



UCAM

UNIVERSIDAD CATÓLICA
DE MURCIA

TESIS DOCTORAL

ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO

*Programa de Doctorado en Tecnologías de la Computación e
Ingeniería Ambiental*

Validación de un sistema de adsorción en continuo para la
eliminación de contaminantes emergentes en aguas residuales
utilizando polímeros de ciclodextrinas

Autor:

Antonio Tomás Hernández Cegarra

Directores/as:

Dr. D^a. Nuria Vela de Oro

Dr. D. José Antonio Gabaldón Hernández

Murcia, 30 septiembre de 2025



UCAM

UNIVERSIDAD CATÓLICA
DE MURCIA

TESIS DOCTORAL

ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO

*Programa de Doctorado en Tecnologías de la Computación e
Ingeniería Ambiental*

Validación de un sistema de adsorción en continuo para la
eliminación de contaminantes emergentes en aguas residuales
utilizando polímeros de ciclodextrinas

Autor:

Antonio Tomás Hernández Cegarra

Directores/as:

Dr. D^a. Nuria Vela de Oro

Dr. D. José Antonio Gabaldón Hernández

Murcia, 30 septiembre de 2025

AUTORIZACIÓN DEL DIRECTOR DE LA TESIS PARA SU PRESENTACIÓN

El Dr. D^a. Nuria Vela de Oro y el Dr. D. José Antonio Gabaldón Hernández como directores de la Tesis Doctoral titulada “Validación de un sistema de adsorción en continuo para la eliminación de contaminantes emergentes en aguas residuales utilizando polímeros de ciclodextrinas” realizada por D. Antonio Tomás Hernández Cegarra en el Programa de Doctorado *Programa de Doctorado en Tecnologías de la Computación e Ingeniería Ambiental*, **autorizan su presentación a trámite** dado que reúne las condiciones necesarias para su defensa.

Lo que firmo, para dar cumplimiento al Real Decreto 99/2011 de 28 de enero, en Murcia a 29 de septiembre de 2025.



RESUMEN

La escasez de agua constituye uno de los principales desafíos ambientales y sociales del siglo XXI. A ello se suma la creciente contaminación de los recursos hídricos por contaminantes emergentes entre los que podemos destacar sustancias con actividad farmacológica, productos fitosanitarios, retardantes de llama, productos de higiene o cuidado personal que, aunque presentes en bajas concentraciones, representan un riesgo potencial para la salud humana y los ecosistemas. Las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), diseñadas para la eliminación de materia orgánica y nutrientes, muestran una eficacia limitada frente a estos contaminantes, lo que compromete la posibilidad de reutilizar el agua tratada con garantías sanitarias y ambientales.

En este contexto, la presente tesis doctoral desarrolla y valida un sistema de adsorción en continuo para la eliminación de contaminantes emergentes en aguas residuales, utilizando polímeros de ciclodextrinas como material adsorbente innovador y sostenible. El trabajo incluye la evaluación experimental en un prototipo de laboratorio y en una planta piloto instalada en una EDAR, analizando parámetros clave del proceso como la velocidad lineal, el tiempo de contacto y el retrolavado para la regeneración del biopolímero adsorbente. Los resultados demuestran una elevada capacidad de retención, estabilidad y reusabilidad del polímero, confirmando su viabilidad técnica y ambiental como alternativa a los sistemas convencionales basados en el empleo de carbón activo.

La investigación aporta una solución tecnológica eficaz y escalable que contribuye al desarrollo de tratamientos avanzados para la depuración y reutilización segura del agua, en línea con los nuevos requerimientos normativos europeos y los objetivos de sostenibilidad en la gestión de recursos hídricos.

PALABRAS CLAVE Contaminantes emergentes, Aguas residuales, Adsorción, Ciclodextrinas, Polímeros, Tratamiento de aguas, Contaminación del agua, Calidad de agua, Tecnologías sostenibles, Ingeniería Ambiental.

Esta investigación ha sido financiada por el proyecto europeo LIFE Clean Up LIFE16 ENV/ES/000169.

ABSTRACT

Water scarcity is one of the main environmental and social challenges of the 21st century. Added to this is the growing contamination of water resources by emerging pollutants, including substances with pharmacological activity, plant protection products, flame retardants, and hygiene and personal care products which, although present in low concentrations, pose a potential risk to human health and ecosystems. Wastewater treatment plants (WWTPs), designed to remove organic matter and nutrients, have limited effectiveness against these pollutants, which compromises the possibility of reusing treated water with health and environmental guarantees.

In this context, this doctoral thesis develops and validates a continuous adsorption system for the removal of emerging contaminants in wastewater, using cyclodextrin polymers as an innovative and sustainable adsorbent material. The work includes experimental evaluation in a laboratory prototype and in a pilot plant installed in a WWTP, analysing key process parameters such as linear velocity, contact time and backwashing for the regeneration of the adsorbent biopolymer. The results demonstrate the polymer's high retention capacity, stability and reusability, confirming its technical and environmental viability as an alternative to conventional systems based on the use of activated carbon.

The research provides an effective and scalable technological solution that contributes to the development of advanced treatments for the purification and safe reuse of water, in line with new European regulatory requirements and sustainability objectives in water resource management.

KEYWORDS: Emerging pollutants, Wastewater, Adsorption, Cyclodextrins, Polymers, Water treatment, Water pollution, Water quality, Sustainable technologies, Environmental engineering.

This research has been funded by the European LIFE Clean Up project LIFE16 ENV/ES/000169.

AGRADECIMIENTOS

A mis tutores de Tesis Dra. D^a. Nuria Vela de Oro y Dr. D. José Antonio Gabaldón Hernández por la ayuda en el desarrollo técnico y científico de esta tesis, pero sobre todo por el apoyo personal que me han proporcionado cuando la finalización de esta se complicó. Ellos han encontrado soluciones donde solo había problemas, y no me han dejado caer a pesar del empeño de algunos. Para destruir hace falta muy poco, cualquier ruin es capaz de ello, pero para construir se requiere ingenio, esfuerzo y entrega, cualidades presentes en estas maravillosas personas a las cuales solo puedo dedicar mis palabras de agradecimiento.

A mis compañeros en el proyecto europeo Life Clean Up del que fui participe y gracias al cual he podido desarrollar esta tesis. Dentro de este grupo he encontrado grandes científicos e investigadores, pero sobre todo grandes personas. Personas que han sabido poner calma, orden y soluciones a las no pocas complicaciones que el desarrollo de este proyecto tan innovador y ambicioso tuvo, por lo que de igual manera os expreso mi agradecimiento.

A mis compañeros de trabajo Angelina y Alfonso por su apoyo incondicional para que no me rindiera por el camino a pesar de que este apoyo solo tenía un fin para ellos, iniciar el día con una sonrisa deseándome ¡Buenos días Doctor! Grandes genios del humor, de la ingeniería y muy generosos en todos los sentidos. Gracias por estos años, os deseo lo mejor.

A Chema por sus sabios consejos adquiridos durante su tesis doctoral que de tanta ayuda me han servido, ya puedes contestar al teléfono sin preguntar qué es lo que no entiendo ahora.

A mi madre, rayito de sol, es la luz omnipresente que ha guiado nuestro camino por adversas que fueran las condiciones, es el hombro que ha soportado la carga de nuestros problemas por muy livianos o pesados que estos nos parecieran, has estado ahí siempre, atenta para el consejo, presente para el abrazo y firme en tus decisiones cuando el NO era lo razonable a pesar de nuestra incomprensión. No puedo igualar lo que me has dado porque me diste la vida, pero si transmito a mis hijos una pequeña parte de las enseñanzas que me has proporcionado, estaré más que satisfecho.

A mi padre, siempre correcto, honrado, entregado a su trabajo y con la boca cerrada para no errar. Siempre me has dicho que para ser muy bueno en algo se requiere una dedicación absoluta y no te falta razón, tú lo has sido en lo tuyo y eso me enorgullece.

A mis hermanas, no ha sido fácil crecer rodeado de hermanas, siempre lleve todas las papeletas para el sorteo, pero en este camino me ayudasteis a desarrollar habilidades en la vida que hoy me permiten entender el mundo desde otras perspectivas. Gracias, siempre aprendo de vosotras.

A mi mujer, original en su interpretación del mundo, llena de sabios y buenos pensamientos que la llevan a tomar decisiones acertadas, calmada en los momentos tensos y con temperamento cuando es necesario.

Cuando las cosas se han complicado siempre has elegido bien, encontraste el camino para superar nuestro momento más duro y lo superamos con creces. Nunca mostraste debilidad, si las noticias eran duras, mayor entereza mostrabas, y cuando todo volvía a empeorar, más fuerza tenías. Sabemos que aquello no fue fácil pero hoy somos muy fuertes y hemos construido algo muy bonito. Solo puedo agradecerte una y otra vez que yo formara parte de una de las decisiones que tomaste hace 27 años. Desde entonces me siento afortunado de compartir la vida contigo y con nuestros hijos, en ellos se refleja tu personalidad y fuerza. Te quiero.

A mis hijos Mario y Carmen
Os quiero

"Quien tiene un porqué para vivir, es capaz de soportar cualquier cómo". Friedrich Nietzsche (1844-1900).

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	7
I. INTRODUCCIÓN	33
1.1. PROBLEMÁTICA DE LOS RECURSOS HÍDRICOS	33
1.2. DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES.	34
1.2.1. Línea de aguas.....	37
1.2.2. Línea de fangos.	43
1.2.3. Línea de gases.....	44
1.3. CONTAMINANTES EMERGENTES.	44
1.4. MARCO LEGISLATIVO DE LA CONTAMINACIÓN HÍDRICA	48
1.4.1. Legislación vinculada al tratamiento de aguas residuales	52
1.5. TECNOLOGÍAS PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS	58
1.5.1. Coagulación-Floculación.	59
1.5.2. Filtración con membranas.	60
1.5.3. Intercambio iónico.	60
1.5.4. Tratamientos biológicos.....	61
1.5.5. Tratamientos avanzados de oxidación.	62
1.5.6. Reactores biológicos de membrana.....	65
1.5.7. Adsorción.....	66
1.5.7.1. <i>Criterios para la selección de un adsorbente.</i>	67
1.5.7.2. <i>Adsorción con carbón activo.</i>	68
1.5.7.3. <i>Adsorción con Biochar</i>	69
1.5.7.4. <i>Adsorción con Zeolitas</i>	69

1.5.7.5.	<i>Adsorción con Nanomateriales.....</i>	70
1.5.7.6.	<i>Adsorción con polímeros de ciclodextrinas.....</i>	70
1.5.7.7.	<i>Mecanismos de adsorción y modelado cinético.....</i>	70
1.6.	DISEÑO OPERACIONAL, FACTORES LIMITANTES Y OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN	73
1.6.1.	Influencia de parámetros clave.....	73
1.6.1.1.	<i>Efecto del pH.....</i>	74
1.6.1.2.	<i>Efecto de la temperatura.....</i>	74
1.6.1.3.	<i>Competencia e interferencia de la matriz.....</i>	74
1.6.2.	Regeneración del adsorbente.....	75
1.6.3.	Configuración del sistema de adsorción.....	77
1.7.	POLÍMEROS DE CICLODEXTRINAS.....	78
1.7.1.	Usos de polímeros β -CDs-EPI como adsorbentes.....	82
II.	JUSTIFICACIÓN	87
III.	OBJETIVOS	89
IV.	MATERIAL Y MÉTODO	95
4.1.	PRODUCTOS QUÍMICOS Y REACTIVOS	95
4.2.	POLÍMEROS DE CDS	96
4.2.1.	Polímero β -CD-EPI.....	96
4.2.2.	Polímero β -CD-EPI comercial.....	96
4.2.3.	Polímero β -CD-BDE	97
4.3.	ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN <i>IN BACTH</i>	97
4.4.	ANÁLISIS CINÉTICO.....	99
4.5.	ANÁLISIS DE ISOTERMAS.....	100
4.6.	REUTILIZACIÓN DEL POLÍMERO.....	102
4.7.	DISEÑO DEL PROTOTIPO DE LABORATORIO PARA ADSORCIÓN EN FLUJO CONTINUO.....	103

4.8.	VALIDACIÓN DEL PROTOTIPO DE LABORATORIO PARA ADSORCIÓN EN FLUJO CONTINUO	105
4.9.	VALIDACIÓN DEL PROTOTIPO DE LABORATORIO PARA DESORCIÓN EN FLUJO CONTINUO	109
4.10.	PROTOTIPO EDAR.....	112
4.10.1.	Criterios de selección de la EDAR de trabajo: ubicación y evaluación	112
4.10.2.	Ingeniería de diseño e ingeniería de detalle del prototipo a nivel semiindustrial para el tratamiento de aguas	113
4.10.2.1.	<i>Caracterización del efluente</i>	114
4.10.2.2.	<i>Diseño y construcción del prototipo semiindustrial</i>	115
4.10.3.	Análisis y detección de CEs en aguas de depuradora	129
V.	RESULTADOS Y DISCUSION.....	133
5.1.	EVALUACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DEL MATERIAL POLIMÉRICO	133
5.1.1.	Efecto del tiempo de contacto	133
5.1.2.	Análisis cinético	135
5.1.3.	Equilibrio de adsorción.....	142
5.1.4.	Parámetros termodinámicos	146
5.1.5.	Reutilización del polímero <i>in batch</i>	147
5.1.6.	Diseño del prototipo de adsorción de flujo continuo	148
5.2.	VALIDACIÓN DEL PROTOTIPO PARA ADSORCIÓN EN FLUJO CONTINUO	158
5.2.1.	Parametrización hidrodinámica: elección del modo de operación y condiciones de trabajo	158
5.2.1.1.	<i>Ensayos en flujo co-corriente (UP-DOWN)</i>	159
5.2.1.2.	<i>Ensayos en flujo contracorriente (DOWN-UP)</i>	163
5.2.1.3.	<i>Comparación de ambos sistemas de operación en flujo continuo</i>	164

5.2.2.	Estudio de la capacidad de adsorción del polímero en flujo continuo	165
5.2.2.1.	<i>Resultados de adsorción en agua contaminada con varios contaminantes.....</i>	<i>173</i>
5.2.2.2.	<i>Resultados de adsorción en agua de EDAR enriquecida con ciproconazol.....</i>	<i>177</i>
5.2.3.	Estudio de la capacidad de desorción del polímero en flujo continuo	179
5.2.3.1.	<i>Proceso de enjuague tras la etapa de desorción del polímero.....</i>	<i>181</i>
5.3.	EVALUACIÓN DE LAS PRESTACIONES DEL PROTOTIPO SEMIINDUSTRIAL.....	183
5.3.1.	Criterios de selección de la EDAR de trabajo: ubicación y evaluación.	183
5.3.2.	Prestaciones de la EDAR seleccionada. Ubicación del prototipo	186
5.3.3.	Ingeniería de diseño e ingeniería de detalle del prototipo a nivel semiindustrial para el tratamiento de aguas.....	193
5.3.3.1.	<i>Producción del polímero adsorbente a gran escala.....</i>	<i>195</i>
5.3.3.2.	<i>Puesta en marcha y validación operativa del prototipo semiindustrial.</i>	<i>200</i>
5.3.4.	Evaluación de la eficacia y el rendimiento del proceso propuesto ...	204
5.3.5.	Optimización y mantenimiento del prototipo	223
VI.	CONCLUSIONES.....	225
VII.	LIMITACIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	231
VIII.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	235

SIGLAS Y ABREVIATURAS

- BDE:** 1,4-butanodiol diglicidil éter.
- BV:** Volumen de adsorbente.
- CAS:** Lodos activados.
- CDs:** Ciclodextrinas.
- CEs:** Contaminantes emergentes.
- DABCO:** 1,4-diazabicyclo [2.2.2]octano.
- DBO₅:** Demanda química de oxígeno.
- DQO:** Demanda química de oxígeno.
- EDAR:** Estación depuradora de aguas residuales.
- EPI:** Epiclorhidrina.
- FAT:** Pruebas de aceptación en fábrica.
- GAC:** Carbón activo granular.
- h/eq:** Habitantes equivalentes.
- HPLC:** Cromatografía líquida de alta resolución.
- MBR:** Reactor biológico de membranas.
- MDI:** Modelo de difusión intrapartícula.
- MPPO:** Modelo pseudo-primer orden.
- MPSO:** Modelo de pseudo-segundo orden.
- ODM:** Objetivos de Desarrollo del Milenio.
- ODS:** Objetivos de Desarrollo Sostenible.
- ONU:** Organización de las Naciones Unidas.
- PAC:** Carbón activo en polvo.
- PAO:** Procesos de oxidación avanzada.
- PBDE:** Retardantes de llama.
- PCR:** Reacción en cadena de la polimerasa.

PFAS: Sustancias perfluoroalquiladas y polifluoroalquiladas.

RAP: Responsabilidad ampliada del productor.

SS: Sólidos en suspensión.

UE: Unión europea.

UF: Ultrafiltración.

