posterior combinación con un tratamiento terciario, dado que este tipo de tratamientos se diseñan para un tipo específico de aguas, y su eficiencia suele verse muy alterada por grandes diferencias en las características de entrada del agua residual, más aún cuando se opera en condiciones muy suaves para la degradación de contaminantes en el rango de $\mu\text{g/L}$ y ng/L .

6.4 Tratamiento terciario mediante foto-Fenton solar para la eliminación de microcontaminantes presentes en el efluente del RLF

Son numerosos los estudios científicos realizados sobre la combinación de tratamientos biológicos y procesos avanzados de oxidación (*Oller et al. 2011*), en los que se discuten diferentes alternativas de combinación para la correcta descontaminación de aguas residuales, seleccionando el PAO como pretratamiento (*Gunnarsson et al. 2009*), postratamiento (*Rosal et al. 2010; Sirtori et al. 2009*) o incluso como un proceso integrado en el mismo sistema biológico (*Cassano et al. 2011*).

Sin embargo, para el caso del tipo de aguas residuales objeto de estudio en esta tesis doctoral, se hace lógico seguir el orden que se aplica de forma convencional en las EDAR, ya que se trata de un agua residual totalmente biodegradable que presenta un contenido en microcontaminantes extremadamente bajo, que atraviesa el sistema biológico apareciendo en el efluente. Esto exige la aplicación de un tratamiento terciario basado en PAO tras finalizar la depuración biológica del agua de entrada.

Una vez demostrada la viabilidad del RLF para el tratamiento de aguas residuales municipales conteniendo microcontaminantes, y por otro lado, una vez establecido el proceso de foto-Fenton solar como la mejor opción de tratamiento terciario tras su comparación con la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 y la ozonación, se procede a evaluar la combinación de ambos sistemas (biológico/químico) para la completa eliminación de los microcontaminantes presentes en las aguas residuales bajo estudio.

Es importante remarcar, tal y como se ha comentado ya, la ventaja que supone la elevada estabilidad de los efluentes del RLF frente a los sistemas convencionales, gracias a su capacidad para amortiguar los cambios que se producen en las características de las aguas de entrada y para retener los microcontaminantes en la biopelícula hasta alcanzar la saturación del sistema.

La experimentación asociada al proceso combinado se llevó a cabo en modo continuo durante el tratamiento en el sistema biológico de lecho fijo y a continuación en modo discontinuo para el tratamiento terciario del efluente mediante foto-Fenton solar en un reactor tipo CPC a escala planta piloto. El RLF fue alimentado con agua residual municipal a la máxima capacidad de tratamiento encontrada (2,8 L/h; D (velocidad de dilución) = 0,1 h⁻¹) durante 3 días con el fin de coleccionar el volumen suficiente de efluente biotratado para llenar el fotorreactor con 75 L.

La tabla 6.5 muestra la caracterización química y el análisis de los microcontaminantes presentes en el efluente obtenido del RLF. Como se puede observar la concentración de amonio es inferior al límite de detección del equipo (< 0,5 mg/L) y el valor de COD es de 8.2 mg/L. Además 47 microcontaminantes fueron detectados y cuantificados en los efluentes coleccionados del RLF, presentando una concentración total de 23 µg/L. El compuesto que aparece a mayor concentración es el plaguicida diuron, a una concentración de 7 µg/L, además de los metabolitos 4-FAA y 4-AAA, a concentraciones mayores de 2 y 1 µg/L, respectivamente. Un grupo de fármacos, entre los que se encuentran el ibuprofeno, genfibrozil, y ofloxacino presentan también concentraciones elevadas.

Tabla 6.5. Caracterización de los efluentes biotratados por el sistema RLF.

pH	CT	CI	COD	NT	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	NO ₃ ⁻	NH ₃
7,72	29,1	20,9	8,2	85	285	111	72	173	570	435	380	<0,5
Microcontaminantes (ng/L)												
4-FAA			2522		Clorpirifosmetil			80		Metoprolol		10
4-AAA			1757		Diazepan			5		Naproxeno		419
Acetaminofen			15		Diclofenaco			322		Nicotina		622
Antipirina			330		Diuron			6589		Norfloxacin		80
					Carbamazepina							
Atenolol			98		Epoxido			17		Ofloxacin		1049
Atrazina			9		ÁcidoFenofibrico			89		Paraxantina		684
Azitromicin			74		Furosemida			170		Primidona		39
Benzafibrato			66		Gemfibrozil			2316		Propanolol		20
Bisfenol A			1435		Hidroclorotiazida			357		Propifenazona		8
Cafeína			595		Ibupofreno			1271		ÁcidoSalicílico		127
Carbamazepina			96		Indometacina			32		Simazina		96
Ciprofloxacino			1111		Isoproturon			2		Sotalol		54
Citalopram HBr			96		Ketoprofeno			358		Sulfametoxazol		26
ÁcidoClofibrico			4		Lincomycin			60		Trimetoprim		75
Cotinina			215		ÁcidoMefenamico			18		Velafaxime		147
Clorfenvinfos			29		Mepivacaina			17				
Total												23.600

Tal y como se recoge en el capítulo 5 de esta tesis doctoral, el proceso de foto-Fenton solar fue optimizado a un pH 2,8, de forma que no sólo se lograra favorecer la estabilidad en disolución de la sal de hierro empleada en la reacción (evitando la formación de precipitados de hidróxido férrico), sino que además, se pudiera asegurar la eliminación de los carbonatos y bicarbonatos presentes en el efluente biotratado. Con este objetivo se añadieron aproximadamente 14 mL de H₂SO₄ concentrado a 100 L de efluente para bajar el pH a 2,8 tras realizar el trasvase del RLF al fotorreactor.

En la figura 6.3 se muestra la degradación de los microcontaminantes detectados en el efluente del RLF y, a lo largo del tratamiento terciario mediante foto-Fenton solar. Las condiciones de operación empleadas para el proceso de foto-Fenton fueron aquellas encontradas como óptimas en el capítulo anterior: 10 mg/L Fe²⁺, 68 mg/L como dosis inicial de H₂O₂, y temperatura constante de 34°C. La figura 6.3 a) presenta la degradación de la suma total de microcontaminantes, mientras que en la figura 6.3 b) se

muestra en detalle la degradación de los 11 microcontaminantes detectados a concentraciones mayores a 1 µg/L.

Tal y como se puede observar, se logró alcanzar más de un 80% de eliminación de microcontaminantes después de sólo 10 minutos de iluminación lo que corresponde a una energía acumulada (Q_{UV}) de 2,4 kJ/L y un consumo de H_2O_2 de 36,2 mg/L. Finalmente, después de 30 minutos de tiempo de iluminación (4,7 kJ/L de energía acumulada), se alcanzó la degradación del 95% de los microcontaminantes detectados con un consumo total de peróxido de hidrógeno de 55 mg/L.

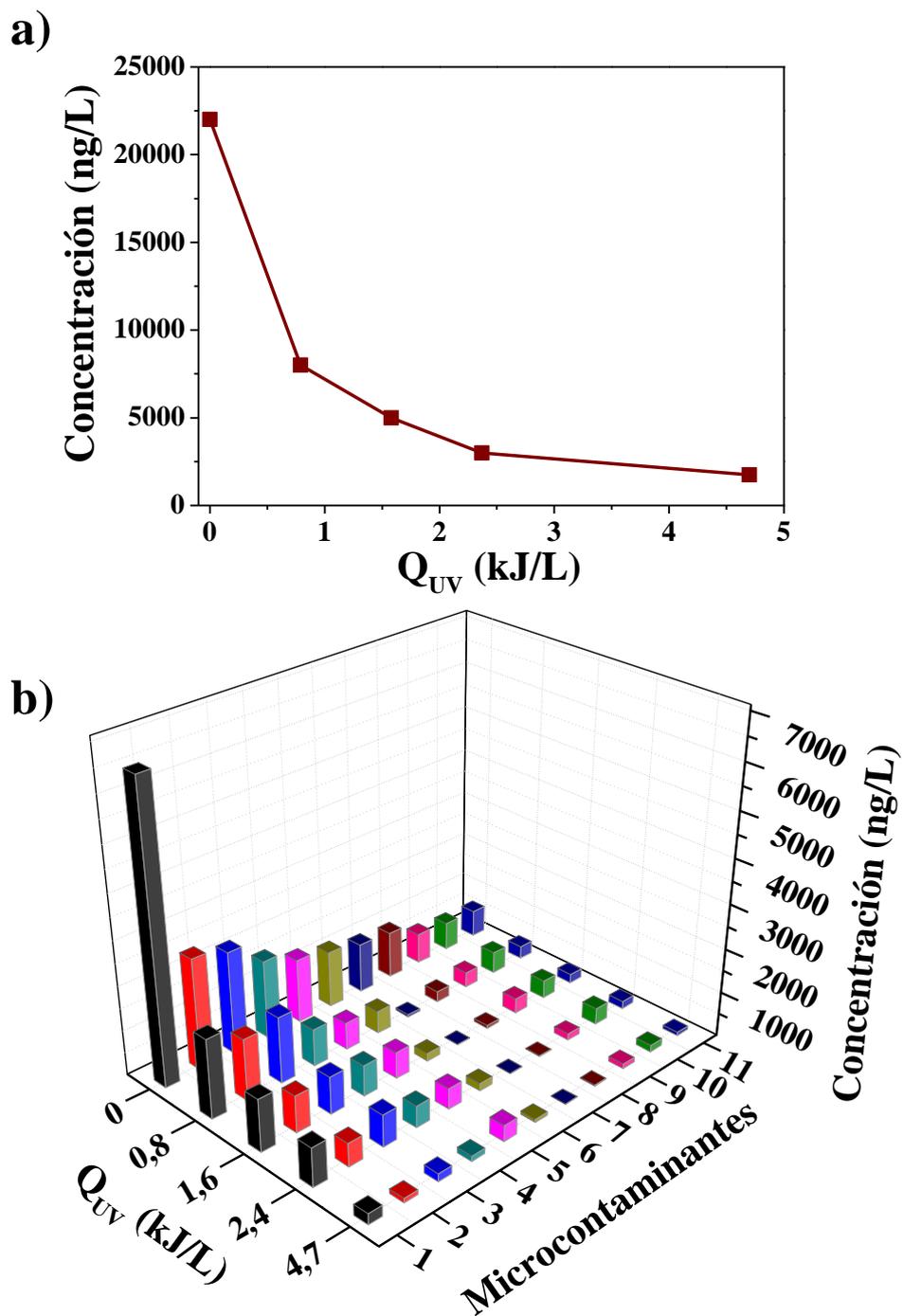


Figura 6.3 a) Degradación de la suma de microcontaminantes detectados en el efluente del RLF durante el tratamiento de foto-Fenton solar; b) detalle de la degradación de los microcontaminantes presentes a mayores concentraciones: 1. Diuron, 2. 4-FAA, 3. Genfibrozil, 4. 4-AAA, 5. Bisfenol A, 6. Ibuprofeno, 7. Ciprofloxacino, 8. Ofloxacino, 9. Paraxantina, 10. Nicotina y 11. Cafeína.