UFC: Unidades formadoras de colonias.

β-CDs: Beta ciclodextrinas.

β-CDs-EPI: Polímero de beta ciclodextrina entrecruzado con epíclorhidrina.

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Diagrama de una EDAR.	36
Figura 1.2. Cronología de la creación de la Lista de Observación y sus revisiones bianuales (observación de CEs) a través de Decisiones de Ejecución.	49
Figura 1.3 . Mapa de puntos de muestreo de la red de seguimiento de la Lista de Observación. Fuente: https://www.miteco.gob.es/	49
Figura 1.4 Esquema general de un proceso fotocatalítico en fase heterogénea en presencia de un material semiconductor de banda ancha.	63
Figura 1.5 . Diagrama de los principales mecanismos de adsorción.	71
Figura 1.6 Estructura esquemática de la geometría de una ciclodextrina.....	78
Figura 1.7 Imagen de un polímero entrecruzado de ciclodextrinas con epiclorhidrina.	79
Figura 1.8 Esquema de las reacciones de policondensación de β -CD con EPI.....	80
Figura 4.1 Espectro de adsorción de furosemida (a). Recta patrón de furosemida (b).....	98
Figura 4.2. Espectro de absorción de hidroclorotriazida (a). Recta patrón de hidroclorotriazida (b).....	98
Figura 4.3 . Espectro de adsorción de ibuprofeno.	102
Figura 4.4. Recta patrón de ibuprofeno.....	103
Figura 4.5. Diagrama de flujo del prototipo a escala de laboratorio de planta piloto diseñado para la adsorción del polímero EPI- β -CD.	104
Figura 4.6. Diagrama de flujo del prototipo de planta piloto a escala de laboratorio diseñado para la desorción de polímeros EPI- β -CD.	105
Figura 4.7. Espectro de Absorción de acetaminofén.	108
Figura 4.8 Espectro de adsorción de ciprofloxacino.....	108
Figura 4.9. Espectro de absorción de ciproconazol.	109

Figura 4.10 Diagrama de flujo de la planta piloto semiindustrial a construir.....	117
Figura 4.11 Representación en 3D del prototipo semiindustrial.	118
Figura 4.12. Flujo cruzado en membranas cerámicas.	119
Figura 4.13 Diagrama de flujo cruzado en membranas cerámicas.....	120
Figura 4.14. Marco/montaje de la unidad de pretratamiento.	120
Figura 4.15 Marco/montaje de la unidad de adsorción.	126
Figura 4.16 Marco/montaje de la unidad de fotocátalisis.	127
Figura 4.17 Tanque de agua producto.....	128
Figura 4.18 Marco/conjunto de pulsos de luz.	129
Figura 5.1 Efecto de tiempo de contacto sobre la capacidad de adsorción del polímero β -CDs-EPI a diferentes concentraciones de furosemida: 5 mg/L (●), 7,5 mg/L (○), 10 mg/L (▲), 12,5 mg/L (Δ), 15 mg/L (■), 20 mg/L (□).	134
Figura 5.2 Efecto de tiempo de contacto sobre la capacidad de adsorción del polímero β -CDs-EPI a diferentes concentraciones de hidroclorotiazida: 5 mg/L (●), 7,5 mg/L (○), 10 mg/L (▲), 12,5 mg/L (Δ), 15 mg/L (■), 20 mg/L (□).	134
Figura 5.3 Modelo de pseudo primer orden para el polímero β -CDs-EPI a diferentes concentraciones de furosemida: 5 mg/L (●), 7,5 mg/L (○), 10 mg/L (▲), 12,5 mg/L (Δ), 15 mg/L (■), 20 mg/L (□).	138
Figura 5.4 Modelo de pseudo primer orden para el polímero β -CDs-EPI a diferentes concentraciones de hidroclorotiazida: 5 mg/L (●), 7,5 mg/L (○), 10 mg/L (▲), 12,5 mg/L (Δ), 15 mg/L (■), 20 mg/L (□).	138
Figura 5.5 Modelo de pseudo segundo orden para el polímero β -CDs-EPI a diferentes concentraciones de furosemida: 5 mg/L (●), 7,5 mg/L (○), 10 mg/L (▲), 12,5 mg/L (Δ), 15 mg/L (■), 20 mg/L (□).	139
Figura 5.6 Modelo de pseudo segundo orden para el polímero β -CDs-EPI a diferentes concentraciones de hidroclorotiazida: 5 mg/L (●), 7,5 mg/L (○), 10 mg/L (▲), 12,5 mg/L (Δ), 15 mg/L (■), 20 mg/L (□).	140
Figura 5.7 Representación gráfica del modelo de difusión intrapartícula para el polímero β -CDs-EPI a diferentes concentraciones de (a) furosemida y (b) hidroclorotiazida: 5 mg/L (●), 7,5 mg/L (○), 10 mg/L (▲), 12,5 mg/L (Δ), 15 mg/L (■), 20 mg/L (□).	141

Figura 5.8 Análisis isotérmico (A, B) modelo de Freundlich; (C, D) modelo de Langmuir; (E, F) modelo de Tempkin para furosemida (A, C, E) e hidroclorotiazida (B, D, F) mediante polímero β -CDs-EPI, (N = 3). Los círculos negros coinciden con las diferentes concentraciones de CEs ensayadas: 5,0 mg/L, 7,5 mg/L, 10 mg/L, 12,5 mg/L, 15 mg/L y 20 mg/L.	143
Figura 5.9. Evolución del porcentaje de eliminación de ibuprofeno en función del tiempo de adsorción para distintos ciclos de reutilización del polímero β -CDs-EPI.	147
Figura 5.10 Porcentaje de eliminación de ibuprofeno tras sucesivos ciclos de regeneración del polímero β -CDs-EPI.	148
Figura 5.11 Imagen del prototipo a escala de laboratorio diseñado. (A): Dibujo preliminar del prototipo; (B): Imagen a escala real del prototipo construido	157
Figura 5.12 Representación gráfica de la pérdida de carga con el tiempo a diferentes velocidades lineales, en una columna de Ø63 mm, conteniendo 235 gramos de polímero adsorbente y trabajando en flujo co-corriente.....	159
Figura 5.13 Representación gráfica de la pérdida de carga con el tiempo a diferentes velocidades lineales, en una columna de Ø63 mm, conteniendo a) 470 gramos de polímero adsorbente y b) 705 gramos de polímero adsorbente trabajando en flujo co-corriente.....	160
Figura 5.14 . Representación gráfica de la pérdida de carga con el tiempo a diferentes velocidades lineales, en una columna de Ø90 mm, conteniendo 235 gramos de polímero adsorbente y trabajando en flujo co-corriente.	161
Figura 5.15 Representación gráfica de la pérdida de carga con el tiempo a diferentes velocidades lineales, en una columna de Ø90 mm, conteniendo a) 470 gramos de polímero adsorbente y b) 705 gramos de polímero adsorbente trabajando en flujo co-corriente.....	162
Figura 5.16 Representación gráfica de la pérdida de carga con el tiempo a diferentes velocidades lineales, en una columna de Ø90 mm, conteniendo a) 470 gramos de polímero adsorbente y b) 705 gramos de polímero adsorbente trabajando en flujo contracorriente (lecho fluidizado).....	163
Figura 5.17. Representación gráfica de la pérdida de carga con el tiempo a una velocidad lineal de 12 m/h, en una columna de Ø90 mm, conteniendo 470 gramos	

de polímero adsorbente, trabajando en flujo co-corriente y contracorriente (lecho fluidizado).	164
Figura 5.18 Representación gráfica de la pérdida de carga con el tiempo a una velocidad lineal de 12 m/h, en una columna de Ø90 mm, conteniendo 705 gramos de polímero adsorbente, trabajando en flujo co-corriente y contracorriente (lecho fluidizado).	164
Figura 5.19. Representación gráfica de la adsorción de furosemida con polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a diferentes tiempos de contacto.	166
Figura 5.20. Curva de ruptura para furosemida ($C_0 = 5$ mg/L) con el polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a tiempo de contacto de 3, 5 y 10 minutos.	167
Figura 5.21. Representación gráfica de la adsorción de hidroclorotriazida con polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a diferentes tiempos de contacto.	167
Figura 5.22 Curva de ruptura para hidroclorotriazida ($C_0 = 5$ mg/L) con el polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a tiempo de contacto de 3, 5 y 10 minutos.	168
Figura 5.23. Representación gráfica de la adsorción de acetaminofen con polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a diferentes tiempos de contacto.	168
Figura 5.24. Curva de ruptura para acetaminofen ($C_0 = 10$ mg/L) con el polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a tiempo de contacto de 3, 5 y 10 minutos.	169
Figura 5.25 Representación gráfica de la adsorción de ciprofloxacino con polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a diferentes tiempos de contacto.	170
Figura 5.26 Curva de ruptura para ciprofloxacino ($C_0 = 9,6$ mg/L) con el polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a tiempo de contacto de 3, 5 y 10 minutos.	171
Figura 5.27 Representación gráfica de la adsorción de ciproconazol con polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a diferentes tiempos de contacto.	172
Figura 5.28 Curva de ruptura para ciproconazol ($C_0 = 7$ mg/L) con el polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a tiempo de contacto de 3, 5 y 10 minutos.	173
Figura 5.29 Representación gráfica de la adsorción de ciproconazol, paracetamol y ciprofloxacino con polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a diferentes tiempos de contacto.	174
Figura 5.30 Curva de ruptura para la mezcla de ciproconazol ($C_0 = 7$ mg/L), paracetamol ($C_0 = 10$ mg/L) y ciprofloxacino ($C_0 = 9,6$ mg/L), con el polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a tiempo de contacto de 3, 5 y 10 minutos.	175

Figura 5.31. Representación gráfica de la adsorción de ciproconazol, y acetaminofen con polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a tiempos de contacto de 3 y 5 minutos.	176
Figura 5.32 Curva de ruptura para la mezcla de ciproconazol ($C_0 = 7$ mg/L), acetaminofen ($C_0 = 10$ mg/L), con el polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a tiempo de contacto de 3 y 5 minutos.....	177
Figura 5.33 Representación gráfica de la adsorción de ciproconazol con polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a diferentes tiempos de contacto, en aguas procedentes de EDAR.....	178
Figura 5.34 Curva de ruptura para ciproconazol ($C_0 = 7$ mg/L) con el polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a tiempo de contacto de 3, 5 y 10 minutos, en aguas procedentes de EDAR.....	179
Figura 5.35 Resumen de los ensayos de adsorción y desorción en flujo continuo con ciproconazol, indicando las condiciones de operación y los porcentajes de retención y recuperación obtenidos para cada tiempo de contacto.	180
Figura 5.36 Diagrama de flujo de procesos incluidos en la EDAR de Cabezo Beaza.	187
Figura 5.37 Vista aérea de la localización de las líneas de tratamiento en la EDAR de Cabezo Beaza.....	188
Figura 5.38 Vista aérea de la ubicación de la planta piloto en la EDAR de Cabezo Beaza.	189
Figura 5.39 Imágenes de la construcción de losa de hormigón (a) y losa terminada (b).....	189
Figura 5.40 Imágenes de la ubicación de los suministros necesarios para la instalación del prototipo en la EDAR de Cabezo Beaza.	190
Figura 5.41 Imágenes de la colocación del contenedor sobre la losa de hormigón en la EDAR de Cabezo Beaza.	191
Figura 5.42 Acometida entrada efluente y drenajes de depuradora al contenedor donde ira el piloto semiindustrial en la EDAR de Cabezo.....	191
Figura 5.43 Acometida eléctrica al contenedor donde ira el piloto semiindustrial en la EDAR de Cabezo Beaza.	192
Figura 5.44 Etapas de proceso independientes en el piloto semiindustrial.	193

Figura 5.45 Imágenes de los equipos del prototipo instalado en la EDAR en el piloto semiindustrial.	194
Figura 5.46 Comparación de la capacidad de adsorción de ambos polímeros frente a paracetamol.....	196
Figura 5.47 Comparación de la capacidad de adsorción de ambos polímeros frente a ibuprofeno.....	197
Figura 5.48 Evaluación de la capacidad de adsorción en flujo del polímero β -CD-BDE frente a ibuprofeno.....	198
Figura 5.49 Concentración de ibuprofeno determinada por HPLC en muestras tomadas a diferentes tiempos de contacto con el polímero trabajando en flujo. .	199
Figura 5.50 . Imagen de la torre de adsorción 1, donde podemos observar la elevada capacidad de hinchamiento del polímero al ponerlo en contacto con el influente, en los ensayos de validación funcional del piloto semiindustrial.	202
Figura 5.51 Visualización de los valores de trabajo registrados por el operador en la puesta en marcha del piloto.	203
Figura 5.52 Imagen del cuadro sinóptico de proceso en funcionamiento automático.	203
Figura 5.53 Diagrama de flujo para la evaluación de la calidad del polímero adsorbente y la reutilización de este, mediante ensayos de desorción.	204
Figura 5.54 Concentración de ibuprofeno determinada por HPLC en muestras tomadas en diferentes etapas del piloto semiindustrial instalado en la EDAR. ..	205
Figura 5.55 Porcentaje de eliminación por luz pulsada del ibuprofeno desorbido del polímero con NaCl 0,1 M.	207
Figura 5.56 . Niveles de concentración de CE's registrados después del pretratamiento (SP2), después del proceso de adsorción (SP3) y de después de fotocatálisis.....	213
Figura 5.57 Porcentajes de eliminación de CE's global del tratamiento terciario propuesto.....	222

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Listado de puntos de muestreo de la red de seguimiento de la Lista de Observación.	50
Tabla 1.2 Listado de observación de sustancias prioritarias de la red de seguimiento.	51
Tabla 1.3 Repercusiones de la modificación legislativa (Comparación entre la Directiva 91/271/CEE y la Directiva UE 2024/3019).	53
Tabla 1.4 Variabilidad de la capacidad de adsorción de diferentes tipos de β -CDs-EPI en la eliminación de metales pesados en aguas.	82
Tabla 1.5 Empleo de β -CDs-EPI en la eliminación de colorantes en aguas.	82
Tabla 1.6 Empleo de β -CDs-EPI en la eliminación de fármacos y fitosanitarios en aguas.	83
Tabla 4.1. Valores optimizados del prototipo para una columna de 90 mm de diámetro ($\emptyset$), para evaluar la adsorción del polímero a tres tiempos de contacto.	107
Tabla 4.2. Valores optimizados del prototipo para una columna de 63 mm de diámetro ($\emptyset$), para evaluar la adsorción del polímero a tres tiempos de contacto.	107
Tabla 4.3. Parámetros establecidos proceso de desorción.	110
Tabla 4.4 Posicionamiento válvulas durante el proceso de desorción.	112
Tabla 4.5 Valores de los parámetros fisicoquímicos CE del efluente de la EDAR.	114
Tabla 4.6 Parámetros de diseño para el prototipo semiindustrial.	121
Tabla 4.7 Posición de las válvulas en las columnas de adsorción FA-01 y FA-02.	123
Tabla 4.8 Posición de las válvulas en las columnas FA-01 y FA-02 en el proceso de desorción.	125
Tabla 5.1 Parámetros cinéticos del polímero β -CD-EPI: modelo de pseudo-primer orden (MPPO), modelo de pseudo-segundo orden (MPSO) y modelo de difusión intrapartícula (MDI) para furosemida.	136

Tabla 5.2 Parámetros cinéticos del polímero β -CD-EPI: modelo de pseudo-primer orden (MPPO), modelo de pseudo-segundo orden (MPSO) y modelo de difusión intrapartícula (MDI) para hidroclorotiazida.	137
Tabla 5.3 Coeficientes de la isoterma de adsorción obtenidos para el polímero β -CDs-EPI mediante los modelos de Freundlich, Langmuir y Tempkin.	142
Tabla 5.4 Valores de los parámetros fisicoquímicos obtenidos para el polímero β -CDs-EPI para la furosemida y la hidroclorotiazida mediante ensayos in batch..	149
Tabla 5.5 Valores de los parámetros de diseño recomendados para un sistema de adsorción estándar.	150
Tabla 5.6. Cálculos de diseño del tamaño de la columna del prototipo.	152
Tabla 5.7. Valores teóricos para la estimación del ciclo de adsorción en flujo de los parámetros fisicoquímicos obtenidos para el polímero β -CDs-EPI para la furosemida y la hidroclorotiazida mediante ensayo in batch.	153
Tabla 5.8 Posición de las válvulas en el proceso de adsorción, co-corriente (up-down) y lecho fluidizado (down-up).	154
Tabla 5.9 Posición de las válvulas en el proceso de desorción.	155
Tabla 5.10 Parámetros de diseño para el proceso de retrolavado.	156
Tabla 5.11. Cálculos de diseño para una columna adicional de menor diámetro ($\varnothing 63$ mm) que no exceda la altura necesaria de 1.200 mm.	158
Tabla 5.12 Parámetros de operación (caudal, velocidad lineal y tiempo de contacto) y porcentajes obtenidos de adsorción y desorción de ciproconazol durante los ensayos en flujo continuo.	180
Tabla 5.13 Valores de pH obtenidos durante el proceso de enjuague lento.	181
Tabla 5.14 Valores de pH obtenidos durante el proceso de enjuague rápido	182
Tabla 5.15 Principales características de las EDARs seleccionadas.	184
Tabla 5.16 Valores de CEs en las muestras analizadas en diferentes EDARs.	185
Tabla 5.17 Valores fisicoquímicos y microbiológicos del agua antes (punto de muestreo SP1) y después del pretratamiento (punto de muestreo SP2).	208
Tabla 5.18 Resultados de diferentes contaminantes emergentes en agua de EDAR, antes y después de pasar por el piloto semiindustrial.	210

Tabla 5.19 Porcentajes de eliminación de CEs del proceso combinado de adsorción y fotocatalítico del tratamiento terciario propuesto	219
--	-----

I – INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN

1.1. PROBLEMÁTICA DE LOS RECURSOS HÍDRICOS

La escasez de agua afecta ya a todos los continentes y constituye uno de los principales desafíos del siglo XXI. A lo largo del último siglo, el uso y consumo de agua creció a un ritmo dos veces superior al de la tasa de crecimiento de la población y, aunque hay suficiente agua potable en el planeta, su distribución es irregular, se desperdicia, está contaminada en muchos casos y se gestiona de forma insostenible en no pocas ocasiones.