7 Conclusiones

7.1 Conclusiones

De acuerdo con los resultados presentados en esta tesis doctoral y teniendo en cuenta los objetivos planteados al inicio de la misma, se llega a las siguientes conclusiones:

- Tras la minuciosa caracterización del agua residual municipal recogida de diferentes etapas de una EDAR convencional, se puede concluir que: en general, el 44% de la DQO inicial es eliminada por el tratamiento primario de la EDAR (proceso físico); Posteriormente, la DQO residual es degradada en el tratamiento biológico secundario (sistema de fangos activos en tanques de aireación) y solo un 10% permanece en el agua como una fracción inerte no biodegradable. En esta fracción fue posible detectar y cuantificar diferentes tipos de microcontaminantes presentes en concentraciones significativas y muy dispares. Compuestos como ofloxacino, ciprofloxacino, bisfenol A o naproxeno fueron detectados en concentraciones entre 700 y 1400 ng/L.
- La mayor parte de los microcontaminantes detectados y cuantificados en las aguas residuales municipales no se degradan en las EDAR, sino que son meramente retenidos en las diferentes etapas del proceso de tratamiento, principalmente en los flóculos de fangos activos del reactor biológico. Se ha demostrado que la presencia de microcontaminantes retenidos en el fango activo que forma el licor mezcla, así como la composición de éste, pueden afectar de forma significativa a la calidad de los efluentes de la EDAR. El antibiótico ofloxacino, por ejemplo, presenta una concentración en el efluente de 1400 ng/L, mientras que su concentración inicial era de unos 1000 ng/L, la diferencia se encontró en el licor mezcla del propio proceso biológico.
- La viabilidad de un sistema biológico de lecho fijo (RLF) para el tratamiento de aguas residuales municipales ha quedado claramente demostrada. La depuración de estas aguas residuales enriquecidas con 100 µg/L de 4 fármacos tipo (flumequina, carbamacepina, ofloxacino, y sulfametoxazol), mediante el sistema RLF operado en modos discontinuo y continuo, mostró diferentes comportamientos para cada uno de los compuestos. El antibiótico sulfametoxazol se degrada después de un tiempo de residencia de 20 h gracias a una población microbiana altamente adaptada sobre la biopelícula, mientras que

el antiepiléptico carbamacepina pasa a través del sistema sin ser afectada ni afectar a la actividad de la biomasa.

- El proceso de adsorción de microcontaminantes en el sistema RLF se estudió tras los modos de operación discontinuo y continuo por extracción de la biopelícula fijada sobre un volumen específico de soportes y tras ponerla en contacto con disolventes orgánicos. Se confirmó que los antibióticos flumequina y ofloxacino son fuertemente retenidos en la biopelícula y se pueden desorber y aparecer en los efluentes del RLF cuando su concentración en el caudal de entrada se reduce drásticamente, rompiéndose, así, el equilibrio establecido en la biopelícula.
- La metodología de superficie de respuesta basada en un diseño experimental central compuesto esférico (CCD) ha permitido optimizar la concentración de catalizador, la dosis inicial de peróxido de hidrógeno y la intensidad de radiación para conseguir la máxima velocidad inicial de degradación de microcontaminantes mediante el proceso de fotocatalisis solar heterogénea con TiO_2 . Se concluye que la aplicación del proceso $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ como tratamiento terciario a gran escala requiere un estudio más detallado de las diferentes variables de operación que permita aumentar la eficiencia y disminuir los costes del proceso. Sin embargo, el presente trabajo ha marcado las bases para futuros estudios que deben evitar concentraciones de catalizador menores de 40 mg/L y elevadas intensidades de radiación. Además, la dosis inicial de H_2O_2 debe estar entorno a los 100 mg/L.
- Además se ha observado experimentalmente que el empleo de una concentración muy reducida de catalizador (20 mg/L) para la eliminación de los microcontaminantes presentes en los efluentes de una EDAR, limita la velocidad de reacción debido a una débil absorción de fotones en los fotorreactores disponibles actualmente. Sin embargo, es posible lograr mayores porcentajes de degradación de microcontaminantes (>85%) bajo luz solar cuando se consideran fotorreactores tipo CPC con mayores diámetros de tubo. El diámetro óptimo del CPC que llevaría a un 90% de eficiencia en la absorción de radiación operando

con una concentración de catalizador de 20 mg/L se encuentra en torno a 211 mm.

- La optimización del proceso de foto-Fenton solar en condiciones suaves (baja concentración de Fe^{2+} , entre 5 y 12 mg/L) como tratamiento terciario de efluentes de EDAR conteniendo microcontaminantes se ha llevado a cabo con éxito mediante un diseño experimental factorial de 3 niveles (3^3). Los resultados han mostrado que la concentración de hierro, la temperatura y la interacción entre ellos son los parámetros que más afectan a la energía acumulada Q_{UV} necesaria para eliminar más de un 95% de la mezcla de microcontaminantes estudiada. Además, la aplicación de las condiciones de operación encontradas como óptimas para este tratamiento terciario a la eliminación de los microcontaminantes detectados y cuantificados (análisis por SPE-LC-MS/MS) en un efluente de EDAR, dio lugar a una reducción de dichos contaminantes de un 80% después de 0,56 kJ/L de Q_{UV} (15 mg/L de H_2O_2), así como su eliminación completa tras alcanzar una energía acumulada de 4 kJ/L (54 mg/L de H_2O_2).
- Ha quedado demostrada la viabilidad en la aplicación como tratamientos terciarios para efluentes de EDAR, de los tres procesos estudiados en esta tesis doctoral: fotocátalisis solar con TiO_2 , fotocátalisis solar mediante foto-Fenton, y ozonación. En los tres casos se logró eliminar un alto porcentaje de los microcontaminantes detectados en un rango de concentración entre 40 y 80 $\mu\text{g/L}$ sin mostrar cambios significativos en la toxicidad aguda de los efluentes.
- Desde el punto de vista económico, el proceso de foto-Fenton solar ha demostrado ser competitivo al compararlo con la ozonación, como tratamiento referente comúnmente aplicado en muchas EDAR municipales. Los costes de inversión del proceso de foto-Fenton solar correspondientes al campo de CPC, son compensados por los costes de operación del proceso de ozonación (principalmente debidos a al consumo de energía eléctrica para la producción de ozono).

- El agua residual sin enriquecer procedente de la EDAR fue exitosamente tratada mediante el sistema biológico RLF, bajo los modos de operación discontinuo y continuo, mostrando una completa degradación de la DQO y del COD (COD residual en torno a 10 mg/L), así como un eficiente proceso de nitrificación. En modo continuo se encontró un caudal máximo de tratamiento de 2,8 L/h para el volumen de lecho fijo estudiado (velocidad de dilución $D = 0,1 \text{ h}^{-1}$). Además, mediante el análisis por LC-MS/MS se puede concluir que la cantidad total de microcontaminantes observados en los efluentes del biorreactor RLF fue siempre menor a 25 $\mu\text{g/L}$.

- El sistema RLF muestra una mayor resistencia frente a cambios significativos en las características del agua residual de entrada. En general, se ha observado una mayor estabilidad de los efluentes del RLF comparados con los efluentes de un sistema biológico convencional de fangos activos. Sin embargo, de acuerdo con la aplicación final del agua tratada (y la calidad exigida) sería interesante considerar una etapa anaeróbica combinada con el sistema RLF, previa al tratamiento terciario, con el fin de eliminar el nitrato residual por el proceso de desnitrificación.

- El sistema combinado RLF/foto-Fenton solar se ha aplicado de forma exitosa para la depuración de un agua residual municipal a la máxima capacidad de tratamiento y empleando los valores de los parámetros de operación óptimos obtenidos previamente mediante el correspondiente diseño experimental. 47 microcontaminantes fueron detectados y cuantificados en los efluentes biotratados del RLF con una concentración total menor de 25 $\mu\text{g/L}$. Éstos fueron eliminados en más de un 95 % del agua, tras alcanzar una energía UV acumulada de 4 kJ/L (consumo de H_2O_2 de 55 mg/L) mediante el proceso de foto-Fenton solar como tratamiento terciario.

Se esgrime como conclusión principal de este trabajo de tesis doctoral, que el avanzado sistema combinado RLF/foto-Fenton solar resulta ser una alternativa eficiente (tanto en la degradación de carga orgánica como en la eliminación de microcontaminantes), no solo desde el punto de vista técnico, sino también

económico, frente a los tratamientos secundarios y terciarios aplicados actualmente en las EDAR municipales.

7.2 Conclusions

According to the results presented on this dissertation and considering the objectives marked at the beginning, it can be concluded that:

- After a deep characterization of municipal wastewater collected from different stages of a MWTP, it was observed that: in general, 44% of the total influent COD is removed by the primary treatment at the MWTP (physical processes). Then, residual COD is degraded by a secondary biological treatment (conventional activated sludge in aerated tanks) and only a 10% remains as an inert non-biodegradable fraction. Within this fraction it was possible to determine and quantify different types of micro-pollutants at significant and very disparate concentrations. Compounds such as ofloxacin, ciprofloxacin, bisphenol A or naproxen were detected at concentrations between 700 and 1400 ng/L
- Most of micro-pollutants detected and quantified in real municipal wastewaters are not degraded in MWTPs, but only retained at different stages of the treatment process, mainly on the activated sludge flocs in the biological reactor. It has been observed that the presence of micro-pollutants retained on the activated sludge and its composition can significantly affect the quality of MWTP effluents. Antibiotic ofloxacin, for example, presented a concentration in the effluent around 1400 ng/L, while its initial concentration was around 1000 ng/L, the difference was found in the mixed liquor of the biological process.
- The viability of an Immobilized Biomass Reactor (IBR) to treat municipal wastewater has been clearly proved. Biological degradation of this kind of wastewater spiked with 100 µg/L of 4 typical drugs (flumequine, carbamacepine, ofloxacin and sulfamethoxazol), through an IBR operated in batch and continuous mode, showed different behaviors for each compound. Antibiotic sulfamethoxazole was degraded after a retention time of 20 h thanks to a highly adapted microbial population on the biofilm, while the anticonvulsive

carbamazepine bypasses the system without being affected or negatively influence biomass activity.

- The adsorption process of micro-pollutants on the IBR system was studied after batch and continuous operation mode, by the extraction of the biofilm fixed on a specific volume of supports, after a certain contact period with organic solvents. It was confirmed that the antibiotics flumequine and ofloxacin are strongly retained on the biofilm. They can be desorbed and appear into the IBR effluents when their concentration in the inlet flow is drastically reduced, and so, the adsorption equilibrium established on the biofilm, broken.
- Response surface methodology based on a spherical central composite design (CCD) was used to optimize the catalyst concentration, initial hydrogen peroxide dosage and radiation intensity for attaining the maximum initial micro-pollutants degradation rate through solar TiO_2 heterogeneous photocatalysis process. It can be concluded that the application of solar $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ as tertiary treatment at full-scale requires deeper studies on the different operational parameters, making it possible to increase the efficiency and lower the process costs. But the present study has laid the basis for further research that should avoid catalyst concentrations lower than 50 mg/L and high radiations intensities. In addition, H_2O_2 optimal concentration must be in the range of 100 mg/L.
- Furthermore, it was experimentally observed that using a very low concentration of catalyst (20 mg/L) for the removal of micro-pollutants from MWTP effluents, limits the reaction rate due to the weak absorption of photons in current available photo-reactors design. Nevertheless, a higher extent of micro-pollutants degradation (>85%) is possible under natural sunlight when CPC photo-reactors of larger diameters are considered. The optimum diameter of the CPC which leads to a 90% radiation absorption efficiency to operate with a catalyst loading of 20 mg/L, will be around 211 mm.
- The optimization of a mild solar photo-Fenton process (low Fe^{2+} concentrations, between 5 and 12 mg/L) as a tertiary treatment for MWTP effluents containing micro-pollutants has been carried out by a three level factorial experimental

design (3^3). From these results, it has been demonstrated that iron concentration, temperature and the interaction between them are the most influential parameters on the accumulated energy Q_{UV} necessary to remove more than 95% of the micro-pollutants mix studied. Besides, the application of the optimal operating conditions observed for this tertiary treatment, to remove micro-pollutants detected and quantified (SPE-LC-MS/MS analyses) in MWTP effluents, leads to a reduction of 80% of the contaminants quantified after 0.56 kJ/L of Q_{UV} (15 mg/L of H_2O_2), and a complete removal after less than 4 kJ/L (54 mg/L of H_2O_2).

- Implementation feasibility of the three processes evaluated in this dissertation as tertiary treatments for MWTP effluents has been demonstrated: mild solar photocatalysis with TiO_2 , mild solar photo-Fenton, and ozonation. For all of them, high micro-pollutants elimination percentages were obtained when quantified at initial concentrations range between 40 and 80 $\mu\text{g/L}$, and without showing significant changes in the effluents acute toxicity.
- From the economic point of view, solar photo-Fenton has shown to be highly competitive against the ozonation treatment, as a treatment reference currently applied in many MWTPs. Solar photo-Fenton investment costs corresponding to the solar CPC field are offset by the operating cost of ozonation (mainly due to the high electricity consumption required for ozone generation).
- Unfortified real municipal wastewater from a MWTP was successfully treated by the IBR system, under batch and continuous operation modes. It always showed a complete degradation of the COD and DOC (residual DOC around 10 mg/L), as well as an efficient nitrification process. Performance in continuous mode, led to a maximum treatment flow rate of 2.8 L/h for the volume of fixed biomass tested (dilution rate, $D=0.1\text{h}^{-1}$). Besides, from the analysis by LC-QTRAP (MS/MS) it was concluded that the total amount of micro-pollutants observed in IBR effluents was always lower than 25 $\mu\text{g/L}$.
- IBR system presented higher resistance against significant changes in influent wastewater characteristics. In general, it has been observed a higher stability in

IBR effluents compared to conventional activated sludge systems. However, according to the final destination of treated water (and its required quality), it would be interesting to consider an anaerobic step combined to the IBR system, before a tertiary treatment, in order to remove remaining nitrate by a denitrification process.

- The combined system IBR/Solar photo-Fenton was successfully applied to treat municipal wastewater at the maximum treatment capacity and the optimum operating parameters studied by the corresponding experimental design. 47 micro-pollutants were detected and quantified in IBR bio-treated effluents, with a total concentration lower than 25 µg/L. These were removed from water in a percentage over 95% after reaching 4 kJ/L of accumulated energy (H_2O_2 consumption of 55 mg/L) through the solar photo-Fenton tertiary treatment.

Finally, it is put forward as main conclusion of this dissertation, that a combined advanced system IBR/Solar photo-Fenton process is an efficient alternative (from the side of organic load degradation and elimination of micro-contaminants), not only from a technical, but also from the economic standpoint, against secondary and tertiary treatments currently applied in municipal sewage treatment plants.

Referencias

- Acero J. L., Benitez F. J., Real F. J., Roldan G., Rodriguez E. (2013) Chlorination and bromination kinetics of emerging contaminants. *Chemical engineering journal* 219, 43-50
- Agüera A, Gómez-Ramos MM, Fernandez-Alba AR (2012) Chemical Evaluation of Water Treatment Processes by LC–(Q)TOF-MS: Identification of Transformation products. In: Fernandez-Alba AR (ed) TOF-MS within food and environmental analysis. *Comprehensive Analytical Chemistry* 58, Elsevier, Amsterdam, pp 217-272.
- Agüera, A., Martínez Bueno, M.J., Fernández-Alba, A.R. (2013) New trends in the analytical determination of emerging contaminants and their transformation products in environmental waters. *Environmental Science and Pollution Research*, 20 (6) 3496-3515
- Altmann D., Schaar H., Bartel C., Schorkopf D.L. P., Miller I., Kreuzinger N., Möstl E., Grillitsch B. (2012) Impact of ozonation on ecotoxicity and endocrine activity of tertiary treated wastewater effluent. *Water research* doi: 10.1016/j.watres.2012.04.017
- Babic S, Horvat AJM, Pavlovic DM, Kastelan-Macan M (2007) Determination of pKa values of active pharmaceutical ingredients. *Trends Anal Chem* 26(11): 1043-1061
- Ballesteros Martín M.M., Casas López J.L., Oller I, Malato S., Sánchez Perez J.A., (2010) A comparative study of different tests for biodegradability enhancement determination during AOP treatment of recalcitrant toxic aqueous solutions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73 1189-1195.
- Barnes K.K., Kolpin D.W., Furlong E.T., Zaugg S.D., Meyer M.T., Barber L.B. (2008) A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States. I) Groundwater. *Science of the Total Environment*, 402, 192-200.

- Bartelt-Hunt S.L., Snow D.D., Damon T., Shockley J., Hoagland K., (2009) The occurrence of illicit and therapeutic pharmaceuticals in wastewater effluents and surface waters in Nebraska. *Environmental Pollution*, 157, 786-791.
- Batt A.L., Snow D.D., Aga D.S. (2006) Occurrence of sulfonamide antimicrobials in private water wells in Washington County, Idaho, USA. *Chemosphere*, 64, 1963-1971,
- Baumann P., Baumann L., Bang S.S., Woolkalis M.J. (1980). Reevaluation of the taxonomy of *Vibrio*, *Beneckea* and *Photobacterium*: Abolition of the genus *Beneckea*. *Current Microbiology*, 4, 127-132.
- Beketov, M., Schäfer, R., Marwitz, A., Paschke, A. and Liess, M., (2008), 'Long-term stream invertebrate community alterations induced by the insecticide thiacloprid: effect concentrations and recovery dynamics', *Science of the Total Environment*, (405) 96–108.
- Bendz D., Paxéus N.A., Ginn T.R., Loge F.J. (2005) Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials*, 122, 195-204,.
- Benotti M.J., Trenholm R.A., Vanderford B.J., Holady J.C. (2009) Standford B.D., Snyder S.A. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water. *Environmental Science and Technology*, 43, 597-603.
- Berset JD, Brenneisen R, Mathieu C (2010) Analysis of llicit and illicit drugs in waste, surface and lake water samples using large volume direct injection high performance liquid chromatography - Electrospray tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). *Chemosphere* 81:859-866.
- Blanco J. (2002). Desarrollo de colectores solares sin concentración para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua. Tesis Doctoral. Universidad de Almería

-
- Blanco J., Malato S., Fernández P., Vidal A., Morales A., Trincado P., Oliveira J.C., Minero C., Musci M., Casalle C., Brunotte M., Tratzky S., Dischinger N., Funken K-H., Sattler C., Vincent M., Collares-Pereira M., Mendes J.F., Rangel C.M. (2000). Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. *Solar Energy*, 67 (4-6), 317-330
- Bolong N., Ismail A.F., Salim M.R., Matsuura T. (2009) A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* 239, 229-246
- Borges, M.E., Hernández, T., Esparza P. (2013) Photocatalysis as a potential tertiary treatment of urban wastewater: new photocatalytic materials. *Clean Techn. Environ Policy*. DOI 10.1007/s10098-013-0637-z
- Brausch, J. M. and Rand, G. M. (2011). A review of personal care products in the aquatic environment: environmental concentrations and toxicity', *Chemosphere*, (82) 1 518–1 532.
- Brown K.D., Kulis J., Thomson B., Chapman T.H., Mawhinney D.B. (2006). Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Science of the Total Environment*, 366, 772–783,.
- Bueno M.J., Agüera A., Hernando M.D., Gómez M.J., Fernández-Alba A.R. (2009) Evaluation of various liquid chromatography-quadrupole-linear ion trap mass spectrometry operation modes applied to the analysis of organic pollutants in wastewaters, *Journal of Chromatography A*, 1216, 5995–6002,
- Buseti F., Linge K.L., Blythe J.W., Heitz A. (2008) Rapid analysis of iodinated X-ray contrast media in secondary and tertiary treated wastewater by direct injection liquid-chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1213, 200–208.