El problema del abastecimiento se agudiza si se tiene en cuenta que una buena proporción de las aguas superficiales y subterráneas está contaminada por los residuos generados por la actividad del hombre. El hecho mismo de que se utilice el agua significa que se contaminará, por lo que cualquier actividad, ya sea doméstica o agrícola, y sobre todo industrial, produce efluentes que contienen contaminantes indeseables (Feng y col., 2022). En este contexto, hay que realizar un esfuerzo constante para proteger los recursos hídricos, incluyendo el desarrollo de técnicas de depuración, al objeto de poder reutilizar el agua para otros fines.

Informes de Naciones Unidas estiman que cada día se eliminan 2 millones de toneladas de residuos a través de los cauces de agua, haciendo que la disponibilidad del agua potable se reduzca considerablemente, y que se tengan que recurrir a métodos de tratamiento para depurarla (ONU, 2014). Es indudable que la actividad humana está desempeñando un papel importante y crucial en el ciclo del agua.

El vertido de aguas residuales urbanas sin tratar o tratadas de forma deficiente (incluidos los efluentes domésticos, industriales y sanitarios) a las masas de agua (lagos, ríos, acuíferos y mares) tiene efectos negativos sobre el medio ambiente y la salud humana (Lin y col., 2022; Shekhar y col., 2025). La consecuencia indirecta es la pérdida de biodiversidad de los sistemas acuáticos y el aumento de las diferencias económicas y sociales que obstaculizan el desarrollo sostenible de las sociedades modernas (Adejumoke y col., 2018; Dharwal y col., 2020; Yakamercan y col., 2025).

Los sistemas de saneamiento de aguas residuales, que incluyen redes de tuberías de recogida y distribución y plantas de tratamiento, son esenciales para el desarrollo social y económico sostenible de los territorios. En 2015, la Asamblea General de las Naciones Unidas reconoció la importancia esencial del saneamiento. Se acordaron algunas estrategias en los Objetivos de Desarrollo del Milenio (ODM) a través de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), concretamente el objetivo 6 «Garantizar la disponibilidad y la gestión sostenible del agua y el saneamiento para todos» (UN, 2021; WHO, 2020; Zho y col., 2018). Lamentablemente, los ODS no se están cumpliendo. De hecho, más de la mitad de la población mundial —alrededor de 4.200 millones de personas— no tiene acceso a servicios de saneamiento eficientes, lo que deja sin tratar o con un tratamiento deficiente los residuos sólidos y líquidos de origen humano (WHO, 2020).

La situación de la distribución y la calidad del agua también es especialmente preocupante en Europa, lo que ha llevado a los Estados miembros a tomar medidas para conservar el agua y mejorar su gestión, sobre todo en relación a la eficacia de los sistemas de depuración de aguas residuales. En este sentido, las autoridades europeas han puesto en marcha un marco global destinado a prevenir de forma proactiva y gestionar eficazmente la contaminación del agua. Este marco abarca una serie de medidas diseñadas para evaluar el estado químico del agua y mitigar la presencia de contaminantes.

1.2. DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES.

Las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) nacen de la necesidad de tratar y transformar el agua utilizada en las actividades humanas para convertirla en un recurso reutilizable. Estas instalaciones son esenciales para garantizar el saneamiento del agua y permitir su reintegración al ciclo hidrológico de forma sostenible y respetuosa con el medio ambiente.

Las EDARs suelen estar formadas por una sucesión de procesos físico-químicos y biológicos tanto aerobios como anaerobios complementarios entre sí, que permiten realizar una depuración integral en las mejores condiciones técnicas y económicas posibles (Sette Ramalho, 2021). Por lo tanto, los objetivos de una EDAR son:

- Eliminar de residuos, aceites, grasas, flotantes o arenas y evacuación a punto de destino final adecuado.
- Eliminar de materias decantables orgánicas y/o inorgánicas
- Eliminar de compuestos amoniacales y que contengan fósforo.
- Transformar los residuos retenidos en fangos estables y que éstos sean correctamente dispuestos.

De entre los factores que se deben tener en cuenta a la hora de diseñar una EDAR, destaca, en primer lugar, el volumen de agua que entra en la planta diariamente, lo que determinará las dimensiones de la misma. En segundo lugar, es muy importante conocer las características físico-químicas y biológicas del influente a tratar, es decir, es preciso conocer el valor de la demanda biológica de oxígeno (DBO_5), ya que va a ofrecer una idea de la magnitud del tratamiento biológico. Igualmente es necesario conocer la demanda química de oxígeno (DQO) para conocer la cantidad de contaminantes que contiene el influente susceptibles de ser oxidados químicamente. Finalmente, se debe conocer la cantidad de impurezas sólidas presentes en el agua residual, lo que determinará el tamaño de la planta de separación y tratamiento de lodos.

A grandes rasgos, según el grado de complejidad y tecnología empleada, las EDARs pueden ser:

a) Convencionales. Se emplean en núcleos de población importantes, utilizan tecnologías que consumen energía eléctrica de forma considerable, y precisan mano de obra especializada.

b) No convencionales. Se emplean en algunas poblaciones pequeñas y alejadas de redes de saneamiento. Su principal premisa es la de tener unos costos de mantenimiento bajos y precisar de mano de obra no cualificada. Su grado de tecnificación es muy bajo, por lo que consumen poca energía eléctrica.

En general, los procesos que se llevan a cabo en las EDARs se dividen en tres líneas o tratamientos, la línea de aguas, la línea de fangos y la línea de gases. Estos tratamientos dependen de las características de cada planta y el tipo de aguas a tratar, es decir de las características del influente (Ramis Cirujeda, 2019). En la **Figura 1.1** se representa el diagrama esquemático de las fases de tratamiento en una EDAR.

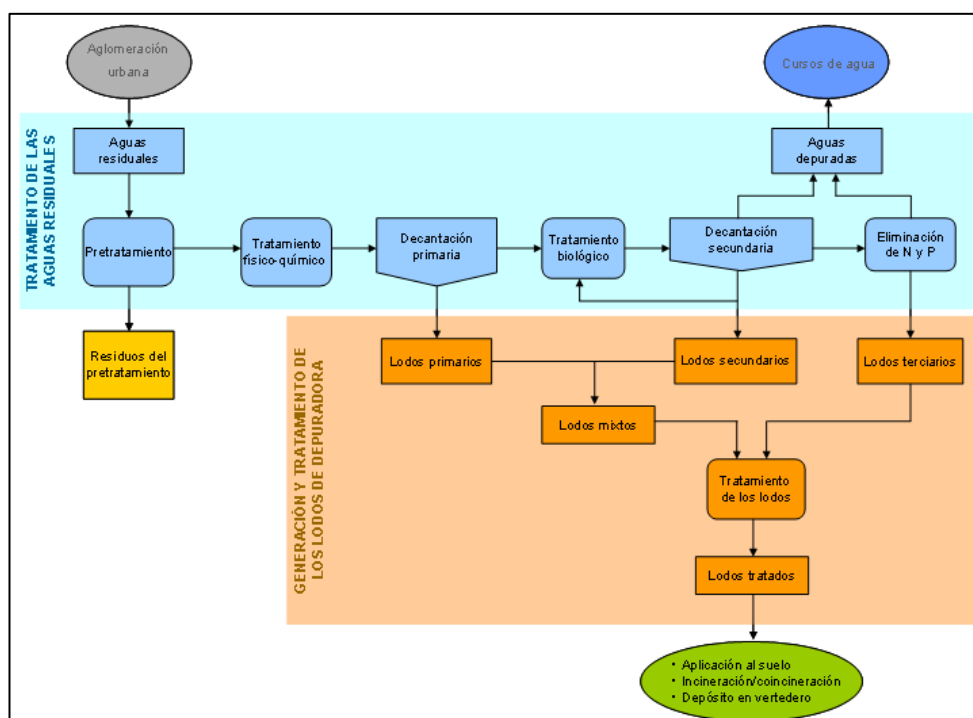


Figura I.1 Diagrama de una EDAR.

Fuente: <https://www.miteco.gob.es/en/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujo/lodos-depuradora.html>

El objetivo de la línea de aguas en una EDAR es depurar el agua residual mediante la eliminación de los contaminantes presentes, hasta obtener un efluente que cumpla con los requisitos de calidad para su vertido o reutilización. Durante este proceso, los diferentes tratamientos generan una serie de residuos sólidos o semisólidos, principalmente los lodos o fangos, que se separan del agua en las etapas de sedimentación y tratamiento biológico. Estos fangos se conducen hacia la línea de fangos, donde se someten a procesos específicos (como espesamiento, estabilización, deshidratación y, en algunos casos, valorización) con el fin de reducir su volumen, estabilizarlos y facilitar su gestión o aprovechamiento. Durante este proceso, especialmente en las etapas de tratamiento biológico y en la gestión de los fangos, se generan gases residuales como resultado de la descomposición de la materia orgánica. Estos gases —principalmente metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) y, en menor medida, sulfuro de hidrógeno (H_2S)— son captados y tratados en la línea de gases, cuyo objetivo es controlar las

emisiones, evitar malos olores y aprovechar energéticamente el biogás cuando es posible. Así, la línea de aguas, la línea de fangos y la línea de gases están estrechamente interconectadas, ya que el tratamiento del agua genera fangos, y el tratamiento de estos fangos produce gases que deben gestionarse adecuadamente para garantizar la eficiencia y sostenibilidad del proceso global de depuración (López del Pino & Martín Calderón, 2017).

1.2.1. Línea de aguas.

En las EDARs conforme llegan las aguas negras el proceso de línea de agua comienza con un tratamiento previo de desbaste, desarenado y desengrasado, es el Pretratamiento. A continuación, se realiza un Tratamiento Primario de decantación. Son procedimientos mecánicos de separación de los desechos. El objetivo principal de este tratamiento es eliminar aquellos contaminantes que pueden sedimentar, como sólidos, arenas, arcillas, o aquellos que pueden flotar como las grasas. Seguidamente, se inicia el Tratamiento Secundario, de tipo biológico, por fangos activados en balsas de aireación en las que se inyecta aire por medio de turbinas o soplantes. Está dirigido generalmente a la remoción de materia orgánica por procesos químicos y/o biológicos. Este proceso finaliza con una decantación. En caso necesario, el sistema puede ser complementado con un Tratamiento Terciario destinado a obtener una mejora del efluente depurado, por exigencias del cauce receptor, o para mejorar el efluente de cara a su posterior reutilización, denominándose en este caso “tratamiento de regeneración” (Ramis Cirujeda, 2019).

1) Pretratamiento.

En toda EDAR resulta necesaria la existencia de un tratamiento previo o pretratamiento que elimine del agua residual aquellas materias que pueden obstruir las bombas y canalizaciones, o bien interferir en el desarrollo de los procesos posteriores (Sette Ramalho, 2021).

En el pretratamiento se elimina la parte más visible, cuerpos voluminosos, trapos, toallitas higiénicas, palos, hojas, arenas, grasas y materiales similares, que llegan flotando o en suspensión desde los colectores de entrada. Una línea de

pretratamiento convencional consta de las etapas de desbaste, desarenado y desengrasado.

El **desbaste** se lleva a cabo mediante rejillas formadas por barras verticales o inclinadas, que interceptan el flujo de la corriente de agua residual en un canal de entrada a la EDAR. Su misión es retener y separar los sólidos más voluminosos, a fin de evitar las obstrucciones en los equipos mecánicos de la planta y facilitar la eficacia de los tratamientos posteriores. Estas rejillas pueden ser de entre 50 y 150 mm de separación de los barrotes para el desbaste grueso, y de entre 10 y 20 mm para el desbaste fino. Disponen de un sistema de limpieza que separa las materias retenidas.

Las instalaciones de **desarenado** se sitúan en las EDAR después del desbaste. Su objetivo es extraer del agua bruta las partículas minerales de tamaño superior a uno fijado en el diseño, generalmente 200 μm . Se hace circular el agua en una cámara de forma que la velocidad quede controlada para permitir el depósito de arena en el fondo. Normalmente, esta arena sedimentada queda desprovista casi en su totalidad de materia orgánica y es evacuada, mediante bombas, al clasificador de arenas y, posteriormente, a un contenedor.

La fase de **desengrasado** tiene por objeto eliminar las grasas y aceites antes de pasar el agua a las fases posteriores del tratamiento. Se inyecta aire a fin de provocar la desemeulsión de las grasas y su ascenso a la superficie, de donde se extraen a través de un dispositivo de recogida superficial, normalmente rasquetas, para acabar en contenedores.

En muchas EDARs, las fases de desarenado y desengrasado se verifican en la misma cámara, en una instalación combinada. Otros elementos del pretratamiento serían el aliviadero y el medidor de caudal, que aseguran que la planta funcione siempre según el caudal de la instalación. A la salida del pretratamiento, el agua está libre de sólidos gruesos, arenas y aceites, pero aún contiene materia orgánica disuelta y suspendida.

2) Tratamiento primario.

Se entiende por tratamiento primario a aquel proceso o conjunto de procesos que tienen como misión la separación por medios físicos de las partículas en suspensión no retenidas en el pretratamiento. El proceso principal del tratamiento primario es la decantación (**decantación primaria**), fenómeno provocado por la

fuerza de gravedad que hace que las partículas suspendidas más pesadas se separen sedimentándose. Esta etapa del tratamiento también puede incluir **procesos físico-químicos** para conseguir la desestabilización de las partículas coloidales, la agregación de las partículas desestabilizadas y la separación de los agregados formados del seno del agua para, en definitiva, clarificar el agua (Shah & Rodriguez-Gouto, 2021).

Los sólidos en suspensión y las partículas coloidales se pueden retirar a través de procesos de coagulación y floculación, procesos que tienen lugar de forma consecutiva. La coagulación es un proceso que permite incrementar la tendencia de las partículas de agregarse unas a otras para formar partículas mayores y así precipitar más rápidamente. Las partículas coloidales son tan pequeñas que tardan mucho en sedimentar por gravedad, tampoco pueden ser eliminadas por filtración, por lo que deben someterse a coagulación. Los coagulantes son agentes que ayudan a llevar a cabo esa precipitación, ya que se unen a los contaminantes, lo que requiere agitación física.

La floculación es la aglomeración de partículas desestabilizadas en microflóculos y en los flóculos para que puedan ser depositados. La adición de un reactivo llamado floculante provoca el aumento de la masa de los flóculos formados previamente y así facilitar su sedimentación (Abujazar y col., 2022). Este proceso implica muchas reacciones de transferencia de masa en etapas sucesivas:

- 1) Desestabilización de las partículas con la adición del coagulante.
- 2) Interacción coagulante-contaminante, aumenta la capacidad de decantación en un tiempo corto.
- 3) Adición del floculante para incrementar la masa de los flóculos (floculación). Es necesario disminuir la velocidad de agitación. Si ésta es muy elevada se rompen los flóculos.
- 4) Sedimentación de los flóculos por gravedad (clarificación).

La eficiencia de eliminación típica tras el tratamiento primario situaría una reducción de los sólidos en suspensión de entre el 50 y el 70 %, y una disminución de la DBO₅ de entre el 25 y 40 %, por lo que el efluente primario aún contendría materia orgánica disuelta que no puede eliminarse físicamente y requiere tratamiento biológico (Liu & Liptak, 2020).

3) Tratamiento secundario.