- Calderón-Preciado D., Jiménez-Cartagena C., Matamoros V., Bayona J.M. (2011) Screening of 47 organic micropollutants in agricultural irrigation waters and their soil loading, *Water Research*, 45, 221-231,
- Camacho-Muñoz M.D., Santos J.L., Aparicio I., Alonso E. (2010) Presence of pharmaceutically active compounds in Doñana park (Spain) main watersheds. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 1159-1162.
- Candela L, Fabregat S, Josa A, Suriol J, Vigués N, Mas J (2007) Assessment of soil and groundwater impacts by treated urban wastewater reuse. A case study: Application in a golf course (Girona, Spain). *Sci Total Environ* 374:26-35.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llompart, M., García-Jares, C., Rodríguez, I., Gómez, M., Ternes, T., (2004). Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* 38, 2918e2926.
- Carsen Von del Ohe P., Dulio V., Slobodnik J., De Deckere E., Kühne R., Ebert R U. Ginebreda A., De Cooman W., Schüürmann G., Brack W. (2011). A new risk assessment approach for the prioritization of 500 classical and emerging organic contaminants as potential river basin specific pollutants under the European Water Frame Work Directive. *Science of the total environment* 409, 2064-2077
- Cassano D., Zapata A., Brunetti G., Del Moro G., Di Iaconi C., Oller I., Malato S., Mascolo G. (2011), Comparison of several combined/integrated biological-AOPs setups for the treatment of municipal landfill leachate: Minimization of operating costs and effluent toxicity. *Chemical Engineering Journal* 172, 250– 257
- Chiang P-C., Chang E-E, Chuang C-C, Liang C-H, Huang C-P. (2010) Evaluating and elucidating the formation of nitrogen-contained disinfection by-products during pre-ozonation and chlorination. *Chemosphere* 80, 327-333.
- Choi K., Kim Y., Park J., Park C.K., Kim M., Kim H.S., Kim P. (2008) Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea. *Science of the Total Environment*, 405, 120–128.

-
- Christen, V., Zucchi, S., Fent, K., (2011), 'Effects of the UV-filter 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate (EHMC) on expression of genes involved in hormonal pathways in fathead minnows (*Pimephales promelas*) and link to vitellogenin induction and histology', *Aquatic Toxicology*, (102) 167–176.
- Ciclo del Agua 01: Cuadernos sectoriales 2009. Ciclo integral del agua en España, potabilización, depuración y reutilización. España, tecnología para la vida.
- Colina-Márquez, F. Machuca-Martínez, G. Li Puma, (2010) Radiation adsorption and optimisation of solar photocatalytic reactors for environmental applications, *Environ. Sci. Technol.* 44, 5112-5120.
- Collado N., Buttiglieri G., Marti E., Ferrando-Climent L., Rodríguez-Mozaz S., Barceló D., Comas J., Rodríguez-Roda I.(2013) Effects on activated sludge bacterial community exposed to sulfamethoxazole *Chemosphere*. 93, 1, 99–106
- Comninellis C., Kapalka A., Malato S., Parsons S.A., Poullos I. and Mantzavinos D., (2008). Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D, *J Chem Technol Biotechnol.*,83, 769–776
- Cruz-Morató C., Ferrando-Climent L., Rodríguez-Mozaz S., Barceló D., Marco-Urrea E., Vicent T. (2013). Degradation of pharmaceuticals in non-sterile urban wastewater by *Trametes versicolor* in a fluidized bed bioreactor, *Montserrat Sarrà Water Research* Volume 47, 14, 5200–5210
- Csillik, B., Fazakas, J., Nemcsók J., Knyihar-CsillikE., (2000), 'Effect of the pesticide deltamethrin on the Mauthner cells of Lake Balaton fish', *NeuroToxicology*, (21/3) 343–352.
- Danovaro, R., Bongiorno, L., Corinaldesi, C., Giovannelli, D., Damiani, E., Astolfi, P., Greci, L. and Pusceddu, A., (2008), 'Sunscreens cause coral bleaching by promoting viral infections', *Environmental Health Perspectives*, (116) 441–447.).

- De Lange, H. J., Noordoven, W., Murk, A. J., Luring, M. and Peeters, E. T. H. M., (2006), 'Behavioural responses of *Gammarus pulex* (Crustacea, Amphipoda) to low concentrations of pharmaceuticals', *Aquatic Toxicology*, (78) 209–216.)
- Deborde M., von Gunten U. (2008) Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—kinetics and mechanism: a critical review, *Water Res.* 42 13–51
- Design and Analysis of Experiments/ Douglas C. Montgomery 5th Ed 1997, 2001 by John Wiley & Sons, ISBN: 0-471-31649-0
- Dialynas E., Mantzavinos D., Diamadopoulos E. (2008) Advanced treatment of the reverse osmosis concentrate produced during reclamation of municipal wastewater. *Water research* 42 (18), 4603-4608.
- Diaz- Cruz, M.S, Garcia-Galan M.J., Guerra P., Jelic A., Postigo C., Eljarrat E., Ferrer, M., Alda M.J.L., Petrovic M., Barceló D. (2009) Analysis of selected emerging contaminants in sewage sludge. *TrAC- Trends in Analytical Chemistry* 28 (11) 1263-1275
- Domènech X, Jardim W, Litter M (2001) Tecnologías avanzadas de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: Blesa MA (ed) *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G.1 Digital Grafic, La Plata, p 3. <http://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf>
- Drug Safety (1995), Absorption interactions with fluoroquinolones 12, 5, 314-333.
- Eades, C. and Waring, C., (2010), 'The effects of diclofenac on the physiology of the green shore crab *Carcinus maenas*', *Marine Environmental Research*, (69) S46–S48.
- Elmolla E. S., Chaudhuri M., (2010) Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Desalination* 252, 46-52.

-
- Emolla, E.S., Chaudhuri, M. (2011) The feasibility of using combined TiO₂ photocatalysis-SBR process for antibiotic wastewater treatment. *Desalination* 272, 218-224.
- Escher BI, Fenner K (2011) Recent advances in environmental risk assessment of transformation products. *Environ Sci Technol* 45:3835-3847.
- Esplugas S., Bila D., Krause L., Dezotti M. (2007) Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. A review. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 631-642,
- European Commission, Decisión 2002/657/EC, Off. J. Eur. Commun. L221 (2002) 8.
- Fan C., Horng, C-Y, Li S-J (2013) Structural characterization of natural organic matter and its impact on methomyl removal efficiency in Fenton process *Chemosphere*.93, 1, 178–183
- Fatta-Kassinos D, Hapeshi, E., Archilleos, A., Meric, S., Gros, M. Petrovic, M, Barceló,D. (2010). Existence of pharmaceuticals compounds in tertiary treated urban waste water that is utilized for reuse applications. *Water resources Management* 25, 1183-1193
- Fatta-Kassinos D, Kalavrouziotis IK, Koukoulakis PH, Vasquez MI (2011b) The risks associated with wastewater reuse and xenobiotics in the agroecological environment. *Sci Total Environ* 409:3555-3563.
- Fatta-Kassinos D., Meric S., Nikolaou A. (2011). Pharmaceutical residues in the environmental waters and wastewaters: current state of knowledge and future work. *Anal Bioanal Chem* 399,251-275
- Fischer K, Fries E, Körner W, Schmalz C, Zwiener C (2012) New developments in the trace analysis of organic water pollutants. *Appl Microbiol Biotechnol* 94:11–28

- Fossi, M., Casini, S., Marsili, L., Neri, G., Mori, G., Ancora, S., Moscatelli, A., Ausili, A. and Notarbartolo-di-Sciara, G., (2002), 'Biomarkers for endocrine disruptors in three species of Mediterranean large pelagic fish', *Marine Environmental Research*, (54) 667–671.
- Fujishima A., Rao T. N., Tryk D. A., (2000) Titanium dioxide photocatalysis *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* Rev. 1 1–21.
- Gao P., Ding Y., Li H., Xagorarakis I. (2012). Occurrence of pharmaceuticals in a municipal wastewater treatment plant: Mass balance and removal process. *Chemosphere* 88, 17-24
- Giménez J., Curcó D., Queral M.A. (1999). Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up. *Catalysis Today*, 54 (2-3), 229-243.
- Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H., (1987). The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide, and ultraviolet radiation. *Ozone Science and Engineering* 9, 335-352
- Goldstein S., Aschengrau D., Diamant Y., Rabani J., (2007) Photolysis of aqueous H₂O₂: quantum yield and applications for polychromatic UV actinometry in photoreactors. *Environ. Sci. Technol.* 41, 7486-7490
- Gómez M.J., Bueno M.J., Lacorte S., Fernandez-Alba A.R., Agüera A. (2007) Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere*, 66, 993-1002.
- Gómez M.J., Gómez-Ramos M.M., Agüera A., Mezcua M., Herrera S., Fernández-Alba A.R. (2009) A new gas chromatography/mass spectrometry method for the simultaneous analysis of target and non-target organic contaminants in waters. *Journal of Chromatography A*, 1216, 4071-4082.
- Gómez M.J., Petrovic M., Fernández-Alba A.R., Barceló D. (2006) Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid

chromatography-tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters, *Journal of Chromatography A*, 1114, 224–233,.

Gómez MJ, Sirtori C, Mezcua M, Fernández-Alba AR, Agüera A (2008) Photodegradation study of three dipyrone metabolites in various water systems: Identification and toxicity of their photodegradation products. *Water Res* 42:2698-2706.

Gómez, M.J., Martínez Bueno, M.J., Lacorte, S., Fernández-Alba, A.R., Agüera, A.,(2007). Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere* 66,993-1002.

Gonzalez O., Esplugas M., Sans C. Torres A., Esplugas S. (2009) Performance of a sequencing Batch Biofilm Reactor for the treatment of pre-oxidized sulfamethoxazole solutions. *Water Research* 43, 2149-2158

Goswami D.Y., Sharma S.K., Mathur G.D., Jotshi C.K. (1997). Techno-economic analysis of solar detoxification systems. *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME*, 119 (2), 108-113

Grabic R, Fick J, Lindberg RH, Fedorova G, Tysklind M (2012) Multi-residue method for trace level determination of pharmaceuticals in environmental samples using liquid chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry. *Talanta* 100:183-195

Gros M, Rodríguez-Mozaz S, Barcelo D (2012) Fast and comprehensive multiresidue analysis of a broad range of human and veterinary pharmaceuticals and some of their metabolites in surface and treated waters by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1248:104-121

Gros M., Petrović M., Ginebreda A., BarcelóD. (2010) Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environment International*, 36, 15–26

- Gros, M., Petrovic, M., Barceló, D., (2009). Tracing pharmaceutical residues of different therapeutic classes in environmental waters using liquid chromatography-quadrupole-linear ion trap mass spectrometry and automated library searching. *Analytical Chemistry* 81, 898-912.
- Grujic S., Vasiljevic T., Lausevic M. (2009) Determination of multiple pharmaceutical classes in surface and ground waters by liquid chromatography-ion trap-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216, 4989–5000,.
- Grundl T., Delwiche J., (1993). Kinetics of ferric oxyhydroxide precipitation. *Contam. Hydrol.* 14, 71-97.
- Gulkowska A., He Y., So M.K., Yeung L.W.Y., Leung H.W., Giesy J.P., Lam P.K.S. (2008) Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China. *Water Research*, 42, 395-403.
- Gunnarsson L., Adolfsson-Erici M., Björlenius B., Rutgersson C., Förlin L., Larsson D.G.J. (2009); Comparison of six different sewage treatment processes—Reduction of estrogenic substances and effects on gene expression in exposed male fish *Science of the Total Environment* 407, 5235–5242
- Gupta V. K., Ali I., Saleh T. A., Nayak A. and Agarwal S. (2012) Chemical treatment for waste-water recycling-an Overview. *RSC Advances*, 2, 6380-6388
- Gutiérrez M, Etxebarria J, de las Fuentes L. (2002) Evaluation of wastewater toxicity: comparative study between Microtox[®] and activated sludge oxygen uptake inhibition. *Water Research* 36 919–924
- Hamid H. Eskicioglu C. (2012) Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: A review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix. *Water research* 46, 5813-5833
- Hamid, H., Eskicioglu C. (2012) Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: A review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix. *Water Research* 46, 5813-5833

-
- Hansen K.M.S., Andersen H.R., Ledin A., (2010). Ozonation of estrogenic chemicals in biologically treated sewage. *Water Science and Technology* 62, 649-652)
- Hario, M., Hirvi, J. P., Hollmen, T. and Rudback, E., (2004), 'Organochlorine concentrations in diseased vs. healthy gull chicks from the northern Baltic', *Environmental Pollution*, (127) 411–423
- Harir M., Gaspar A., Kanawati B., Fekete A., Frommberger M., Matens D., Kettrup A., El Azzouzi M., Schmitt-Kopplin Ph., (2008) Photocatalytic reactions of imazamox at TiO₂, H₂O₂ and TiO₂/H₂O₂ in water interfaces: Kinetic and photoproducts study. *Appl. Catal. B: Environ.* 84, 524-532
- Harris B., J., Scholze C., Backhaus M., Booy T., Lamoree P., Pojana M., Jonkers G., Runnalls N., Bonfà T., Marcomini A., and Sumpter, J., (2005), 'Accurate prediction of the response of freshwater fish to a mixture of estrogenic chemicals', *Environmental Health Perspectives*, (113) 721–728.
- Henry J.G., Heinke G.W. (1999) *Ingenieria Ambiental*. Pentrice Hall 2ªEd. ISBN: 970-17-0266-2
- Hernández F., Ibáñez M., Sancho J.V., Pozo O.J.. (2004). Comparison of different mass spectrometric techniques combined with liquid chromatography for confirmation of pesticides in environmental water based on the use of identification points. *Anal. Chem.*, 76, p. 4349.
- Hernando M.D., Heath E., Petrovic M., Barceló D. (2006) Trace-level determination of pharmaceuticals residues by LC–MS/MS in natural and treated waters. A pilot-survey study. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 385, 985–991.
- Herrmann J.M. (2005) Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. *Top. Catal.* 14, 48-65.
- Herrmann, J.M. (2010) Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Appl. Catal. B: Environ.* 99, 461-468.

Hoeger, B., Kollner, B., Dietrich, D. and Hitzfeld, B., (2005), 'Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta f. fario*)', *Aquatic Toxicology*, (75) 53–64.

Hogenboom A.C., van Leerdam J.A., de Voogt P. (2009) Accurate mass screening and identification of emerging contaminants in environmental samples by liquid chromatography-hybrid linear ion trap Orbitrap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216, 510-519,.

Hoigné J. (1998). Chemistry of aqueous ozone, and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes. In: J. Hubrec, editor. *The handbook of environmental chemistry quality and treatment of drinking water*. Berlin: Springer,.

Hollender J., Zimmermann S.G., Koepke S., Krauss M., McArdell C.S., Ort C., Singer H., von Gunten U., Siegrist H., 2009. Elimination of Organic Micropollutants in a Municipal Wastewater Treatment Plant Upgraded with a Full-Scale Post-Ozonation Followed by Sand Filtration. *Environmental Science and Technology* 43, 7862–7869

Hui-Zhen Fu, Ming-Huang Wang, Yuh-Shan Ho. (2013) Mapping of drinking water research: A bibliometric analysis of research output during 1992–2011. *Science of the Total Environment* 443, 757–765.

Hyland K. C, Dickenson E. R. V., Drewes J. E., Higgins C. P. (2012). Sorption of Ionized and Neutral Emerging Trace Organic Compounds onto Activated Sludge from Different Wastewater Treatment Configurations. *Water Research* 46 1958-1968

Hyland K.C., Dickenson E. R., Drewes J. E., Higgins C. P. (2012). Sorption of ionized and neutral emerging trace organic compounds onto activated sludge from different wastewater treatment configurations. *Water Research* 46, 1958-1968

- Jelic A., Fatone F., Di Fabio S., Petrovic M., Cecchi F., Barceló D. (2012). Tracing pharmaceuticals in a municipal plant for integrated wastewater and organic solid waste treatment. *Science of the total environment* 433, 352-361
- Jelic, A., Gros, M., Ginebreda, A., Cespedes-Sanchez, R., Ventura, F., Petrovic, M., Barceló, D., (2011). Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water research* 45, 1165-1176.
- Jenny B., Pichat P. (1991). Determination of the actual photocatalytic rate of hydrogen peroxide decomposition over suspended titania. Fitting to the Langmuir-Hinshelwood form. *Langmuir* 7, 947-954.,
- Jobling, S., Williams, R., Johnson, A., Taylor, A., Gross- Sorokin, M., Nolan, M., Tyler, C. R., van Aerle, R., Santos, E. and Brighty, G., (2006), 'Predicted exposures to steroid estrogens in U.K. rivers correlate with widespread sexual disruption in wild fish populations', *Environmental Health Perspectives*, (114) 32–39
- Joseph J.M., Destailats H., Hung H.M. y Hoffmann M.R. (2000).The sonochemical degradation of azobenzene and related azo dyes: rate enhancements via Fenton's reaction. *J. Phys. Chem. A*, 104, 301-307
- Joss A., Siegrist H., Ternes T.A., (2008). Are we about to upgrade wastewater treatment for removing organic micropollutants?. *Water Science and Technology* 57, 251-255
- Justo A., González O., Aceña J., Pérez S., Barceló D., Sans C., Esplugas S. (2013) Pharmaceuticals and organic pollution mitigation in reclamation osmosis brines by UV/H₂O₂ and ozone. *Journal of hazardous materials*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.030>
- Kim J.-W., Jang H.-S., Kim J.-G., Ishibashi H., Hirano M., Nasu K., Ichikawa N., Takao Y., Shinohara R., Arizono K. (2009). Occurrence of pharmaceutical and

personal care products (PPCPs) in surface water from Mankyung River, South Korea. *Journal of Health Science*, 55, 249–258.

Kim S.D., Cho J., Kim I.S., Vanderford B.J., Snyder S.A. (2007) Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research*, 41, 1013–1021.

Klamerth N., Malato S., Maldonado M.I., Agüera A., Fernandez-Alba A.R., (2010) Application of photo-Fenton as a Tertiary Treatment of Emerging Contaminants in Municipal Wastewater. *Environmental Science and Technology*, 44, 1772–1798,.

Klamerth N., Rizzo L., Malato S., Maldonado M.I., Agüera A., Fernandez-Alba A.R., (2010) Degradation of fifteen emerging contaminants at $\mu\text{g L}^{-1}$ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. *Water Research*, 44, 545-554.

Klamerth. N. Malato. S, Fernandez-Alba. A. (2011). Application of a solar photo-Fenton for the treatment of contaminants in municipal wastewater effluents. Tesis Doctoral.Universidad de Almería

Klamerth. N., Malato, S., Agüera, A., Fernández- Alba, A., (2013) Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison. *Water Research* 47, 833-840

Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D. (2009) Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes.*Environmental International* 35, 402-417

Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T. (2002) Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environmental Science and Technology*, 36, 1241-1211.

-
- Kummerer K., (2011) Emerging Contaminants, in *Treatise on Water Science*, Peter Wilderer (Ed.). Elsevier, Oxford,
- Kunz, P. and Fent, K., (2006), 'Estrogenic activity of UV filter mixtures', *Toxicology and Applied Pharmacology*, (217) 86–99.).
- Lajeunesse A., Gagnon C., Sauvé S. (2008) Determination of basic antidepressants and their N-desmethyl metabolites in raw sewage and wastewater using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 80, 5325–5333.
- Lapworth D.J., Baranb N., Stuarda M.E., Warda R.S, (2012). Review Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence *Environmental Pollution* 163, 287–303
- Leclercq M., Mathieu O., Gomez E., Casellas C., Fenet H., Hillaire-Buys D. (2009) Presence and fate of carbamazepine, oxcarbazepine, and seven of their metabolites at wastewater treatment plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 56, 408–415.
- Lee H.B., Peart T.E., Svoboda M.L. (2005) Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1094, 122-129.
- Lee I.S., Lee, S.H., Oh J.E. (2010) Occurrence and fate of synthetic musk compounds in water environment. *Water Research*, 44, 214-222.
- Legrini O., Oliveros E. y Braun A.M., (1993) Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, 93, 671-698.
- Lin A.Y.C., Tsai Y.T. (2009) Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities. *Science of the Total Environment*, 407, 3793-3802.