Su finalidad es la reducción de la materia orgánica presente en las aguas residuales una vez superadas las fases de pretratamiento y tratamiento primario. El tratamiento secundario más comúnmente empleado para las aguas residuales urbanas consiste en un **proceso biológico aerobio** seguido por una **decantación**, denominada secundaria. Se aprovecha la capacidad de las bacterias y otros microorganismos para degradar la materia orgánica transformándola en compuestos estables (CO_2 , agua y biomasa), es un proceso de biorremediación clásico (Liu & Lipták, 2020). En él se produce la eliminación de compuestos nitrogenados mediante nitrificación-desnitrificación, y la eliminación del fósforo. Los procesos más comúnmente empleados son los lodos activados y los filtros percoladores.

El sistema de **lodos activados** consiste en un proceso continuo en el que el agua residual se estabiliza biológicamente en tanques o balsas de activación, en las que se mantienen condiciones aerobias. El agua de los decantadores primarios pasa a estas balsas de fangos activos que contienen los microorganismos aerobios que van a degradar la materia orgánica. Necesitan un aporte constante de oxígeno para efectuar su acción metabólica, y éste se efectúa mediante turbinas o difusores dispuestos en el interior de la balsa. El sistema consiste en desarrollar un cultivo bacteriano disperso en forma de flóculo alimentado con el agua a depurar (López-Vázquez y col., 2017).

La agitación evita sedimentos y homogeniza la mezcla de los flóculos bacterianos y el agua residual (licor de mezcla). Después de un tiempo de contacto suficiente, 5-10 horas, el licor de mezcla se envía a un clarificador (decantador secundario) destinado a separar el agua depurada de los fangos. Un porcentaje de estos últimos (contienen los microorganismos) se recirculan al depósito de aireación para mantener en el mismo una concentración suficiente de biomasa activa.

Una vez que los influentes han pasado por estos tanques de aireación y digestión bacteriana, los efluentes pasan por los decantadores secundarios. Los fangos con las bacterias se depositan en el fondo lo que permite su purga y por lo tanto extracción para ser recuperados. En estos decantadores, por medio de floculantes y coagulantes, también se puede clarificar el agua perdiendo gran cantidad de sólidos en suspensión. Pueden constituir el último escalón en la

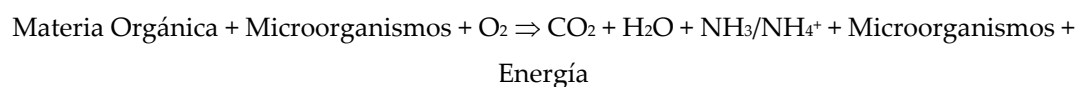
consecución de un efluente bien clarificado, estable, de bajo contenido en DBO_5 y sólidos en suspensión (menos del 10% en comparación con el influente).

Aunque el tratamiento biológico reduce la DBO_5 del agua efluente entre un 75 y un 90%, la del fango se reduce en mucha menor medida, por lo que suele ser necesario el posterior tratamiento de dichos fangos. Para que se verifique el proceso, debe haber un equilibrio entre los microorganismos que se mantienen en el reactor y el alimento contenido en el agua residual, por lo que es necesario regular el caudal de fangos que se introduce en la balsa de activación en función de la cantidad de alimento que entra con el agua residual.

Los **lechos bacterianos** son tanques circulares rellenos de piedras o materiales sintéticos formando un filtro con un gran volumen de huecos, destinado a degradar biológicamente la materia orgánica del agua residual. El agua a tratar se rocía sobre el lecho filtrante, mediante un brazo giratorio, provisto de surtidores, y da lugar a la formación de una película que recubre los materiales filtrantes y que está formada por bacterias, protozoos y hongos alimentados por la materia orgánica del agua residual (López-Vázquez y col., 2017).

El material del lecho debe tener una gran superficie específica y una elevada porosidad, y suelen emplearse piedras calizas, gravas, escorias o bien materiales plásticos artificiales de diversas formas. Este sistema de depuración se suele emplear en pequeñas poblaciones y tiene la ventaja con respecto a los fangos activos que no necesita aporte alguno de energía.

El mecanismo general del sistema de fangos activos viene representado por la siguiente reacción biológica:



La biodegradación (oxidación de la materia orgánica disuelta en el agua) la llevan a cabo los microorganismos presentes en la balsa de activación y forman los denominados flóculos. El flóculo individual es la unidad ecológica y estructural del fango activo, y constituye el núcleo alrededor del cual se desarrolla el proceso de depuración biológica. El tamaño medio del flóculo oscila entre las 100 y 500 μm . A medida que aumenta el tamaño del flóculo, el oxígeno en su interior disminuye, y

se pueden formar zonas de anoxia donde pueden crecer bacterias anaerobias metanogénicas y que pueden arrancar el proceso de digestión anaerobia de fangos.

4) Tratamiento terciario.

Es el procedimiento más completo en la línea de aguas. Constituye la fase final del proceso de depuración en una EDAR. Su objetivo es mejorar la calidad del efluente obtenido tras el tratamiento secundario, eliminando aquellos contaminantes que aún permanecen en el agua, tales como sólidos finos, nutrientes (nitrógeno y fósforo), microorganismos patógenos o compuestos químicos específicos. Esta etapa es especialmente importante cuando el agua tratada se va a reutilizar o se va a verter en cuerpos receptores sensibles.

En términos generales, el tratamiento terciario se adapta a las necesidades particulares del efluente y al uso final que se le dará al agua depurada. No todas las plantas lo incorporan, ya que su aplicación depende de los requisitos normativos y ambientales. Entre los procesos más comunes que se incluyen en esta etapa destacan:

- **Filtración:** El agua procedente del tratamiento biológico se hace pasar por filtros de arena, antracita o medios sintéticos que retienen las partículas finas y la materia en suspensión que no fue eliminada en las etapas previas. Este proceso mejora la claridad del agua y reduce la turbidez (Ho y col., 2011).
- **Eliminación de nutrientes:** Para evitar la eutrofización de ríos o lagos, es necesario eliminar los nutrientes disueltos, principalmente el nitrógeno y el fósforo. El nitrógeno puede eliminarse mediante procesos biológicos de nitrificación y desnitrificación, donde distintos grupos de bacterias transforman el amonio en nitrato y posteriormente en gas nitrógeno, que se libera a la atmósfera (Wo y col., 2023). El fósforo, por su parte, se elimina habitualmente mediante precipitación química, añadiendo sales de hierro, aluminio o calcio que reaccionan con el fósforo formando compuestos insolubles que se retiran por sedimentación (Marasana y col., 2022).
- **Desinfección:** Es una etapa fundamental cuando el agua tratada se destina a la reutilización o a un vertido controlado. Su propósito es eliminar microorganismos patógenos (bacterias, virus y protozoos) que puedan

representar un riesgo para la salud pública. Los métodos más empleados son la cloración, la radiación ultravioleta (UV) y la ozonización (Umar, 2022).

- **Procesos avanzados de oxidación:** En plantas de alta tecnología o con fines de reutilización exigente, se emplean procesos más sofisticados como los procesos avanzados de oxidación (Miklos y col., 2018).

El resultado final del tratamiento terciario es un agua con características físico-químicas y microbiológicas aptas para su reutilización segura o su vertido cumpliendo las normativas ambientales más estrictas. De esta manera, se cierra el ciclo del agua, favoreciendo su aprovechamiento sostenible y la protección de los ecosistemas acuáticos.

1.2.2. Línea de fangos.

En un tratamiento biológico de aguas residuales se obtienen volúmenes considerables de fangos (lodos). A estos fangos hay que someterlos a determinados procesos que reducirán su facultad de fermentación y su volumen (Matsuo y col., 2001). Las características de los fangos son consecuencia del uso que se les haya dado a las aguas. Los fangos de depuración se producen por sedimentación en los decantadores de los distintos procesos de tratamiento. Por un lado, las partículas sólidas más gruesas se depositan en el fondo del decantador primario y forman los fangos primarios. Las partículas más finas y disueltas se fijan y metabolizan por las bacterias que se multiplican en presencia de oxígeno durante la operación de aireación.

Esta biomasa bacteriana se separa en el decantador secundario para producir los fangos secundarios. Una parte de esta biomasa se recircula al depósito de aireación, la otra se extrae constituyendo los fangos biológicos en exceso. Ambos tipos de fangos se pueden mezclar formando los fangos mixtos. Los aspectos importantes a considerar en la elección del tratamiento de los sistemas de lodos son: características de los lodos, volumen de lodos a tratar, localización del lugar del tratamiento, capacidad de inversión, y legislación aplicable.

El tratamiento de los fangos depende de su composición y del tipo de agua residual del que proviene. Las fases más usuales en un proceso de tratamiento y evacuación de fangos son: Espesamiento, digestión, acondicionamiento, secado,

incineración y/o eliminación. El tratamiento de los fangos será en función de las disponibilidades económicas, destino final previsto, existencia de espacio, etc.

1.2.3. Línea de gases.

Los procesos de biodigestión que tienen lugar en las EDAR generan un gas impuro que contiene trazas de partículas sólidas y humedad. Estos gases, al ser corrosivos y potencialmente dañinos para el equipo, se almacenan en tanques y posteriormente se someten a un tratamiento para su aprovechamiento energético (Shah, 2022).

1.3. CONTAMINANTES EMERGENTES.

Aunque las medidas tomadas en el siglo pasado para evitar la contaminación medioambiental han reducido drásticamente la presencia de algunos contaminantes, como los denominados “*compuestos orgánicos persistentes*”, el número de sustancias identificadas como potencialmente peligrosas que puedan afectar al Medio Ambiente, y por consiguiente al hombre, sigue siendo muy amplio, por lo que la investigación debe centrarse en los llamados “*contaminantes emergentes*” (Cesteros y col., 2006).

Los contaminantes emergentes (CEs) se definen como sustancias químicas sintéticas o naturales que no se controlan habitualmente en el medio ambiente, pero que pueden entrar en él y causar efectos adversos conocidos o sospechados para la ecología y/o la salud humana (Feng y col., 2023; Wang y col. 2024). En algunos casos, es probable que la liberación de estos compuestos al medio ambiente se haya producido durante mucho tiempo, pero puede que no se haya reconocido hasta que se desarrollaron nuevos métodos de detección.

Estos compuestos, pueden ser cuantificados en las aguas hasta niveles de concentración muy bajos, gracias al avance que ha experimentado la química analítica en estos últimos años. Es probable que la liberación de estos compuestos al medio ambiente se haya producido durante mucho tiempo. En este caso, no se trata de nuevas sustancias, sino de compuestos que hasta la fecha no se habían podido determinar dadas las limitaciones analíticas existentes, aunque se usaran en todo tipo de aplicaciones. La posibilidad de poder medir con seguridad hasta

niveles tan bajos se debe al extraordinario avance que ha experimentado la espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases y líquida, junto a las mejoras alcanzadas en las técnicas de extracción (Geissen y col., 2015).

En otros casos, la síntesis de nuevas sustancias químicas o los cambios en el uso y la eliminación de las sustancias químicas existentes pueden crear nuevas de estas sustancias.

Actualmente, la mayoría de los CEs no se incluyen en los programas de control rutinarios (inter)nacionales y, a menudo, no se conoce bien su destino, comportamiento y efectos ecotoxicológicos. Además, habitualmente, se trata de compuestos que no están sometidos a una regulación específica que limite su presencia en el agua, pero que podrían estar reguladas en el futuro si se determina que suponen un riesgo para los compartimentos medioambientales, incluyendo los seres vivos.

Pueden liberarse desde fuentes puntuales de contaminación, por ejemplo, plantas de tratamiento de aguas residuales de zonas urbanas o industriales, o desde fuentes difusas a través de la deposición atmosférica o de la producción agrícola y ganadera.

El número de sustancias que pueden considerarse emergentes es indeterminado e incluye sustancias con actividad farmacológica de uso humano o veterinario, compuestos fitosanitarios, antiparásitos y otros biocidas, aditivos empleados como antioxidantes, retardantes de llama, plastificantes, protectores anticorrosivos, productos del hogar como detergentes, cosméticos, fragancias, cremas, o drogas de abuso entre otros (García y col., 2020; Zhou y col, 2018). A continuación, se muestra una clasificación de CEs en función del uso.

1) Fármacos y productos de cuidado personal.

Incluyen medicamentos humanos y veterinarios (antibióticos, analgésicos, antidepresivos, anticonceptivos, hormonas), así como cosméticos, filtros solares y fragancias. Llegan al agua principalmente por excreción humana/animal, vertidos de aguas residuales y descartes industriales/domésticos. Aunque están presentes en concentraciones traza (ng-µg/L), pueden producir efectos subletales (comportamiento, reproducción) en organismos acuáticos y contribuir a la diseminación de genes de resistencia a antibióticos (Zhou y col, 2018).

2) *Plaguicidas*

Incluyen insecticidas, herbicidas, fungicidas y sus metabolitos. Son una de las clases más frecuentes y relevantes en aguas superficiales y, en menor medida, en aguas subterráneas. Llegan por escorrentía agrícola, lixiviación, deposición atmosférica, vertidos puntuales (fábricas, almacenamiento) y efluentes urbanos. Algunos, como triazinas, organofosforados, neonicotinoides y piretroides son relativamente móviles o forman metabolitos persistentes; otros, como los organoclorados, históricamente usados,) persisten en sedimentos y biota. Por lo general, provocan toxicidad aguda y/o crónica en invertebrados y peces, bioacumulación y riesgos para la salud humana a largo plazo (Syafudin et al., 2021).

3) *Compuestos industriales y aditivos.*

Dentro de este grupo se encuentran las sustancias perfluoradas (PFAS), ftalatos, bisfenoles, retardantes de llama (PBDE), compuestos fenólicos y otros aditivos. Muchas de estas sustancias son persistentes, móviles y, en algunos casos, bioacumulables. Los PFAS son especialmente problemáticos por su alta persistencia y por detectarse en aguas superficiales, subterráneas y aguas potables. Entre los efectos más frecuentes destacan los problemas endocrinos, los inmunológicos y son potencialmente carcinogénicos, según la sustancia y la dosis (Arman et al., 2021).

4) *Disruptores endocrinos y compuestos hormonales*

Son sustancias naturales y sintéticas capaces de alterar el sistema endocrino. Dada el impacto que representan sobre la salud humana y la del resto de seres vivos, merecen ser incluidos una categoría especial. Las investigaciones han confirmado que estos compuestos presentan muchos mecanismos de acción, sin embargo, la unión directa a los receptores hormonales es, con diferencia, el mecanismo de acción más importante estudiado (Olea & Fernández, 2007). Se les ha asociado con determinados tipos de cáncer (Rodgers y col., 2018), alteraciones en la pubertad (Harley et al., 2019), desmasculinización en hombres (Rehman y col., 2018), alteraciones metabólicas como la obesidad, el síndrome metabólico y la diabetes tipo 2 (Heindel y col., 2017; Laurretta y col., 2019), entre otras. Los

disruptores endocrinos más destacados por su mayor prevalencia son: estrógenos naturales, etinilestradiol (de anticonceptivos), bisfenol A, algunos plaguicidas, y ciertos retardantes de llama (Arman et al., 2021).

5) Microplásticos y partículas

Los microplásticos son fragmentos plásticos de <5 mm y partículas más pequeñas (nanoplásticos). Pueden adsorber y transportar contaminantes orgánicos persistentes y patógenos, además de causar efectos físicos (obstrucción, falso llenado) y químicos (liberación de aditivos) en organismos. Están presentes en ríos, sedimentos, aguas costeras y también se han detectado en agua potable y alimentos marinos (Ziani et al., 2023).

6) Nanomateriales y partículas engineered

Son nanopartículas metálicas o de óxido (Ag, TiO₂, ZnO, etc.) usadas en productos y procesos industriales. A concentraciones ambientales pueden afectar procesos microbianos, causar estrés oxidativo en organismos acuáticos y tener propiedades de transporte distintas a las de sus contrapartes macroscópicas (Geissen et al., 2015; Arman et al., 2021).

7) Productos de transformación y metabolitos

Muchas sustancias de síntesis se degradan (biológica o abióticamente) formando metabolitos que a veces son más tóxicos o más persistentes que la molécula original. Por ello, la vigilancia solo de compuestos parentales subestima el riesgo real (Syafudin et al., 2021; Arman et al., 2021).

8) Microorganismos y genes de resistencia (ARGs)

Las aguas (especialmente efluentes urbanos, agrícolas y hospitalarios) pueden contener bacterias patógenas y genes de resistencia a antibióticos. Estos son considerados CE de naturaleza biológica porque representan un riesgo indirecto (resistencia) para la salud pública (Zhou y col., 2018).

A la luz del impacto potencial de estas sustancias sobre la salud humana y de los seres vivos, es necesario actuar con urgencia a múltiples niveles. En este sentido, urge el establecimiento de estrategias de vigilancia y control al objeto de minimizar la presencia de estas sustancias en el medio hídrico y, por ende, paliar el impacto que puedan provocar en el medio ambiente (Jiang y col., 2024).