- Lin AY, Yu T, Lin C (2008) Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: risk to aqueous environments in Taiwan. *Chemosphere* 74:131-141
- Lotito A.M., Fratino U., Mancini A., Berga G., Di Iaconi C. (2012) Effective aerobic granular sludge treatment of a real dyeing textile wastewater. *International Biodeterioration and Biodegradation* 69, 62-68
- Malato O, Lozano A, Mezcuca M, Agüera A, Fernandez-Alba AR (2011) Benefits and pitfalls of the application of screening methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables. *J Chromatogr A* 1218, 7615-7626
- Malato S., Blanco J., Richter C., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I. (2000). Solar Photocatalytic Mineralization of Commercial Pesticides: Oxamyl. *Solar Materials and Solar Cells*, 64, 1-14
- Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W., (2009) Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Cat. Today* 147, 1-59.
- Martin-Diaz, L., Franzellitti, S., Buratti, S., Valbonesi, P., Capuzzo, A. and Fabbri, E. (2009). Effects of environmental concentrations of the antiepileptic drug carbamazepine on biomarkers and cAMP-mediated cell signaling in the mussel *Mytilus galloprovincialis*, *Aquatic Toxicology*, (94) 177–185.
- Martínez Bueno M J, Agüera A, Gómez MJ, Hernando MD, García-Reyes JF, Fernández-Alba AR (2007) Application of liquid chromatography/quadrupole-linear ion trap mass spectrometry and time-of-flight mass spectrometry to the determination of pharmaceuticals and related contaminants in wastewater. *Anal Chem* 79, 9372-9384
- Martínez Bueno MJ, Agüera A, Hernando MD, Gómez MJ, Fernández-Alba AR (2009) Evaluation of various liquid chromatography–quadrupole-linear ion trap– mass spectrometry operation modes applied to the analysis of organic pollutants in wastewaters. *J Chromatogr A* 1216, 5995– 6002

- Martínez Bueno MJ, Uclés S, Hernando MD, Dàvoli E, Fernández-Alba AR (2011) Evaluation of selected ubiquitous contaminants in the aquatic environment and their transformation products. A pilot study of their removal from a sewage treatment plant. *Water Res* 45, 2331-2341
- Martínez Bueno MJ, Ulaszewska MM, Gomez MJ, Hernando MD, Fernández-Alba AR (2012) Simultaneous measurement in mass and mass/mass mode for accurate qualitative and quantitative screening analysis of pharmaceuticals in river water. *J Chromatogr A* 1256, 80-88.
- Martínez Bueno, M.J. Gomez, M.J., Herrera, S., Hernando M.D, Agüera A., Fernández-Alba A.R. (2012 b) Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. *Environmental Pollution* 164, 267-273
- Martinez-Bueno, M.J., Agüera, A., Gomez, M.J., Hernando, M.D., García-Reyes, J.F., Fernandez-Alba, A.R., (2007). Application of liquid chromatography/quadrupole-linear ion trap mass spectrometry and time-of-flight mass spectrometry to the determination of pharmaceuticals and related contaminants in wastewater. *Analytical Chemistry* 79, 9372-9384
- Miao X.-S., Metcalfe C.D. (2003) Determination of cholesterol-lowering statin drugs in aqueous samples using liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 998, 133–141.
- Michael I., Hapeshi E., Aceña J., Perez S., Petrovi M., Zapata A., Barceló D., Malato S., Fatta-Kassinos D. (2013 b) Light-induced catalytic transformation of ofloxacin by solar Fenton in various water matrices at a pilot plant: Mineralization and characterization of major intermediate products. *Science of the Total Environment* 461–462, 39–48
- Michael I., Rizzo L., McArdell C.S., Manaia C.M., Merlin C., schwartz T., Dagot C., Fatta-Kassinos D. (2013). Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. *Water research* 47, 957-995

- Miège C., Choubert J.M., Ribeiro L., Eusebe M., Coquery M. (2009) Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – conception of a database and first results. *Environmental Pollution*, 157, 1721-1726.
- Miranda-García, N., Suárez, S., Sánchez, B., Coronado, J.M., Malato, S., Maldonado M.I. (2011) Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant. *Applied Catalysis B: Environmental* 103, 294-301.
- Moldovan Z. (2006) Occurrence of pharmaceuticals and personal care products as micropollutants in rivers from Romania. *Chemosphere*, 64, 1808-1817.
- Mostero R., Ormad P., Mozas E., Sarasa J., Ovelleiro J. L., (2006) Factorial experimental design of winery wastewaters treatment by heterogeneous photo-Fenton process. *Wat. Res.* 40 1561-1568.
- Mueller CA, Weinmann W, Dresen S, Schreiber A, Gergov M (2005) Development of a multi-target screening analysis for 301 drugs using a QTrap liquid chromatography/tandem mass spectrometry system and automated library searching. *Rapid Commun Mass Spectrom* 19, 1332
- Muñoz I, Gómez-Ramos MJ, Agüera A, Fernández-Alba AR, García-Reyes JF, Molina-Díaz A (2009) Chemical evaluation of contaminants in wastewater effluents and the environmental risk of reusing effluents in agriculture. *Trends Anal Chem* 28:676-694.
- Muñoz M., Alonso J., Bartrolí J., Valiente M. (1990). Automated spectrophotometric determination of titanium(IV) in water and brines by flow injection based on its reaction with hydrogen peroxide, *Analyst*, 115, 315-318,].
- Nakada N., Shinohara H., Murata A., Kiri K., Managaki S., Sato N. (2007) Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Research*, 41, 4373-4382.

-
- Nakada N., Tanishima T., Shinohara H., Kiri K., Takada H. (2006) Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Water Research*, 40, 3297–3303.
- Obst, U., Schwartz, T. and Volkmann, H., (2006), Antibiotic resistant pathogenic bacteria and their resistance genes in bacterial biofilms. *International Journal of Artificial Organs*, 29, 387-394.
- Oen A. M. P., Beckingham B., Ghosh U., Krusa M. E., Luthy R. G., Hartnik T., Henriksen T., and Cornelissen G. (2012) Sorption of organic compounds to fresh and field-aged activated carbons in soils and sediments. *Environmental science and technology*. 46,810-817
- Oller I., Malato S., Sanchez Perez J.A., Maldonado M.I., Gassó R., (2007) Detoxificación of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs-biological coupled system. *Catalysis today* 129, 69-78.
- Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A. (2011). Combinación of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination- A review. *Science of the Total Environment*. 409, 4141-4166.
- Oller. I. Malato. S. Sanchez-Perez J.A. (2008). Depuración de Aguas Contaminadas con Tóxicos Persistentes Mediante Combinación de Fotocatálisis Solar y Oxidación Biológica. Tesis Doctoral. Universidad de Almería
- Onorati, F., Mecozzi, M. (2004). Effects of two diluents in the Microtox[®] toxicity bioassay with marine sediments. *Chemosphere*, 54, 79-687
- Orhon D., Çokgör E.U. (1997) COD Fractionation in Wastewater characterization-The State of the Art. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 68, 283-293
- Osorio V., Marcé R., Pérez S., Ginebreda A., Cortina J. L., Barceló D. (2012) Occurrence and modeling of pharmaceuticals on a sewage-impacted Mediterranean river and their dynamics under different hydrological conditions. *Science of the total environment* 440, 3-13

- Pailler J.-Y., Pfister K.L., Hoffmann L., Guignard C. (2009) Solid phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones in surface water and wastewater in Luxembourg, *Science of the Total Environment*, 407, 4736–4743.
- Pal, A., Yew-Hoong Gin, K., Yu-Chen Lin, A., Reinhard, M., (2010). Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of the Total Environment* 408, 6062-6069
- Pena A., Chmielova D., Lino C.M., Solich P. (2007) Determination of fluorquinolone antibiotics in surface waters from Mondego River by high performance liquid chromatography using amonolithic column, *Journal of Separation Science*, 30, 2924–2928.
- Pérez S, Eichhorn P, Barceló D (2007) Structural characterization of photodegradation products of enalapril and its metabolite enalaprilat obtained under simulated environmental conditions by hybrid quadrupole-linear ion trap-MS and quadrupole-time-of-flight-MS. *Anal Chem* 79:8293-8300
- Pérez Sánchez, José Antonio (2008): Entrevista a Don Presidente de la Comunidad de Regantes y Director de la planta de Ozonización “Las 4 Vegas”.
- Pérez, G., Fernández Alba A.R., Urtiaga A.M., Ortiz I. (2010) Electro-oxidation of reverse osmosis concentrates generated in tertiary treatment effluents. *Water research* 44 (9), 2763-2772.
- Pérez-Parada A, Gómez-Ramos MM, Martínez Bueno MJ, Uclés S, Uclés A, Fernández-Alba AR (2012) Analytical improvements of hybrid LC-MS/MS techniques for the efficient evaluation of emerging contaminants in river waters: a case study of the Henares River (Madrid, Spain). *Environ Sci Pollut Res* 19:467–481

-
- Perret D., Gentili A., Marchese S., Greco A., Curini R. (2006) Sulphonamide residues in Italian surface and drinking waters: a small scale reconnaissance. *Chromatographia*, 63, 225–232.
- Petrovic M, Farré M, Lopez de Alda M, Perez S, Postigo C, Köck M, Radjenovic J, Gros M, Barcelo D (2010) Recent trends in the liquid chromatography–mass spectrometry analysis of organic contaminants in environmental samples. *J Chromatogr A* 1217:4004–4017
- Petrovic, M., Sole, M., Lopez de Alda, M., and Barcelo, D. (2002), 'Endocrine disruptors in sewage treatment plants, receiving river waters, and sediments:integration of chemical analysis and biological effects of feral carp', *Environmental Toxicology and Chemistry*, (21/10) 2 146–2 156
- Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A., (2006) Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry (*Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (2006) 36, (1-84))
- Poiger T., Buser H.R., Balmer M.E., Bergqvist P.A., Müller M.D. (2004) Occurrence of UV filter compounds from sunscreens in surface waters: regional mass balance in two Swiss lakes. *Chemosphere*, 55, 951-963,
- Porsbring, T., Blanck, H., Tjellström, H. and Backhaus, T., (2009), 'Toxicity of the pharmaceutical clotrimazole to marine microalgal communities', *Aquatic Toxicology*, (91/3) 203.
- Prasse C, Wagner M, Schulz R, Ternes TA (2011) Biotransformation of the antiviral drugs acyclovir and penciclovir in activated sludge treatment *Environ. Sci. Technol.* 45:2761-2769
- Prieto-Rodríguez L., Oller I., Zapata A., Agüera A., Malato S. (2011). Hydrogen peroxide automatic dosing based on dissolved oxygen concentration during solar photo-Fenton Catalysis *Today* 161, 247–254.

- Rack L.A. and Goel R. K. (2010) Fate and removal of estrogens in municipal wastewater *Journal of Environmental Monitoring*, 12, 58-70
- Radjenović J., Matošić, M., Mijatović, I., Petrović M. and Barceló D., (2008) Membrane bioreactor (MBR) as an advanced wastewater treatment technology, in *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste; The Handbook of Environmental Chemistry*, Volume 5S/2,D. Barceló and M. Petrovic (Eds.), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg,
- Rao D.G, Senthilkumar R., Byrne J., Feroz S.. (2012) *Wastewater treatment. Advanced Processes and Technologies*. IWA Publishing ISBN:978-178040-034-1
- Reemstma T. (2003) LC-MS and strategies for trace-level analysis of polar organic pollutants. *J Chromatogr. A*, 1000, 477-501
- Reiner J.L., Kannan K. (2011) Polycyclic musks in water, sediment, and fishes from the upper Hudson River, New York, USA. *Water, Air, and Soil Pollution*, 214, 335-342.
- Restivo J., Orfao J.J.M., Pereira M., Garcia-Bordejé E., Roche P., Bourdin D., Houssais B., Coste M., Derrouiche S. (2013) Catalytic ozonation of organic micropollutants using carbón nanofibres supported on monoliths. *Chemical Engineering Journal* 230, 115-123.
- Reungoat J., Escher B.I., Macova M., Argaud F.X., Gernjak W., Keller J. (2012). Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents. *Water research* 46 (3) 863-872.
- Ribo J.M., Rogers F. (1990). Toxicity of Mixtures of Aquatic Contaminants using the Luminiscence Bacteria Bioassay. *Toxicity Assessment: An International Journal*, 5, 135-152
- Richardson SD (2011) *Environmental Mass Spectrometry: Emerging Contaminants and Current Issues*. *Anal Chem* 84:747–778.

- Rivas, J., Beltrán, F.J., García-Araya, J.F., Navarrete, V. (2001) Simazine removal from water in a continuous bubble column by O₃ and O₃/H₂O₂. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* 36 (6) 809-819.
- Roberts P.H., Thomas K.V. (2006) The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Science of the Total Environment*, 356, 143–153.
- Rodríguez, E.M., Fernández, G., Alvarez, P.M., Beltrán, F.J., (2012). TiO₂ and Fe (III) photocatalytic ozonation processes of a mixture of emergent contaminants of water. *Water Research* 46, 152-166).
- Rodríguez-Gil, J.L., Catalá M., Alonso S.G., Maroto R.R., Valcárcel Y., Segura Y., Molina R., Melero J.A., Martínez F. (2010) Heterogeneous photo-Fenton treatment for the reduction of pharmaceutical contamination in Madrid rivers and ecotoxicological evaluation by a miniaturized fern spores bioassay. *Chemosphere*, 80, 381-388.
- Rosal, R, Rodríguez, A, Perdigón-Melón, J.A., Petre, A., García-Calvo, E., Gómez, M. J., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R., (2010). Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research* 44 (2), 578-588
- Scott, A. P., Katsiadaki, I., Witthames, P. R., Hylland, K., Davies, I. M, Macintosh, A. P. and Thain, J., (2006), 'Vitellogenin in the blood plasma of male cod (*Gadus morhua*): a sign of oestrogenic disruption in the open sea?', *Marine Environmental Research*, (61) 149–170.
- Seifrtová M., Pena A., Lino C.M., Solich P. (2008) Determination of Fluoroquinolones antibiotics in hospital and municipal wastewaters in Coimbra by liquid chromatography with a monolithic column and fluorescence detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391, 799–805.

- Seitz W., Weber W.H., Jiang J.-Q., Lloyd B.J., Maier M., Maier D., Schulz W. (2006) Monitoring of iodinated X-ray contrast media in surface water. *Chemosphere*, 64, 1318–1324.
- Shannon M.A., Bohn P.W., Elimelech M., Georgiadis J.G., Mariñas B.J. and Mayes A.M., (2008). Science and technology for water purification in the coming decades, *Nature*, 452, 301-310
- Sharma V.K., (2008) Oxidative transformation of environmental pharmaceuticals by Cl₂, ClO₂, O₃, and Fe (VI): kinetic assessment. *Chemosphere* 73 1379–1386
- Silva C.P., Otero M., Esteves V. (2012) Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: A review. *Environmental Pollution* 165, 38-58
- Sires I., Centellas F., Garrido J.A, Rodríguez R. M., Arias C., Cabot P.-L., Brillas E. (2007) Mineralization of clofibrate acid by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode and Fe²⁺ and UVA light as catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 72, 373–381
- Sirtori C., Zapata A, Oller I., Gernjak W., Agüera A., Malato S., (2009) Solar Photo-Fenton as Finishing Step for Biological Treatment of a Pharmaceutical Wastewater *Environ Sci. Technol.* 43, 1185-91
- Slack, R. J., Gronow, J. R. and Voulvoulis, N., (2005), 'Household hazardous waste in municipal landfills: contaminants in leachate', *Science of the Total Environment*, (337/1–3) 119.
- Snyder S.A., Trenholm R.A., Snyder E.M., Bruce G.M., Pleus R.C., Hemming J.D.C. (2008) *Toxicological Relevance of EDCs and Pharmaceuticals in Drinking Water*, IWA Publishing, Denver, CO, (2008).
- Sørmo, E. G., Jussi, I., Jussi, M., Braathen, M., Skaare, J. U. and Jenssen, B. M., (2005), Thyroid hormone status in gray seal (*Halichoerus grypus*) pups from the Baltic Sea and the Atlantic Ocean in relation to organochlorine pollutants, *Environmental Toxicology and Chemistry*, (24/3) 610–616.

-
- Spanjers H., Vanrolleghem P. (1995) Spirometry as a tool for rapid characterization of wastewater and activated sludge. *Water Science and Technology* 31, 2, , 105-114
- Staehelin J, Hoigné J. (1985). Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environ. Sci. Technol*;19, 1206–13.
- Sui Q., Huang J., Deng S., Yu G., Fan Q. (2010) Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEFT in wastewater treatment plants of Beijing, China. *Water Research*, 44, 417-426.
- Tambosi J.L., de Sena R.F., Favier M., Gebhardt, W. José H.J., Schröder H.F. and Peralta Muniz Moreira R.F., (2010). Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes, *Desalination*, 261, 148-156
- Tarr M.A.,(2003) Chemical degradation methods for wastes and pollutants: environmental and industrial applications. Marcel Dekker Ed., New York.
- Termes, T. A. Bonerz, M., Herrmann, N., Teiser, B., Andersen, H.R., (2007) Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: an option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. *Chemosphere* 66. 894-904
- Triebkorn, R., Casper, H., Scheil, V. and Schwaiger, J., (2007), 'Ultrastructural effects of pharmaceuticals (carbamazepine, clofibrac acid, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and common carp (*Cyprinus carpio*)', *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, (387) 1 405–1 416.
- Tyler, C. R., Beresford, N., van der Woning, M., Sumpter, J. P. and Thorpe, K., (2000), 'Metabolism and environmental degradation of pyrethroid insecticides produce compounds with endocrine activities', *Environmental Toxicology and Chemistry*, (19) 801–809

- Unceta N., Sampedro M.C., AbuBakar N.K., Gómez-Caballero A., Goicolea M.A., Barrio R.J. (2010) Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in wastewater by dual solid-phase microextraction coupled to liquid chromatography electrospray ionization ion trap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1217, 3392-3399.
- Van De Steene J.C., Stove C.P., Lambert W.E. (2010) A field study on 8 pharmaceuticals and 1 pesticide in Belgium: Removal rates in waste water treatment plants and occurrence in surface water. *Science of the Total Environment*, 408, 34448-3453.
- Van Nuijs A.L.N., Pecceu B., Theunis L., Dubois N., Charlier C., Jorens P.G., Bervoets L., Blust R., Neels H., Covaci A.(2009) Spatial and temporal variations in the occurrence of cocaine and benzoylecgonine in waste and surface water from Belgium and removal during wastewater treatment. *Water Research*, 43, 1341-1349.
- Vasskog T., Anderssen T., Pedersen-Bjergaard S., Kallenborn R., Jensen E. (2008) Occurrence of selective serotonin reuptake inhibitors in sewage and receiving waters at Spitsbergen and in Norway. *Journal of Chromatography A*, 1185, 194-205.
- Vasskog T., Berger U., Samuelsen P.-J., Kallenborn R., Jensen E. (2006) Selective serotonin reuptake inhibitors in sewage influents and effluents from Tromsø, Norway. *Journal of Chromatography A*, 1115, 187–195.
- Verenitch S.S., Lowe C.J., Mazumder A. (2006) Determination of acidic drugs and caffeine in municipal wastewaters and receiving waters by gas chromatography-ion trap tandem mass spectroscopy. *Journal of Chromatography A*, 1116, 193-203.
- Verlicchi P., Alaukidy M., Zambello E.. (2012) Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after

- a secondary treatment- A review. *Science of the total environment*. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.04.028
- Vieno N.M., Tuhkanen T., Kronberg L. (2006) Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectroscopy detection. *Journal of Chromatography A*, 1134, 101-111.
- Viganò, L., Arillo, A., Bottero, S., Massari, A. and Mandich, A., (2001) 'First observation of intersex cyprinids in the Po river (Italy)', *Science of the Total Environment*, (269) 189–194
- Wang T., Zhang H., Yang F., Li Y. Zhang G. (2013) Start-up and long-term operation of the Anammox process in a fixed bed reactor (FBR) filled with novel non-woven ring carriers. *Chemosphere* 91, 669-675.
- Wang, L. Zhang, F. Liu, R., Zhang, T.Y., Xue, X., Xu, Q., Liang, X., (2007) FeCl₃/NaNO₂: an efficient photocatalyst for the degradation of aquatic steroid estrogens under natural light irradiation. *Environmental Science and Technology* 41, 3747-3751.
- Watkinson A.J., Murbyd, E. J., Kolpin, D. W. Costanzof, S.D. (2009), The occurrence of antibiotics in an urban wasteshed: from wastewater and drinking water. *Science of the total environment* 407, 2711-2723.
- Wick A., Fink G., Joss A., Siegrist H., Ternes T.A. (2009) Fate of beta blockers and psycho active drugs in conventional wastewater treatment. *Water Research*, 43, 1060-1074.
- Wijekoon K. C., Hai F. I., Kang J., Price W. E., Guo W., Ngo H. H., Nghiem L.D. (2013). The fate of pharmaceuticals, steroid hormones, phytoestrogens, UV-filters and pesticides during MBR treatment *Bioresource Technology* 144, 247–254
- Xu W.-H., Zhang G., Zou S.-C., Li X.-D., Liu Y.-C. (2007) Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using

highperformance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Environmental Pollution*, 145, 672–679.

Xu, K., Harper, Jr., W.F., and Zhao, D. (2008). 17 β -ethinylestradiol sorption to activated sludge biomass: Thermodynamic properties and reaction mechanisms, *Water Research*, 42(12):3146-3152

Yang L., Luan T., Lan C. (2006) Solid-phase microextraction with on-fiber silylation for simultaneous determinations of endocrine disrupting chemicals and steroid hormones by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1104, 23–32,

Yang, Y., Wang, P., Shi, S., Liu, Y., (2009) Microwave enhanced Fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 168, 238-245.

Zapata A, Oller I, Rizzo L., Hilgert S., Maldonado M.I., Sanchez-Perez J.A., Malato S., (2010 a) Evaluation of operating parameters involved in solar photo-Fenton treatment of wastewater: Interdependence of initial pollutant concentration, temperature and iron concentration. *Appl. Cat. B: Environ.* 97, 292-298.