1.4. MARCO LEGISLATIVO DE LA CONTAMINACIÓN HÍDRICA

La Unión Europea establece un marco de prevención y control de la contaminación de las aguas que incluye tanto medidas de evaluación de la calidad de las aguas, como para reducir la presencia de contaminantes. Con carácter prioritario, tal y como se establece en la Directiva 2013/39/UE (Directiva, 2013), de 12 de agosto de 2013, por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE (Directiva, 2000) y 2008/105/CE (Directiva, 2008) en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, es obligatorio identificar las causas de la contaminación y tratar las emisiones de contaminantes en la fuente misma, de la forma más eficaz, atendiendo a términos económicos y ambientales. Esto implica la necesidad de recurrir a métodos de tratamiento, más o menos costosos, para extraer los residuos de forma eficaz, y evitar daños indirectos en el ecosistema, aunque no siempre se consigue.

En este sentido, la Comisión Europea a través de la citada directiva considera, en su exposición de motivos, que la contaminación de las aguas con este tipo de residuos constituye un problema medioambiental emergente. De hecho, en el artículo 8 de la citada Directiva, es la propia Comisión la que garantiza que los estados miembros recopilen datos sólidos y comparables a nivel europeo sobre nuevos contaminantes o sustancias emergentes, antes de tomar decisiones regulatorias definitivas (inclusión o no en la lista de sustancias prioritarias) sobre ellas.

En este proceso, la Comisión Europa revisa cada dos años la denominada *Lista de Observación* a través de decisiones de ejecución, sustituyendo los contaminantes con datos suficientes para evaluar el riesgo, por otros nuevos contaminantes. En la **Figura 1.2** se muestra la cronología de la creación de la *Lista de Observación* y sus revisiones bianuales a través de Decisiones de Ejecución.

Las decisiones de ejecución publicadas son las siguientes:

1. Lista de Observación: Decisión de Ejecución UE 2015/495, de 20/03/2015 (Decisión, 2015).
2. Lista de Observación: Decisión de Ejecución UE 2018/840, de 05/06/2018 (Decisión, 2018).
3. Lista de Observación: Decisión de Ejecución UE 2020/1161, de 04/08/2020 (Decisión, 2020).

4. Lista de Observación: Decisión de Ejecución UE 2022/1307, de 22/07/2022 (Decisión, 2022).
5. Lista de Observación: Decisión de Ejecución UE 2025/439, de 28/02/2025 (Decisión, 2025).



Figura I.2. Cronología de la creación de la Lista de Observación y sus revisiones bianuales (observación de CE) a través de Decisiones de Ejecución.

El programa de seguimiento de los contaminantes se diseña con el fin de:

1. Controlar la presencia de contaminantes emergentes incluidos en la *Lista de Observación* en las aguas superficiales.
2. Identificar las fuentes de emisión de dichos contaminantes a través del análisis de aguas residuales vertidas por las EDARs.

Como se observa en la **Figura 1.3**, en España se fijan estratégicamente 36 puntos de toma de muestra para realizar el seguimiento en las EDARs de los compuestos que forman parte de la *Lista de Observación*.



Figura I.3 . Mapa de puntos de muestreo de la red de seguimiento de la Lista de Observación. **Fuente:** <https://www.miteco.gob.es/> .

Se muestrean en consecuencia aguas residuales procedentes de EDARs en 16 puntos no equidistantes, y en aguas superficiales, aguas abajo de las correspondientes EDARs, en otros 20 puntos (**Tabla 1.1**).

Tabla 1.1 Listado de puntos de muestreo de la red de seguimiento de la Lista de Observación.

Fuente: <https://www.miteco.gob.es/>

CH	Nombre PM	TIPO	Coordenada X	Coordenada Y	Huso	Localización	Cauce
CHJ	Canal de Mª Cristina	Aqua superficial	600806	4318459	30	Canal de Mª Cristina (Albacete)	Canal de Mª Cristina
CHJ	EDAR Valle del Vinalopó	Aqua residual	691771	4258110	30	Elda (Alicante)	Rio Vinalopó
CHJ	Rio Vinalopó en Monóvar	Aqua superficial	691029	4256654	30	Rio Vinalopó (Alicante)	Rio Vinalopó
CHGn	EDAR de Badajoz	Aqua residual	151496	4309294	30	Badajoz	Rio Guadiana
CHGn	Rio Guadiana (Charca de los Pollos)	Aqua superficial	149834	4308177	30	Rio Guadiana en la Charca de los pollos (Badajoz)	Rio Guadiana
CIC	EDAR del Prat (Barcelona)	Aqua residual	929084	4586096	30	Barcelona	Rio Llobregat
CIC	Tamo bajo del Llobregat	Aqua superficial	922262	4590103	30	Rio Llobregat en el Tramo bajo (Barcelona)	Rio Llobregat
CHMS	EDAR Bierzo Bajo (Villadepalos)	Aqua residual	190253	4715220	30	Villadepalos - Carracedelo (León)	Rio Sil
CHMS	Rio Sil	Aqua superficial	189513	4715480	30	Rio Sil (León)	Rio Sil
CHGn	Rio Guadiana en Valbuena	Aqua superficial	403291	4305494	30	Rio Guadiana en Valbuena (Ciudad Real)	Rio Guadiana
CHGq	EDAR de la Golondrina (Córdoba)	Aqua residual	335785	4190190	30	Córdoba	Rio Guadalquivir
CHGq	Rio Guadalquivir en Córdoba	Aqua superficial	329997	4187819	30	Rio Guadalquivir (Córdoba)	Rio Guadalquivir
CHGq	Rio Guadalquivir aguas abajo EDAR de Jaén	Aqua superficial	431522	4202771	30	Rio Guadalquivir aguas abajo EDAR de Jaén	Rio Guadalquivir
CHD	EDAR de León	Aqua residual	289599	4714706	30	León	Rio Bernesga
CHD	Rio Bernesga en Alija de la Ribera	Aqua superficial	291328	4711183	30	Rio Bernesga en Alija de la Ribera (León)	Rio Bernesga
CHMS	Rio Miño en Lugo	Aqua superficial	131074	4765659	30	Rio Miño (Lugo)	Rio Miño
CHT	EDAR Sur Oriental (Madrid)	Aqua residual	454448	4464643	30	Rivas-Vaciamadrid (Madrid)	Rio Jarama
CHT	Rio Jarama en Presa del Rey	Aqua superficial	453854	4461081	30	Rio Jarama en Presa del Rey (Madrid)	Rio Jarama
CHS	EDAR Murcia Este	Aqua residual	670088	4207414	30	Murcia	Rio Segura
CHS	Rio Segura	Aqua superficial	670408	4207414	30	Rio Segura (Murcia)	Rio Segura
CHMS	EDAR de Reza (Ourense)	Aqua residual	95934	4700235	30	Ourense	Rio Miño
CHMS	Rio Miño en Ourense	Aqua superficial	94631	4699937	30	Rio Miño (Ourense)	Rio Miño
CHOC	EDAR Villaperez (Oviedo)	Aqua residual	271108	4809470	30	Oviedo	Rio Nora
CHOC	Rio Nora en Oviedo	Aqua superficial	271374	4810601	30	Rio Nora (cerca de Oviedo), aguas abajo del vertido de la EDAR	Rio Nora
CHJ	EDAR de Teruel	Aqua residual	659820	4464750	30	Teruel	Rio Turia
CHJ	Rio Turia en Teruel	Aqua superficial	655886	4457326	30	Rio Turia aguas abajo EDAR de Teruel	Rio Turia
CHT	EDAR Santa María de Benquerencia (Toledo)	Aqua residual	418752	4414271	30	Toledo	Rio Tajo
CHT	Rio Tajo en Toledo	Aqua superficial	413264	4413776	30	Rio Tajo (Toledo)	Rio Tajo
CHJ	EDAR Cuenca del Carraixet	Aqua residual	729393	4375756	30	Alboraya (Valencia)	Barranco Carraixet
CHJ	Barranco del Carraixet	Aqua superficial	729896	4375875	30	Barranco del Carraixet (Valencia)	Barranco Carraixet
CHD	EDAR de Valladolid	Aqua residual	352083	4608129	30	Valladolid	Rio Pisuerga
CHD	Rio Pisuerga en Simancas	Aqua superficial	348693	4605803	30	Rio Pisuerga en Simancas (Valladolid)	Rio Pisuerga
CHE	EDAR de Crispiniana (Vitoria)	Aqua residual	520822	4744587	30	Vitoria - Gasteiz	Rio Zadorra
CHE	Rio Zadorra en Vitoria - Trespuentes	Aqua superficial	517341	4743530	30	Rio Zadorra en Vitoria-Trespuentes	Rio Zadorra
CHE	EDAR de Zaragoza	Aqua residual	682289	4608865	30	Zaragoza (La Cartuja)	Rio Ebro
CHE	Rio Ebro en Presa de Pina	Aqua superficial	692617	4604375	30	Rio Ebro en presa de Pina (Zaragoza)	Rio Ebro

En los muestreos realizados en los programas de seguimiento de la *Lista de Observación* (**Tabla 1.2**), se han incluido progresivamente los nuevos compuestos a monitorizar a consecuencia de la detección de nuevos contaminantes.

Tabla I.2 Listado de observación de sustancias prioritarias de la red de seguimiento.

Fuente: <https://www.miteco.gob.es/>.

TIPO	CONTAMINANTE	Clase FUNCIONAL	LO 2015	LO 2018	LO 2020	LO 2022	LO 2025
Fármaco	17-a-Etinilestradiol	Hormona					
	17-b-estradiol	Hormona					
	2-Etilhexil 4-metoxicinamato	Fotoprotector					
	Amoxicilina	Antibióticos					
	Azitromicina	Antibióticos					
	Benzofenona-3	Fotoprotector					
	Butil-metoxidibenzoilmetano	Fotoprotector					
	Ciprofloxacina	Antibióticos					
	Claritromicina	Antibióticos					
	Clindamicina	Antibióticos					
	Clotrimazol	Antimicótico					
	Diclofenaco	AINE					
	Eritromicina	Antibióticos					
	Estrona	Hormona					
	Fluconazol	Antimicótico					
	Guanilurea	Diabetes					
	Metformina	Diabetes					
	Miconazol	Antimicótico					
	Octocrileno	Fotoprotector					
	o-Desmetilvenlafaxina	Antidepresivo					
	Ofloxacina	Antibióticos					
	Sulfametoxazol	Antibióticos					
	Trimetoprim	Antibióticos					
	Fluoxetina	Fármacos					
	Oxitetraciclina	Antibiótico					
	Pranolol	Fármacos					
	Salicilato de etilhexilo (octisalato)	Protector solar					
	Tetraciclina	Antibiótico					
	Venlafaxina	Antidepresivo					
Industrial	N-1,3-Dimethylbutyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine (6PPD)	Compuesto orgánico					
	6PPD-quinona	Compuesto orgánico					
	2,6-di-terc-Butil-4-metilfenol	Aditivo					
Plaguicida	Abamectina	Plaguicidas					
	Acetamiprid	Insecticida					
	Avermectin B1a	Insecticidas					
	Avermectin B1b	Insecticidas					
	Azoxistrobina	Fungicidas					
	Bromuconazol	Fungicida					
	Climbazol	Fungicida					
	Clotianidina	Insecticida					
	Ciazofamida	Fungicida					
	Difenoconazol	Fungicida					
	Diflufenicán	Herbicida					
	Dimoxistrobina	Fungicidas					
	Epoxiconazol	Fungicida					
	Etoxazol	Plaguicidas					
	Famoxadona	Fungicidas					
	Fipronil	Insecticida					
	Imazalil	Fungicidas					
	Imidacloprid	Insecticida					
	Ipconazol	Fungicidas					
	Itraconazol	Fungicida					
	Ketoconazol	Fungicida					
	Mefentrifluconazol	Fungicida					
	Metaflumizona	Insecticida					
	Metconazol	Fungicidas					
	Methiocarb	Insecticida					
	Oxadiazón	Herbicida					
	Penconazol	Fungicidas					
	Procloraz	Fungicidas					
	Propiconazol	Fungicida					
	Tebuconazol	Fungicidas					
	Tetraconazol	Fungicidas					
	Thiacloprid	Insecticida					
	Tiamethoxam	Insecticida					
	Trialato	Herbicida					
	Triticonazol	Fungicida					

1.4.1. Legislación vinculada al tratamiento de aguas residuales

Durante más de tres décadas, la Directiva 91/271/CEE (Directiva, 1991) sentó las bases para el tratamiento secundario de las aguas residuales urbanas y logró avances significativos en la depuración de aguas en Europa, contribuyendo a la mejora del estado ecológico de las masas de agua y a la protección ambiental. Sin embargo, la evaluación de esta directiva evidenció que el sector del saneamiento y la depuración requería una actualización para hacer frente a la presión creciente sobre los recursos hídricos en Europa. Los desafíos emergentes, como la presencia de CE's (plaguicidas, productos farmacéuticos, micro y nano plásticos, entre otros), la necesidad de una mayor resiliencia ante el cambio climático, sobre todo frente a la gestión de aguas pluviales, y la necesidad de alcanzar una economía circular que impulse la reutilización del agua, exigían una revisión exhaustiva de la normativa.

Una de las manifestaciones más claras de este cambio de paradigma es la reducción del umbral de aplicación, tal y como se muestra en la **Tabla 1.3**, donde se presentan las repercusiones de la modificación legislativa con una comparativa entre la Directiva 91/271/CEE (Directiva, 1991) y la nueva Directiva UE 2024/3019 (Directiva, 2024).

La Directiva 91/271/CEE (Directiva, 1991) se aplicaba a aglomeraciones urbanas de más de 2.000 h/eq., mientras que la nueva normativa extiende este requisito a aquellas de más de 1.000 h/eq. Esta ampliación implica que un gran número de instalaciones de tratamiento de aguas residuales deberá implementar sistemas de recogida y tratamiento secundario, lo que representa una carga adicional para las administraciones locales y regionales. Este es un paso fundamental que sienta las bases para los requisitos de tratamiento más exigentes que se irán implementando de manera escalonada en los próximos años.

Tabla I.3 *Repercusiones de la modificación legislativa (Comparación entre la Directiva 91/271/CEE y la Directiva UE 2024/3019).*

Aspecto	Directiva 91/271/CEE	Directiva UE 2024/3019
Umbral de Aplicación h/eq	≥ 2.000 h/eq	≥ 1.000 h/eq
Tratamiento Secundario	Obligatorio ≥ 2.000 h/eq	Extendido a ≥ 1.000 h/eq (2035)
Tratamiento Cuaternario	No contemplado	Obligatorio ≥ 150.000 h/eq (2045)
Neutralidad Energética	Sin requisitos	100% para 2045

La Directiva UE 2024/3019 (Directiva, 2024) aborda frontalmente la amenaza de los microcontaminantes (CEs), que son compuestos químicos detectados en el agua que no estaban contemplados en la normativa anterior. Las EDARs convencionales, basadas en sistemas de lodos activados, no fueron diseñadas para la eliminación efectiva de muchos de estos contaminantes orgánicos, incluidos la mayoría de los productos farmacéuticos y fitosanitarios.

Para hacer frente a este desafío, la directiva exige una vigilancia más precisa y completa que va más allá de los parámetros tradicionales (DBO₅, DQO, sólidos en suspensión) y los nutrientes (nitrógeno y fósforo). Se requiere un control riguroso de una lista específica de microcontaminantes, que incluye fármacos como la carbamazepina, el diclofenaco, el citalopram, el metoprolol, la claritromicina y la venlafaxina, así como otros compuestos como los benzotriazoles, microplásticos y sustancias perfluoroalquiladas y polifluoroalquiladas (PFAS). Para ello, será necesario implementar técnicas de análisis más avanzadas y fiables, como la cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas y técnicas moleculares como la PCR.

Un elemento transformador de la nueva directiva es la exigencia de monitorización de parámetros sanitarios pertinentes para la salud pública, como el virus SARS-CoV-2, el poliovirus y el virus de la gripe. Este requisito redefine el papel de las EDARs, convirtiéndolas en infraestructuras críticas para la vigilancia sanitaria a nivel comunitario. La capacidad de rastrear patógenos en las aguas residuales crea un sistema de alerta temprana que puede proporcionar datos cruciales sobre la presencia y evolución de enfermedades infecciosas. Esto tiene implicaciones estratégicas para la gobernanza sanitaria, la planificación de políticas de salud pública y la preparación ante futuras crisis sanitarias, demostrando una conexión directa entre la gestión del agua y el enfoque sanitario.

Para la eliminación de estos microcontaminantes, la directiva introduce la obligatoriedad del tratamiento cuaternario, un cuarto nivel de depuración que se implementará de manera progresiva. La aplicación de este tratamiento avanzado será obligatorio para los vertidos de las instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas, de un mínimo de 150.000 h/eq, con un calendario a cumplir de manera progresiva: el 20% de estas instalaciones deberá cumplir con los requisitos establecidos el 31 de diciembre de 2033, el 60% para el 31 de diciembre de 2039, y el 100% para el 31 de diciembre de 2045.

Por tanto, la hoja de ruta fija a los estados miembros un plazo máximo para transponer la directiva a su legislación nacional, que será de dos años desde su entrada en vigor el 1 de enero de 2025, debiendo comenzar a aplicarse sus normas, con algunas excepciones, el 1 de agosto de 2027. A partir de entonces, se despliega una hoja de ruta con plazos específicos y diferenciados según el tamaño de la aglomeración urbana y el tipo de tratamiento requerido.

La Directiva establece los siguientes requisitos por carga de población equivalente (h/eq):

- **Poblaciones entre 1.000 y 2.000 h/eq:** Deben contar con sistemas de colectores y aplicar tratamiento secundario (eliminación de materia orgánica biodegradable), el 31 de diciembre de 2035.
- **Poblaciones de un mínimo de 10.000 h/eq:** Se les exige la aplicación de un tratamiento terciario para reducir el nitrógeno y el fósforo si vierten en zonas propensas a la eutrofización. El plazo para cumplir con esta obligación es hasta 2039.
- **Poblaciones de un mínimo de 150.000 h/eq:** Tienen la obligación de implementar el tratamiento cuaternario de forma progresiva, con el objetivo de que el 100% de estas instalaciones cumplan con los requisitos para 2045.

Además de los niveles de depuración, la directiva impone otros requisitos estratégicos que reconfiguran el sector. Para las instalaciones de más de 10.000 h/eq, se establece un objetivo de neutralidad energética, que se alcanzará de forma progresiva hasta 2045. La meta es que estas plantas operen con el 100% de la energía generada en sus propias instalaciones, incentivando la incorporación de fuentes renovables como el biogás y la energía solar. La directiva también exige planes integrados de gestión de aguas pluviales para aglomeraciones de más de 100.000

h/eq. en 2033, un reto crucial para controlar la contaminación por escorrentías urbanas, agravada por los eventos meteorológicos extremos derivados del cambio climático.

El calendario de implementación, con sus plazos graduales y diferenciados por tamaño de población, refleja un enfoque pragmático por parte de la UE. Al priorizar el tratamiento cuaternario en las aglomeraciones más grandes, se busca maximizar el impacto en la reducción de la contaminación en las áreas de mayor presión demográfica y ambiental. Este enfoque permite a los Estados miembros y a la industria desarrollar, probar y optimizar las tecnologías de tratamiento avanzado antes de su implementación a gran escala, lo que facilita una transición más viable y eficiente en términos de coste-beneficio.

En consecuencia, la implementación de la Directiva UE 2024/3019 (Directiva, 2024) exige a las EDARs modernizar sus sistemas de tratamiento, ya que las tecnologías convencionales de lodos activados son ineficaces para eliminar muchos CE, si bien en la actualidad ya se están evaluando diferentes tecnologías avanzadas, que están dando buenos rendimientos.

Por último, el cambio quizás más relevante que incluye la nueva directiva se centra en el campo económico y la responsabilidad ampliada del productor.

El elevado coste económico que implicará la infraestructura necesaria para la aplicación de estos nuevos tratamientos ha sido uno de los principales retos identificados para la implementación de la directiva. La Directiva UE 2024/3019 (Directiva, 2024) busca mitigar esta carga para las administraciones públicas y los ciudadanos mediante un mecanismo de financiación innovador, el *Principio de Responsabilidad Ampliada del Productor* (RAP).

La Directiva establece que el coste del tratamiento y eliminación de CE no debe ser asumido íntegramente por los operadores de las EDARs. En cambio, el principio de RAP obliga a quienes ponen en el mercado productos que contienen sustancias contaminantes, como los sectores farmacéutico y cosmético, contribuyan a los costes de su depuración. Los productores de estos bienes, identificados como la principal fuente de microcontaminantes en las aguas residuales urbanas, tendrán por tanto que cubrir un mínimo del 80% de los costes adicionales derivados del tratamiento cuaternario, lo que incluye tanto la inversión como los gastos operativos y los costes de monitorización.

La Directiva prevé ciertas excepciones a esta obligación. Por ejemplo, si un productor puede demostrar que su producto no genera microcontaminantes, que sus residuos son rápidamente biodegradables, o que no llegan a las instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas, podría quedar exento del pago.

Por ello, la Comisión Europea deberá establecer criterios claros para definir estas excepciones antes de la entrada en vigor de la obligación de financiación.

Más allá de su función como mecanismo de financiación, el principio de RAP es una poderosa herramienta de política pública. Al internalizar el coste de la contaminación en el ciclo de vida del producto, la directiva incentiva a las empresas a innovar desde el origen, desarrollando productos más ecológicos y biodegradables, que sean menos perjudiciales para el medio ambiente y la salud humana. Esta obligatoriedad para la "innovación en el origen" podría reconfigurar a largo plazo la industria farmacéutica y cosmética, obligándolas a integrar la sostenibilidad y la gestión de residuos en el diseño de sus productos y en su estrategia de negocio.

Por tanto, la Directiva UE 2024/3019 (Directiva, 2024) representa un cambio de paradigma en el saneamiento y la depuración de aguas residuales. Es una normativa ambiciosa que busca alinear la gestión del agua con los principios de sostenibilidad, resiliencia climática y protección de la salud pública. Su implementación, aunque progresiva, presenta desafíos considerables, principalmente en términos de los elevados costes de inversión, la complejidad técnica de la asimilación e implantación de nuevas tecnologías y la necesidad de una planificación a largo plazo.

Sin embargo, también genera oportunidades significativas para la innovación, el desarrollo de nuevas tecnologías y la creación de un sector del agua más eficiente y sostenible. La transformación de las EDARs en entidades que recuperan agua, energía y nutrientes es una visión a largo plazo que esta directiva pretende hacer realidad.

Para afrontar estos retos, se desprenden las siguientes recomendaciones estratégicas para los principales actores del sector:

Para los gestores y explotadores de las EDARs:

- Iniciar sin demora la planificación estratégica y las auditorías de las instalaciones para evaluar las necesidades de modernización y el calendario de inversiones.
- Investigar y evaluar las tecnologías de tratamiento avanzado más adecuadas, prestando especial atención a las soluciones emergentes (que muestren un equilibrio entre eficacia y coste), como los reactores biológicos de lecho móvil o los procesos de oxidación avanzada.
- Establecer colaboraciones con laboratorios especializados y empresas de tecnología para implementar sistemas de monitorización avanzados y optimizar los procesos.

Para las administraciones públicas:

- Acelerar el proceso de transposición de la Directiva a la legislación nacional.
- Promover y cofinanciar proyectos de I+D+i que permitan adaptar las tecnologías a la realidad nacional y regional.
- Preparar la infraestructura legal y administrativa para la implementación del principio de Responsabilidad Ampliada del Productor y garantizar la fiscalización efectiva de los productores.

Por tanto, la Directiva UE 2024/3019 (Directiva, 2024) representa un hito normativo en la gestión de aguas residuales urbanas de la Unión Europea, al sustituir y refundir el marco legal de la Directiva 91/271/CEE (Directiva, 1991). Esta nueva regulación responde a la exigencia de proteger los recursos hídricos, la salud pública y los ecosistemas acuáticos frente a desafíos contemporáneos, entre los que encuentran los contaminantes emergentes y el cambio climático, en consonancia con los objetivos del Pacto Verde Europeo (Europea, 2019) y el Plan de Acción "Contaminación Cero" (Europea, 2021).

Las principales novedades que incorpora esta directiva se indican a continuación:

- Se amplía significativamente su alcance al reducir el umbral de aplicación para el tratamiento de aguas residuales de 2.000 a 1.000 habitantes equivalentes (h/eq).

- Se introduce formalmente el concepto de tratamiento cuaternario, un cuarto nivel de depuración diseñado específicamente para la eliminación de microcontaminantes, que será obligatorio para las aglomeraciones urbanas más grandes.
- Se establece por primera vez un objetivo de neutralidad energética, exigiendo que las instalaciones de tratamiento de aguas residuales de más de 10.000 h/eq alcancen un 100% de autosuficiencia energética para el año 2045, con metas progresivas intermedias.
- Se incorpora el principio de Responsabilidad Ampliada del Productor (RAP), haciendo que las industrias que introducen productos contaminantes en el mercado asuman una parte significativa de los costes de su depuración.

Estos requisitos suponen una reestructuración profunda para las EDAR, requiriendo una modificación integral de infraestructuras y procesos. Las plantas deberán incorporar por tanto tecnologías avanzadas de eliminación de contaminantes y de gestión energética, lo que requerirá inversiones sustanciales y una planificación estratégica a largo plazo. Además, el enfoque de la directiva impulsa la digitalización y la vigilancia sanitaria, posicionando a las EDAR como infraestructuras críticas para la salud pública y la gestión sostenible del agua. La hoja de ruta para su cumplimiento es gradual, extendiéndose hasta 2045 para permitir una transición ordenada y la asimilación de las innovaciones necesarias.

1.5. TECNOLOGÍAS PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS

Los CE representan un desafío creciente en la gestión del recurso hídrico, no necesariamente por ser sustancias de reciente aparición, sino por su reciente capacidad de ser detectados y cuantificados en el medio acuático a niveles de concentración extremadamente bajos, típicamente en el rango de nanogramos por litro. Este extraordinario avance en la detección se debe a la sofisticación de las técnicas de química analítica, destacando el desarrollo de la espectroscopía de masas acoplada a la cromatografía de gases y líquida.

Las aguas residuales urbanas constituyen una de las principales fuentes de emisión de CE's al medio acuático, lo que es reflejo de la actividad humana (Okoye y col., 2022; Paiga y col., 2025). Estos compuestos llegan a las EDARs convencionales, que históricamente han sido diseñadas para eliminar materia orgánica biodegradable y nutrientes, y no consiguen eliminar completamente estos compuestos, lo que queda evidenciado en numerosos estudios que certifican la presencia en efluentes de depuradora tanto de productos farmacéuticos (de Souza y col., 2022; Eaktasang y col., 2022; Jiang y col., 2024; Jung y col., 2022; Paiga y col., 2025), como de microplásticos (Mesquita y col., 2023) y plaguicidas (Kim y col., 2025; Köck-Schulmeyer y col., 2013; Real y col., 2024).

La limitación crítica de los tratamientos convencionales (primarios y secundarios) reside en que muchos CE's presentan un carácter persistente y no biodegradable, resultando una eliminación incompleta o ineficaz. Esta insuficiencia ha llevado al desarrollo e implementación obligatoria de **Tratamientos Terciarios o Avanzados** para garantizar la calidad del agua de descarga y proteger los ecosistemas acuáticos. Es la capacidad tecnológica de medir estas trazas, impulsada por los avances espectroscópicos, lo que ha puesto de manifiesto la insuficiencia del tratamiento tradicional, forzando la ingeniería de procesos a buscar diferentes soluciones. A continuación, se realiza un análisis de la eficacia en la eliminación de CE's que presentan las diferentes tecnologías que pueden emplearse en las EDARs.

1.5.1. Coagulación-Floculación.

Entre los tratamientos fisicoquímicos empleados para la eliminación de CE's en aguas residuales se incluyen los procesos tradicionales de coagulación y floculación, ampliamente utilizados en etapas de tratamiento primaria. Estos métodos son eficaces para eliminar sólidos en suspensión, coloides y parte de la materia orgánica disuelta; sin embargo, su rendimiento frente a la eliminación de CE's es generalmente limitado (Lucas y col., 2025). En consecuencia, la coagulación-floculación se considera una etapa complementaria más que un tratamiento definitivo en la remoción de CE's, por lo que se recomienda con procesos de oxidación avanzada o adsorción para mejorar la eficiencia global de eliminación

1.5.2. Filtración con membranas.

Los procesos de separación mediante membranas, como la microfiltración (MF) y la ultrafiltración (UF), se han consolidado como tecnologías ampliamente utilizadas en el tratamiento de aguas residuales urbanas e industriales debido a su capacidad para producir efluentes de alta calidad, libres de sólidos en suspensión, coloides y microorganismos patógenos. Estas técnicas presentan ventajas operativas como un menor espacio requerido, alta eficiencia de separación y facilidad de integración en sistemas de tratamiento avanzados. No obstante, su limitada selectividad —determinada por el tamaño de poro y el corte molecular característico de cada tipo de membrana— restringe su eficacia frente a CE's, cuyas moléculas suelen presentar dimensiones mucho menores y elevada solubilidad. En consecuencia, compuestos como fármacos, productos de cuidado personal o plaguicidas atraviesan las membranas prácticamente sin ser retenidos, lo que evidencia la necesidad de incorporar procesos complementarios, tales como la nanofiltración (NF), la ósmosis inversa (OI) o tratamientos de oxidación avanzada, para lograr una eliminación más efectiva (Chon y col., 2023).

Tal y como se ha mencionado, la combinación de diferentes de sistemas pueden ser una alternativa prometedora para eliminar cierto tipo de contaminantes (Schaefer y col., 2003), si bien, en relación a la filtración con membranas, es la OI, la técnica que puede alcanzar una eliminación casi completa de los contaminantes, sin embargo, su alto consumo energético la hace desfavorable. Por el contrario, estudios recientes realizados en membranas de NF, en las que se les realizó una cloración controlada, han demostrado un aumento en el rechazo de PFAS debido a una reducción en el coeficiente de permeabilidad (Luo y col., 2025).

1.5.3. Intercambio iónico.

El intercambio iónico es un proceso fisicoquímico altamente efectivo para aquellos contaminantes disueltos que no pueden ser eliminados fácilmente por filtración o sedimentación, Es el caso de los iones inorgánicos. El intercambio iónico se basa en la reacción química reversible donde los iones contaminantes presentes en la fase líquida (el agua residual) son reemplazados por iones de carga similar y equivalentes que están adheridos a la superficie de un material sólido e insoluble llamado resina de intercambio iónico. Esta resina es una matriz polimérica,

generalmente de poliestireno o poliacrilato. Una vez que la resina ha agotado su capacidad (todos sus iones móviles han sido reemplazados por contaminantes) puede ser regenerada para su reutilización, lo que ofrece una gran rentabilidad a largo plazo (Vecino & Reig, 2022).

El papel de las resinas de intercambio iónico en la eliminación de CEs es complejo. Aunque su mecanismo principal (intercambio de iones) es específico para contaminantes iónicos inorgánicos (Koliéhova y col., 2019), las resinas pueden mostrar una eficacia significativa contra muchos CEs, principalmente a través de un mecanismo secundario de adsorción o al ser modificadas (Barman y col., 2023).

1.5.4. Tratamientos biológicos.

En general, los tratamientos biológicos convencionales en EDARs muestran una eficacia limitada frente al amplio espectro de CEs presentes en las aguas residuales urbanas y hospitalarias (Tixier y col., 2003). Estos procesos, basados en la actividad metabólica de consorcios microbianos aerobios o anaerobios para la eliminación de la materia orgánica, son altamente eficientes en la conversión de compuestos biodegradables en biomasa y productos finales inocuos. Sin embargo, la mayoría de los CEs presentan estructuras químicas complejas, elevada estabilidad y baja biodisponibilidad, lo que restringe su degradación biológica. En consecuencia, su eliminación suele ser parcial y muy variable, dependiendo de las condiciones operativas, la composición del influente y cantidad y naturaleza química de los contaminantes.

Diversos estudios han confirmado su limitada eficacia (Matesun y col., 2024). En una investigación realizada por Joss y col. (2005) observaron que la eliminación de productos farmacéuticos se debió principalmente a la transformación biológica y varió de insignificante (<10%, carbamazepina) a elevada (>90%, ibuprofeno). Estas evidencias ponen de manifiesto la necesidad de incorporar tecnologías avanzadas de tratamiento terciario o incluso cuaternario, para garantizar la reducción efectiva de CEs antes del vertido al medio receptor.

1.5.5. Tratamientos avanzados de oxidación.

Los últimos avances en la purificación y depuración de aguas han llevado a un desarrollo notable en los procedimientos de oxidación de compuestos orgánicos muy persistentes, disueltos en el medio acuático. Estos métodos están basados en procedimientos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes y se han denominado Procesos Avanzados de Oxidación, PAOs (AOPs, en versión anglosajona "*Advanced Oxidation Processes*").

Se pueden definir como un conjunto de tecnologías capaces de generar y aprovechar especies reactivas de vida corta, principalmente el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), caracterizado por su elevado potencial oxidante ($E_0 = 2,8 \text{ V}$). Esta especie presenta una capacidad de oxidación significativamente superior a la de otros oxidantes tradicionales, como el ozono (2,07 V), el peróxido de hidrógeno (1,78 V), el dióxido de cloro (1,57 V) o el cloro molecular (1,36 V), lo que le permite atacar una amplia variedad de contaminantes orgánicos persistentes mediante reacciones no selectivas. Gracias a esta elevada reactividad (Domènech y col., 2004), los PAOs, que incluyen técnicas como la ozonización catalítica, la fotocatálisis, el proceso Fenton y la oxidación por radicales de sulfato, se han consolidado como alternativas eficaces para la eliminación de contaminantes emergentes resistentes a los tratamientos biológicos convencionales (Malato y col., 2009).