Zapata A., Oller I., Sirtori C., Rodríguez A. Sánchez-Pérez J.A, López A., Mezcua M., Malato S., (2010 b) Decontamination of industrial wastewater containing pesticides by combining large-scale homogeneous solar photocatalysis and biological treatment. *Chemical Engineering Journal* 160 (2) , 447-456.

Zhang X., Yao Y., Zeng X., Quian G., Guo Y., Wu M., Sheng G., Fu J. (2008) Synthetic musks in the aquatic environment and personal care products in Shanghai, China. *Chemosphere*, 72, 1553-1558.

Zhang Y., Geiben S., Gal C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* 73 1151-1161

- Zhao J.-L., Ying G.-G., Wang L., Yang J.-F., Yang X.-B., Yang L.-H., Li X. (2009) Determination of phenolic endocrine disrupting chemicals and acidic pharmaceuticals in surface water of the Pearl Rivers in South China by gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry. *Science of the Total Environment*, 407, 962–974.
- Zhou T., Lim T.-T., Chin S.-S., Fane A.G. (2011) Treatment of organic in reverse osmosis concentrate from a municipal wastewater reclamation plant: feasibility test of advanced oxidation processes with/without pretreatment. *Chemical Engineering Journal* 166(3), 932-939.
- Zorita S., Martensson L., Mathiasson L. (2009). Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden, *Science of the total environment* 407, 2760-2770
- Zuccato E., Chiabrando C., Castiglioni S., Bagnati R., Fanelli R. (2008) Estimating community drug abuse by wastewater analysis. *Environmental Health Perspectives*, 116, 1027-1032.

Páginas web

BOE. Boletín oficial del Estado, Real Decreto 1620/2007:
<http://www.boe.es/boe/dias/2007/12/08/pdfs/A50639-50661.pdf>

DIRECTIVA 2000/60/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. <http://www.boe.es/doue/2000/327/L00001-00073.pdf>

DIRECTIVA 2008/105/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 16 de diciembre de 2008 relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:348:0084:0097:es:PDF>

Directiva 2009/90/CE de la Comisión, de 31 de julio de 2009, por la que se establecen, de conformidad con la Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, las especificaciones técnicas del análisis químico y del seguimiento del estado de las aguas. <http://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2009-81407>

Directiva del consejo, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. <http://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-1991-80646>

EEA 2013: European Environmental Agency: Urban waste water treatment (CSI 024)- Assessment published Jan 2013:

- <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/urban-waste-water-treatment/urban-waste-water-treatment-assessment-3>;
- <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/waterbase-uwtd-urban-wastewater-treatment-directive>

EEA 2011, European Environmental Agency, Technical report/ No 8/2011 Hazardous substances in Europe's fresh and marine water-An Overview.

European Commission, Decisión 2002/657/EC, Off. J. Eur. Commun. L221 (2002) 8.
Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods
and the interpretation of results <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2002:221:0008:0036:EN:PDF>

Helander, B., Bignert, A. and Herrman, C., (2009), 'Predatory bird health white-tailed sea eagle', HELCOM Indicator Fact Sheets, Helsinki. (http://www.helcom.fi/BSAP_assessment/ifs/ifs2009/en_GB/PredatoryBirdHealth/)

LDA: Libro Digital del Agua. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente.

- Marco Socioeconomico: http://servicios2.marm.es/sia/visualizacion/lda/socioeconomico/infraestructuras_edar.jsp
- Gobierno de España: <http://servicios2.marm.es/sia/visualizacion/lda/>
- <http://servicios2.marm.es/sia/visualizacion/lda/estado/objetivos.jsp>

OSPAR, 2009, Trends in waterborne inputs / Assessment of riverine inputs and direct discharges of nutrients and selected hazardous substances to OSPAR maritime area in 1990–2006, OSPAR Commission.

PROYECTO DE INFORME relativo a la aplicación de la legislación de la UE sobre el agua, previo a un enfoque global de los retos europeos en materia de recursos hídricos:(2011/2297(INI))
http://www.europarl.europa.eu/meetdocs/2009_2014/documents/envi/pr/897/897389/897389es.pdf

PRTR España: Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente: <http://www.prtr.es.es/Informes/InventarioInstalacionesIPPC.aspx>

Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.
<https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-1995-27963>

Glosario

4-AA: 4-aminoantipirina

4-AAA: 4-acetilaminoantipirina

4-FAA: 4-formilaminoantipirina

4-MAA: 4-metilaminoantipirina

ACN: Acetonitrilo

ANOVA: Análisis Estadístico de la Varianza

A_r : Superficie de los fotorreactores iluminada

ASPEC: Extracción en Fase Sólida Automática

ATU: AllilTiourea

CAS: Sistema de fangos Activos Convencional

C_{cat} : concentración de catalizador

CCD: Diseño Experimental Central Compuesto

CE: Energía Colisión

CIT: Carbono Inorgánico Total

COD: Carbono Orgánico Disuelto

CPC: Captadores Cilindro Parabólicos

CT: Carbono Total

CXP: Potencial de salida de la celda de collision

d : diámetro interno de tubo.

DAD: Detector de Red de Diodos

DC: Corriente Continua

DMA: Directiva Marco del Agua

DP: Potential Desagrupación

DQO: Demanda Química de Oxígeno

DQOb: fracción de la DQO biodegradable

DQOf: DQO del agua filtrada

DQOi: fracción de la DQO no biodegradable o inerte

DQOip: fracción de la DQO inerte y particulada

DQOis: fracción de la DQO inerte y soluble

DQOlb: fracción de la DQO lentamente biodegradable

DQOrb: fracción de la DQO rápidamente biodegradable

e^-/h^+ : Par electrón –hueco fotogenerado en la superficie del catalizador semiconductor

EDAR: Estacion Depuradora de Aguas Residuales

EDDS: Ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid

EEA: Agencia Europea del Medio Ambiente

EEO: consumo de energía eléctrica por orden de magnitud

EP: Potential de entrada

ESI: Tecnica de Ionización por Electro spray

FC: Factor de Concentración

GC: Cromatografía de gases

HDPE: polietileno de alta densidad

HPLC: Cromatografía Líquida de Alta Resolución

IDL: Limite de detección del instrumento

k : Masa específica de absorción del catalizador $\text{TiO}_2 = 174,75 \text{ m}^2/\text{kg}$

K1: Tipo de soportes utilizados en el RLF

K_{ow} : Coeficiente de reparto Octanol Agua

LC: Cromatografía Líquida

LLE: Extracción Líquido Líquido

LVRPA: velocidad de absorción volumétrica local

m/z: Relación Masa Carga

MBR: Reactor Biológico de Membrana

MDL: Limite de detección del método

MeOH: Metanol

MQL: Limite de cuantificación del método

MS: Espectrometría de Masas

NOM: Materia Orgánica Natural.

N.T.U.: Unidades Nefelométricas de Turbidez

n: número de variables experimentales seleccionadas para un diseño experimental

NDIR: Detector de Infra Rojo No dispersivo

NF: Nanofiltración

NT: Nitrogeno Total

OC: Oxígeno Consumido

OD: Oxígeno Disuelto

OI: Osmosis Inversa.

PAO: Proceso Avanzado de Oxidación

PCP: Productos de cuidado personal

PSA: Plataforma Solar de Almería

PTFE: Polytetrafluoroetileno

QqLIT o QTRAP : Triple Cuadrupolo-Trampa de Iones Lineal

QqQ: Triple Cuadrupolo

QUV: Energia Acumulada

r_0 : velocidad inicial de degradación de contaminantes

R^2 : Coeficiente del ajuste de regresión lineal

RF: Radio Frecuencia

RLF: Reactor de Lecho Fijo

RLU: Unidades Relativas de Luz

R_s : Tasa de Respiración de fangos activos.

RSM: Metodología de Superficie Respuesta

SBR: Reactor Biológico Secuencial.

SPE: Extracción en Fase Sólida

SRM: Selected reactions monitoring

STS: Sólidos Totales en Suspensión

T: Temperatura

t: tiempo experimental

t_{30w}: Tiempo normalizado de tratamientos fotocatalíticos bajo luz natural.

TA: Tanque de Acondicionamiento

TR: Tanque de Recirculación

TT: Tanque de Agua Tratada

Tto1°: Tratamiento Primario de EDAR

Tto2°: Tratamiento Secundario de EDAR

UE: Unión Europea

UF: Ultrafiltración

UPLC: Cromatografía Líquida de Ultra Resolución

UV: Ultra Violeta

$\overline{UV}_{G,n}$: Promedio de la radiación incidente sobre la superficie del colector

V_i: Volumen del Reactor Iluminado

V_m: Volumen de muestra

VSS: Sólidos Volátiles en suspensión

V_t: Volumen total

WM: Bomba peristáltica de doble cabezal de la marca Watson-Marlow

Y_H: tasa de crecimiento de la biomasa heterótrofa (mg DQO celular/mg DQO)

α: Radio de la esfera que contiene los puntos experimentales de un diseño experimental esférico

Δt : Intervalo de tiempo experimental entre muestras

ρ_{ap} : Densidad Aparente

σ : coeficiente de dispersión = $1295,75\text{m}^2/\text{kg}$

τ : espesor óptico

Φ : Flujo fotónico

ω : Albedo =0,88

% I: Porcentaje de Inhibición

Producción Científica

L. Prieto-Rodriguez, S. Miralles-Cuevas, I. Oller, A. Agüera, G. Li Puma, S. Malato. **Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations.** *Journal of Hazardous Materials* 211– 212 (2012) 131– 137

L. Prieto-Rodriguez, S. Miralles-Cuevas, I. Oller, P. Fernandez-Ibañez, A. Agüera, J. Blanco, S. Malato. **Optimization of mild solar TiO₂ photocatalysis as a tertiary treatment for municipal wastewater treatment plant effluents.** *Applied Catalysis B: Environmental* 128 (2012) 119– 125

L. Prieto-Rodríguez, I. Oller, N. Klammerth, A. Agüera, E.M. Rodríguez, S. Malato. **Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents.** *Water research* 47 (2013) 1521-1528

L. Prieto-Rodriguez, D. Spasiano, I. Oller, I. Fernandez-Calderero, A. Agüera, S. Malato. **Solar photo-Fenton optimization for the treatment of MWTP effluents containing emerging contaminants.** *Catalysis Today* 209 (2013) 188– 194

L. Prieto-Rodríguez, D. Spasiano, I. Oller, A. Agüera, S. Malato. **Monitoring of organic micro-contaminants contained in municipal wastewater through a combined immobilized biomass reactor and solar photo-Fenton tertiary treatment.** *Enviado: Environmental Science and Pollution Research*

“La sabiduría humana se encuentra en estas dos palabras: Confiar y Esperar”

Alejandro Dumas