Este radical puede ser generado mediante procesos fotoquímicos (incluyendo la luz solar) o por otras formas de energía. Los radicales hidroxilos oxidan sustancias orgánicas, principalmente mediante sustracción de hidrógeno. Esta reacción genera radicales orgánicos que, mediante la adición de oxígeno originan otros intermedios que terminan por sucesivos pasos oxidativos en dióxido de carbono, agua y sales inorgánicas.

El hecho de utilizar la radiación solar como fuente primaria de energía (renovable), le otorga al proceso fotocatalítico un importante y significativo valor añadido, ya que constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible.

Desde que a mediados de la década de los 70 se publicaran los primeros resultados sobre la degradación de contaminantes en aguas hasta nuestros días, muchos han sido los experimentos que han puesto de manifiesto que la luz solar posee suficiente energía para degradar determinadas moléculas orgánicas, aunque

en muchas ocasiones, las conclusiones de estos hayan sido contradictorias. Esta circunstancia ha hecho que en los últimos años se hayan incrementado los estudios realizados con el fin de conocer los distintos mecanismos mediante los cuales pueden ser foto degradados los xenobióticos, tanto en el suelo como en el agua. Entre los principales procesos fotoquímicos de oxidación (excluyendo el empleo de ozono) cabe destacar, por su interés, la fotocatálisis heterogénea.

Los radicales $\bullet\text{OH}$ pueden generarse mediante la participación de materiales semiconductores de banda ancha como TiO_2 , ZnS , ZnO o WO_3 , que actúan como fotocatalizadores, absorbiendo la radiación UV y produciendo los radicales en contacto con agua (**Figura 1.4**). Así, la fotocatálisis heterogénea se basa en la absorción de energía radiante (visible o UV) por un fotocatalizador heterogéneo, que habitualmente es un semiconductor sólido.

Las reacciones de destrucción de los contaminantes tienen lugar en la región interfacial entre el catalizador y la solución sin que aquél sufra cambios químicos.

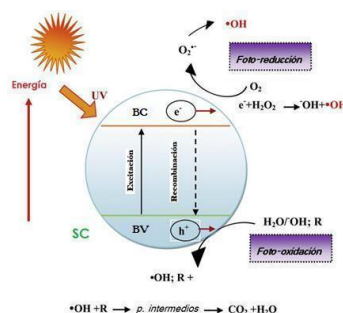


Figura 1.4 Esquema general de un proceso fotocatalítico en fase heterogénea en presencia de un material semiconductor de banda ancha.

Este último proceso tiene especial interés, ya que puede tener lugar mediante luz UV natural (solar) o artificial (fotorreactor), si el semiconductor que se utiliza tiene una separación energética adecuada entre su banda de valencia y conducción, que pueda ser superada por la energía contenida en un fotón solar (longitud de onda superior a 300 nm) (Malato y col., 2009).

Las partículas de óxido de titanio (TiO_2) se han mostrado como un excelente catalizador en este caso. Su separación energética es de 3,2 eV, que corresponde a una longitud de onda inferior a 390 nm, y en consecuencia se originan pares electrón-hueco, cuya vida está en el rango de nanosegundos. Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se

recombinan y la energía se disipa. El proceso neto es la catálisis entre el oxidante y el reductor. En aplicaciones ambientales, los procesos fotolíticos se suelen realizar en ambientes aeróbicos, con lo cual el oxígeno es la principal especie aceptora de electrones, aunque se ha observado una mejora sustancial en el proceso cuando se emplean oxidantes del tipo $S_2O_8^{2-}$, H_2O_2 , etc. (Miklos y col., 2018; Vela y col., 2019), resultando muy eficaz para en la eliminación de un gran abanico de CE's (Wintgens y col., 2008). Entre los distintos tipos de fotocatalizadores prometedores estudiados para la remediación de aguas residuales, el ZnO ha atraído mucha atención en los últimos años debido a sus extraordinarias características. Se trata de un semiconductor con una banda prohibida directa de 3,37 eV, una gran energía de excitación (60 meV) y una gran absorción ultravioleta (UV) a temperatura ambiente, con buenas propiedades electroópticas, gran estabilidad electroquímica y excelentes propiedades eléctricas, mecánicas y ópticas (Vela y col., 2018).

El ozono (O_3) se ha utilizado ampliamente como agente oxidante en el tratamiento de agua potable y, cada vez con mayor frecuencia, se propone como una tecnología eficaz para la eliminación de compuestos orgánicos en aguas residuales urbanas e industriales. Su elevada capacidad oxidante le permite reaccionar tanto de forma directa con dobles enlaces, grupos aromáticos y heteroátomos, como indirectamente mediante la generación de radicales hidroxilo ($\cdot OH$) en medio acuoso. Esta versatilidad convierte al ozono en una herramienta útil para la degradación de CE's, incluidos fármacos, productos de cuidado personal y plaguicidas (Vela y col., 2018). Sin embargo, la ozonización también puede inducir la formación de subproductos de oxidación, tales como aldehídos, ácidos carboxílicos, cetonas o bromatos cuando el agua contiene bromuros. Estos compuestos intermedios no siempre se identifican completamente y, en algunos casos, pueden presentar toxicidad o persistencia ambiental desconocida, ya que su comportamiento en el medio acuático, en términos de biodegradabilidad, bioacumulación o efectos crónicos, no ha sido aun suficientemente evaluado (Jesús y col., 2022). Por este motivo, la aplicación del ozono requiere cierta cautela y una evaluación cuidadosa de las condiciones operativas y, en muchos casos, su combinación con tratamientos biológicos o de adsorción para eliminar los productos intermedios generados.

1.5.6. Reactores biológicos de membrana.

Diversos estudios han demostrado que la combinación de tecnologías biológicas y fisicoquímicas mejora notablemente la eliminación de CE en aguas residuales. En concreto, los reactores biológicos de membrana (MBR, por sus siglas en inglés) se consideran una evolución de los tratamientos biológicos convencionales aplicados a la depuración de aguas residuales, al integrar en un mismo sistema la degradación biológica y la separación por membranas.

Estos sistemas pueden combinar un reactor biológico con microfiltración (MF) o ultrafiltración (UF), permitiendo obtener un efluente de alta calidad y libre de sólidos en suspensión. No obstante, su implantación a gran escala en plantas urbanas o industriales sigue siendo limitada debido a los elevados costes asociados a la energía, el mantenimiento y la sustitución de membranas (Elmoutez y col., 2023).

Entre sus principales ventajas frente a los sistemas convencionales destaca la baja carga de materia orgánica en el efluente (DBO_5 reducida) y la elevada edad del lodo, lo que promueve la mineralización de compuestos de baja biodegradabilidad y la adaptación progresiva de la biomasa a contaminantes resistentes (Ji y col., 2020). Estas características confieren a los MBR un gran potencial para la eliminación de CE, especialmente cuando se combinan con etapas de tratamiento avanzado como la oxidación o la adsorción con carbón activado.

Los sistemas híbridos que integran reactores biológicos de membrana (MBRs) con unidades externas de ultrafiltración (UF) y, además, adsorción mediante carbón activado granular (GAC) han alcanzado eficiencias de eliminación superiores al 90 % para compuestos como el bisfenol A, en tratamientos aplicados a lixiviados de origen vegetal (Wintgens y col., 2002). Investigaciones más recientes confirman que los procesos combinados encontré MBRs y carbón activado granular (GAC) y en polvo (PAC), MBR-GAC o MBR-PAC, son capaces de mejorar significativamente la retención de fármacos, productos de cuidado personal y disruptores endocrinos, debido a la acción complementaria de la adsorción sobre el carbón activado y la retención física de compuestos de mayor peso molecular por efecto del tamaño de poro de la membrana (Gong y col., 2024).

Asimismo, la incorporación de etapas adicionales de nanofiltración (NF) o ósmosis inversa (OI) tras el tratamiento biológico pueden ser eficaces para retener

compuestos como estrógenos en algunas condiciones, pudiendo ser el grado de retención muy susceptible al mantenimiento de la capacidad de adsorción en la superficie de la membrana y depender de la química de la solución (Schaefer y col., 2003).

No obstante, todos estos sistemas presentan limitaciones operativas y económicas. Entre ellas destacan los elevados costes de inversión y consumo energético, la necesidad de regeneración o sustitución del carbón activado, el ensuciamiento de membranas, y la formación de metabolitos o subproductos cuyo impacto ambiental aún no se comprende completamente (Chon y col., 2023). Estas dificultades comprometen su viabilidad a gran escala y subrayan la necesidad de desarrollar nuevas estrategias de tratamiento integradas, capaces de adaptarse a las condiciones variables de las estaciones depuradoras (EDARs) y de garantizar la eliminación eficiente y sostenible de contaminantes presentes a bajas concentraciones en matrices complejas.

1.5.7. Adsorción.

Actualmente la adsorción es uno de los tratamientos más utilizados para eliminar contaminantes del agua debido a su fácil operación, simplicidad de diseño y alta eficiencia en la purificación de agua contaminada (Almeida-Naranjo y col., 2023).

La adsorción es definida como un proceso fisicoquímico de retención superficial, donde el analito o adsorbato presente en una solución acuosa se adhiere a la superficie de un material sólido, conocido como adsorbente. Este proceso es crucialmente dependiente de las propiedades texturales y químicas del adsorbente (Yang, 2003).

Los materiales adsorbentes empleados en el tratamiento de aguas residuales tienen diversos orígenes y diferente naturaleza química y estructural, lo que se refleja en su utilidad práctica y sus aplicaciones industriales (Almeida-Naranjo y col., 2023). Para que un material sea eficaz, debe poseer una elevada superficie específica y un gran volumen de poros. La estructura porosa ideal generalmente incluye una red compleja de microporos, mesoporos y macroporos interconectados, lo que maximiza el área de contacto disponible para la interacción adsorbato-adsorbente.

La adsorción es una técnica no destructiva. La posibilidad de regenerar los materiales adsorbentes resulta fundamental para garantizar la sostenibilidad económica del sistema, ya que el material regenerado debe conservar una buena capacidad de adsorción. Regenerar el adsorbente, en lugar de reemplazarlo por uno nuevo, reduce los costos y favorece la protección del medio ambiente. Salvo en el caso de los adsorbentes comerciales de carbón activado y las resinas orgánicas, la regeneración de estos materiales ha sido poco investigada y existe escasa literatura al respecto (Almeida-Naranjo y col., 2023).

1.5.7.1. *Criterios para la selección de un adsorbente.*

Para la selección de un buen adsorbente, éste debe de cumplir una serie de características como alta capacidad, selectividad y tasa de adsorción. La adsorción es un fenómeno de superficie, por lo tanto, cualquier sólido poroso con una gran superficie podría ser un buen adsorbente (Vecino & Reig, 2022). Otras características que se deben tener en cuenta son el coste, la disponibilidad, las propiedades mecánicas, la alta resistencia física, la larga vida y la capacidad de regeneración.

Existen una serie de criterios para el control del rendimiento de los materiales adsorbentes sólidos en una fase líquida (Almeida-Naranjo y col., 2023):

1. Origen y naturaleza del material adsorbente: estructura física (tamaño de partícula, especificad, área superficial y porosidad), naturaleza química, grupos funcionales, carga superficial, pH y propiedades mecánicas.
2. Condiciones de activación del sólido: tratamiento físico o modificación química.
3. Influencia de las variables del proceso: tiempo de contacto, concentración inicial de contaminantes, cantidad de adsorbente y velocidad de agitación.
4. Naturaleza química de los contaminantes: pKa, polaridad, tamaño y grupos funcionales.
5. Condiciones de la solución: pH, fuerza iónica, temperatura, variedad de contaminantes.

El adsorbente idóneo para la eliminación de CEs debe de cumplir de la mejor manera posible ciertos requisitos como son (Yang, 2003):

1. Bajo coste.

2. Alta capacidad de adsorción (mg/g).
3. Alta tasa de adsorción (%)
4. Alta selectividad, afinidad por estructuras orgánicas.
5. Cinética rápida lo que permite bajos tiempos de contacto.
6. Posibilidad de regeneración.

1.5.7.2. *Adsorción con carbón activo.*

Los adsorbentes de carbón activo son muy versátiles debido a su alta superficie, sus propiedades y su estructura bien desarrollada de los poros. El mecanismo principal de adsorción es la fisisorción. El carbón activo tiene la ventaja de que no genera subproductos de degradación, sin embargo, se requieren altas tasas de consumo de adsorbente para la adsorción de contaminantes orgánicos polares (Filali-Meknassi y col., 2004). Esto podría deberse a las interacciones hidrofóbicas con los compuestos orgánicos polares (Anekwe y col., 2017), o bien a la competencia por los sitios activos en la superficie y/o el bloqueo de los poros con otras partículas. Además, existe cierta confusión sobre el papel que desempeña el oxígeno superficial en la adsorción de compuestos aromáticos (Pereira y col., 2003). A pesar de ello resulta ser el adsorbente más empleado, especialmente para aguas residuales que contienen materia orgánica refractaria y compuestos no biodegradable (Diniz y col., 2023).

El carbón activado —tanto granular (GAC) como en polvo (PAC)— destaca por su elevada área superficial específica ($500\text{--}1500\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), su estructura microporosa y su heterogeneidad superficial, que le confieren una notable capacidad de adsorción para contaminantes orgánicos no polares o moderadamente polares (Almeida-Naranjo y col., 2023). En condiciones reales de depuradora, se han alcanzado eficiencias de eliminación del 80–95 % para fármacos como diclofenaco, ibuprofeno o triclosán, así como para disruptores endocrinos como el bisfenol A (Arias-Estévez y col., 2023).

Sin embargo, esta tecnología también presenta limitaciones importantes que condicionan su aplicación sostenida a gran escala. En primer lugar, la retención de contaminantes hidrófilos o polares —como antibióticos, metabolitos o productos iónicos— suele ser baja debido a la escasa afinidad de estas moléculas por las superficies carbonosas (Almeida-Naranjo y col., 2023). En los procesos de adsorción

predominan fuerzas de Van der Waals y, en menor medida, interacciones electrostáticas entre grupos funcionales del adsorbente y especies cargadas del adsorbato (Ho y col., 2011). Esta naturaleza selectiva explica la eficacia desigual del carbón activado según la polaridad o el tamaño molecular del contaminante. Además, el ensuciamiento biológico del material puede favorecer el crecimiento bacteriano anaerobio dentro de los poros, generando sulfuro de hidrógeno (H_2S), con los consiguientes problemas de corrosión y malos olores (Almeida-Naranjo y col., 2023).

Por otro lado, la regeneración del carbón activado agotado constituye un desafío técnico y económico: requiere altas temperaturas (600–900 °C) y un elevado consumo energético, y aun así no logra restaurar completamente su capacidad adsorbente, lo que obliga a reemplazar periódicamente el material, generando residuos sólidos difíciles de gestionar (Arias-Estévez y col., 2023). A pesar de estas limitaciones, la adsorción con carbón activado continúa siendo una tecnología de referencia por su simplicidad, flexibilidad y elevada eficacia global, aunque la investigación actual se orienta hacia el desarrollo de adsorbentes alternativos como biochar, materiales zeolíticos, polímeros funcionales y compuestos híbridos o nanomateriales, que mejoren la selectividad frente a contaminantes polares, reduzcan los costes energéticos y faciliten una regeneración más sostenible (García-Fernández y col., 2024).

1.5.7.3. *Adsorción con Biochar*

El biochar es un material funcional preparado mediante descomposición térmica controlada de materias primas orgánicas procedentes de cultivos, residuos forestales, lodos de depuradora, biomasa de algas y estiércol de aves de corral. Debido a sus propiedades intrínsecas, el biochar se ha utilizado ampliamente como adsorbente para eliminar del agua y las aguas residuales toda una serie de contaminantes, como contaminantes orgánicos, microplásticos, bisfenol A, metales pesados y nutrientes (Jagadeesh, & Sundaram, 2023).

1.5.7.4. *Adsorción con Zeolitas*

Las zeolitas poseen una estructura cristalina microporosa, una gran superficie y un tamaño de poro uniforme. Las zeolitas naturales o sintéticas se utilizan habitualmente para adsorber compuestos orgánicos e inorgánicos de las

aguas residuales por sus propiedades fisicoquímicas únicas y su rentabilidad (Velazquez-Martinez y col., 2024). Investigaciones recientes han puesto de manifiesto su versatilidad en la descontaminación de compuestos orgánicos volátiles, tintes, aguas residuales de yacimientos petrolíferos y residuos radiactivos (Liaquat y col, 2024).

1.5.7.5. *Adsorción con Nanomateriales*

Los nanomateriales, como los nanotubos de carbono, nanopartículas metálicas y óxidos metálicos ofrecen una alta superficie específica y propiedades únicas que los hacen eficaces en la adsorción de CEs. Su aplicación en el tratamiento de aguas residuales está en constante investigación, buscando mejorar su eficiencia y reducir costos (Alshehri, 2025).

1.5.7.6. *Adsorción con polímeros de ciclodextrinas*

A la vista de las limitaciones que presentan los sistemas de adsorción convencionales como la baja eficiencia frente a contaminantes polares, la necesidad de regeneración con elevada demanda energética, o la pérdida de capacidad tras varios ciclos, resulta necesario explorar nuevas metodologías adsorbentes más selectivas, regenerables y sostenibles. Entre las alternativas propuestas, los polímeros basados en ciclodextrinas (CDs) han emergido como una solución viable y prometedora, capaces de superar algunas de las limitaciones inherentes al carbón activo y a las resinas tradicionales (Sherje y col., 2017). Estos materiales combinan la capacidad de inclusión molecular característica de las CDs con la estabilidad mecánica y química de las redes poliméricas, ofreciendo un alto potencial para la eliminación de CEs en aguas residuales. Más adelante nos detendremos en las características principales de este tipo de materiales, por ser objeto de estudio de esta tesis doctoral (Crini & Grégorio, 2013a).

1.5.7.7. *Mecanismos de adsorción y modelado cinético.*

Con el fin de poder conseguir estos objetivos, debemos identificar y comprender los mecanismos de adsorción del material seleccionado, en particular, de las interacciones que ocurren en la interfaz del adsorbente/adsorbato (Lv y col., 2025), ya que estos mecanismos pueden orientar en el diseño de la ingeniería del proceso de adsorción y de la posterior desorción para poder recuperar tanto el

adsorbente como contaminantes valiosos, por ejemplo, metales “preciosos” (Crini & Grégorio, 2013a).

A pesar de los numerosos artículos e investigaciones dedicados a la adsorción de contaminantes en adsorbentes convencionales o no convencionales, la mayoría están enfocados a la evaluación de los resultados de adsorción y muy pocos se centran en la comprensión de los mecanismos de esta adsorción, procesos complejos en los que intervienen gran cantidad y tipos de interacciones. En la **Figura 1.5** se muestra de forma esquemática los principales mecanismos de adsorción en función del tipo de material, convencional y no convencional.

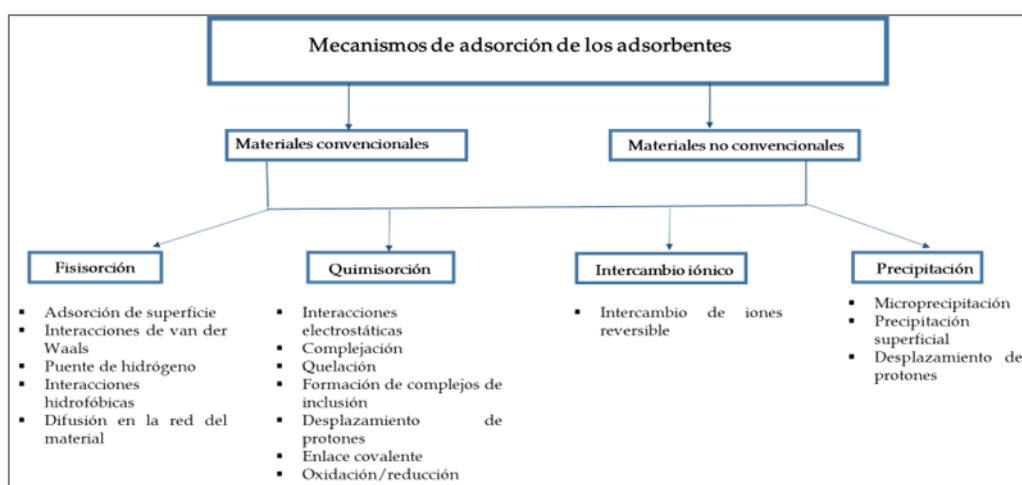


Figura I.5 . Diagrama de los principales mecanismos de adsorción.

En un proceso de adsorción cabe la posibilidad de que simultáneamente se produzcan varios tipos de interacciones, dependiendo de la composición del material, la estructura del contaminante y sus propiedades; y de las condiciones de la solución, como el pH, la fuerza iónica y la temperatura (Crini & Grégorio, 2013a).

En la actualidad, la mayoría de los sistemas comerciales empleados para la eliminación de contaminantes en aguas residuales se basan en procesos de adsorción, principalmente mediante filtros de carbón activado, y en mecanismos de quelación con resinas de intercambio iónico o polímeros funcionalizados. La adsorción es considerada una de las tecnologías más eficaces dentro del tratamiento terciario, ya que combina alta eficiencia de eliminación con baja complejidad operativa y requerimientos mínimos de espacio. Además, puede

integrarse fácilmente en líneas de tratamiento existentes, actuando como una etapa de pulido posterior a los tratamientos biológicos o fisicoquímicos (Maldonado-Reyes y col., 2024)

Modelado de Equilibrio: Isotermas de Adsorción

El estudio del equilibrio de adsorción es fundamental para determinar la capacidad máxima de retención del adsorbente (q_{max}) bajo condiciones específicas de concentración. Este equilibrio se describe mediante isotermas, siendo los modelos de Langmuir y Freundlich los más empleados para comprender la naturaleza del proceso (Nimibofa y col., 2017).

Modelo de Langmuir: El modelo de Langmuir asume condiciones ideales: adsorción en una monocapa, sitios de adsorción homogéneos en la superficie y ausencia de interacción lateral entre las moléculas adsorbidas. El ajuste a la isoterma de Langmuir (clasificada a menudo como Tipo I) es característico de materiales predominantemente microporosos, como lo es el caso de muchos carbones activados comerciales. El parámetro clave de este modelo, q_{max} , define la capacidad máxima de adsorción que puede lograrse.

Modelo de Freundlich: En contraste, el modelo de Freundlich es un enfoque empírico que describe la adsorción no lineal y reversible, aplicable a superficies intrínsecamente heterogéneas. Este modelo sugiere que la energía de sorción no es uniforme y que esta disminuye exponencialmente a medida que los centros de adsorción se van saturando. Este comportamiento es común en adsorbentes de origen natural o biosorbentes. Los parámetros clave son la constante de capacidad (K_F) y el parámetro de intensidad ($1/n$), que proporciona información sobre la heterogeneidad de la superficie.

La relación entre el tipo de isoterma observada y la microestructura del material es un concepto clave en la ingeniería de adsorbentes. Un buen ajuste a la isoterma de Langmuir en carbones activados indica una microporosidad altamente estructurada y uniforme, óptima para capturar moléculas en el interior de los poros. Por otro lado, la observación de isotermas tipo S o sigmoidales en otros materiales puede indicar que, en una primera etapa, la afinidad es baja y solo se incrementa de forma proporcional a la concentración, sugiriendo una moderada

atracción intermolecular. La selección de un material para el tratamiento de CEs en aguas residuales debe apuntar a la isoterma más favorable (alta afinidad) para las bajas concentraciones típicas del efluente.

Modelado Cinético: Determinación de la Velocidad de Adsorción

El estudio cinético modela la velocidad del proceso de adsorción, caracterizando la interacción sólido-disolución acuosa y los mecanismos limitantes, a través de modelos como el pseudo primer orden, el pseudo segundo orden, Elovich y difusión intraparticular (Arroyave y col., 2020).

El modelo que a menudo presenta el mejor ajuste para la adsorción de CEs sobre materiales carbonosos es el Pseudo Segundo Orden. Este ajuste es de gran importancia porque sugiere que el proceso de adsorción no está limitado únicamente por el transporte de masa del contaminante hacia la superficie del adsorbente (difusión o fisisorción), sino por una interacción química o fuerte intercambio electrónico (quimisorción) entre el adsorbato y el adsorbente. Esta limitación cinética por quimisorción subraya la necesidad de que los adsorbentes sean diseñados con propiedades superficiales activas, justificando la investigación en la funcionalización química de materiales, por ejemplo, mediante grupos amino o tioles.

1.6. DISEÑO OPERACIONAL, FACTORES LIMITANTES Y OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN

1.6.1. Influencia de parámetros clave.

La adsorción es un proceso de separación cuyo desempeño depende, entre otros factores, de la calidad del material adsorbente (Yang, 2003). Para elegir un adsorbente adecuado, este debe cumplir con ciertas características, como una alta capacidad, selectividad y velocidad de adsorción. Dado que la adsorción es un fenómeno superficial, cualquier sólido poroso con una gran área específica puede considerarse un buen adsorbente (Maldonado y col., 2024). Además, es importante tener en cuenta otros aspectos como el costo, la disponibilidad, las propiedades mecánicas, la resistencia física, la durabilidad y la capacidad de regeneración del material.

1.6.1.1. *Efecto del pH.*

El pH es un factor dominante en la eficiencia de adsorción, ya que afecta tanto la carga superficial del adsorbente como el grado de ionización del adsorbato. La influencia del pH está directamente relacionada con el punto isoeléctrico del adsorbente. Muchos CEs, como los colorantes iónicos, son compuestos ionizados; si el pH del medio favorece una carga opuesta entre el adsorbente y el adsorbato, se potencia la interacción electrostática, mejorando la adsorción (Wei y col., 2022).

1.6.1.2. *Efecto de la temperatura.*

La mayoría de los procesos de adsorción de CEs son fenómenos exotérmicos. La termodinámica del proceso se confirma por los valores negativos de la entalpía estándar ($\Delta H^\circ < 0$) y la energía libre de Gibbs ($\Delta G^\circ < 0$), indicando que son procesos espontáneos (Santamaria y col., 2020).

La naturaleza exotérmica tiene una implicación operativa directa, ya que un aumento de la temperatura del agua generalmente provoca una disminución en la capacidad de adsorción (Crini, 2016). Este fenómeno debe considerarse rigurosamente en el diseño de las EDARs en regiones con altas temperaturas ambientales o para el manejo de efluentes industriales calientes. Este conocimiento termodinámico también define la estrategia de regeneración, ya que el proceso inverso (desorción) será forzosamente endotérmico y requerirá una entrada energética significativa.

1.6.1.3. *Competencia e interferencia de la matriz.*

Quizás el mayor desafío operativo es la interferencia de la matriz de las aguas residuales. Cuando se trabaja con mezclas multicomponentes, la presencia de otros compuestos, sobre todo el contenido total de materia orgánica disuelta, puede llevar a una competencia directa por los sitios de adsorción activos (Wang y col., 2022). Esta competencia reduce significativamente la capacidad de adsorción del contaminante, en comparación con los valores obtenidos en estudios de laboratorio que utilizan soluciones simples. Además, la presencia de materia orgánica disuelta en aguas residuales reduce la adsorción de los CEs debido a la obstrucción de poros, además de los fenómenos de competencia por los sitios de adsorción (Guillossou y col., 2020).

Debido a que el monitoreo de la matriz en aguas residuales es inherentemente complejo, el diseño de los sistemas de adsorción industrial debe contemplar esta reducción de capacidad. Por ello, la implementación de un pre-tratamiento físico-químico, como la coagulación o floculación o la ultrafiltración, puede ser una estrategia necesaria para reducir la carga de materia orgánica antes de que el flujo pase por la columna de adsorción, optimizando así la eficiencia del adsorbente (Bu y col., 2019)..

1.6.2. Regeneración del adsorbente.

La viabilidad a largo plazo y la sostenibilidad del proceso de adsorción dependen fundamentalmente de la capacidad de restaurar el adsorbente saturado mediante la regeneración. La regeneración es un imperativo económico, ya que el reemplazo constante de grandes volúmenes del adsorbente implica unos costos en muchas ocasiones prohibitivos (Yadav y col., 2025).

Los métodos de regeneración se clasifican en dos rutas principales, que buscan restaurar la capacidad de adsorción: la regeneración por descomposición, que involucra reacciones para mineralizar totalmente el contaminante; y la regeneración por desorción, que se basa en la transferencia de masa del contaminante de la fase sólida a una fase líquida.

Yadav y col. (2025) realizan una revisión de los métodos de regeneración de adsorbentes en el tratamiento para eliminar contaminantes en aguas residuales, y establecen diversas estrategias para restaurar los adsorbentes saturados, abarcando tanto métodos convencionales como emergentes. Las técnicas que destacan son las siguientes:

1) Regeneración térmica

Incluye procedimientos como pirólisis, calcinación y combustión controlada a altas temperaturas. Sirve para eliminar contaminantes orgánicos fuertemente adsorbidos, mejorar la estructura del adsorbente y restaurar capacidad de adsorción. Como desventaja, consume mucha energía y puede alterar las propiedades físicas o químicas originales del adsorbente.

2) Regeneración química

Utiliza soluciones químicas para desorber los contaminantes, por ejemplo, álcalis, sales o solventes específicos. Permite regenerar adsorbentes sin necesidad

de elevadas temperaturas, aunque puede requerir tratamiento del líquido resultante y afectar al coste operativo.

3) *Regeneración ultrasónica*

Emplea ondas de ultrasonido para favorecer la desorción de los contaminantes adsorbidos. Por ejemplo, un adsorbente de hidrocarbón de desperdicio de café cargado con Fe_3O_4 logró una eficiencia de regeneración del 100 % tras ~1,3 h usando ~300 W/L. Es una técnica más suave que la térmica, pero su escalabilidad y coste energético pueden ser factores limitantes.

4) *Regeneración electroquímica*

Involucra el uso de corriente eléctrica y electrolitos para inducir reacciones que desorben o degradan los contaminantes. Adsorbentes como carbón activado granular, compuestos de grafeno/titanio, etc., pueden alcanzar ~100 % de eficiencia de regeneración en tiempos muy cortos (0,12 a 3 h) utilizando Na_2SO_4 o NaCl como electrolito. Esta técnica tiene la ventaja de regeneración rápida, pero puede requerir equipos específicos y mayor complejidad operativa.

5) *Regeneración biológica*

Aplica microorganismos o biomasa para degradar los contaminantes adsorbidos o revitalizar el adsorbente. Por ejemplo, adsorbentes inmovilizados con biomasa fungal (*Rhizopus nigricans*) mostraron regeneración al 111-115 % usando soluciones básicas (0,01 N NaOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3). Esta técnica tiene la ventaja de menor consumo energético; y la desventaja de que depende de condiciones biológicas, por lo que es más lenta y posiblemente menos robusta para contaminantes muy persistentes.

6) *Técnicas híbridas y secundarias valoraciones*

Estos autores también destacan la utilidad de técnicas combinadas, por ejemplo, microondas + UV-oxidación avanzada, electro-peróxido, electro-térmica, entre otras. Además, proponen que los adsorbentes saturados pueden tener un segundo uso ("second life") como catalizadores, materiales cementicios, biocombustibles o adsorbentes secundarios — fomentando la transición hacia una economía circular.

Yadav y col. (2025) concluyen que la selección del método depende de la naturaleza del adsorbente, del tipo de contaminante adsorbido, de la energía disponible, del coste económico y de la sostenibilidad ambiental del proceso.

Subrayan que la regeneración eficiente es fundamental para asegurar la viabilidad a largo plazo del proceso de adsorción, en lugar de sustituir constantemente el adsorbente saturado. Destacan que los métodos más energéticos (como la regeneración térmica) pueden limitar la escala o rentabilidad; por ello, técnicas eléctricas, ultrasónicas o biológicas emergen como vías más sostenibles. También advierten que la regeneración puede implicar la liberación de contaminantes adsorbidos si no se gestiona correctamente, lo cual plantea un riesgo ambiental adicional. Finalmente, resaltan que debe existir una transición hacia un enfoque de economía circular, donde el adsorbente no sólo se recicla, sino que se revaloriza.

1.6.3. Configuración del sistema de adsorción.

A nivel industrial, la adsorción se implementa predominantemente en sistemas de lecho fijo (columnas), a diferencia de los estudios de equilibrio en laboratorio *in bath* (Yadav y col., 2025). Las columnas de lecho fijo ofrecen ventajas importantes frente al tratamiento por lotes para la escala industrial, por ejemplo, en el funcionamiento continuo, ya que presenta mayor adaptabilidad para tratar caudales. Tadav y col. (2025) identifican varios parámetros operativos críticos que afectan de modo significativo el comportamiento de la columna, y son los siguientes: la concentración inicial del adsorbato, la altura del lecho, el caudal de alimentación, el pH, el tamaño de partícula del adsorbente y la temperatura.

Por lo tanto, el diseño de estas columnas requiere un modelado avanzado, que incluya la determinación de coeficientes de transferencia de materia y la predicción de la curva de ruptura, a menudo utilizando modelos basados en ecuaciones de conservación de materia. Este modelado asegurará que la EDAR pueda operar de manera óptima antes de que la saturación del lecho permita la salida de contaminantes por encima de los límites regulatorios (Yadav y col., 2025).

1.7. POLÍMEROS DE CICLODEXTRINAS

Las ciclodextrinas nativas (CDs) son oligosacáridos cíclicos formados por seis (α -CD), siete (β -CD) u ocho (γ -CD) unidades de D(+)-glucopiranososa, unidas mediante enlaces glicosídicos α -(1 $\rightarrow$ 4) (Bilensoy, 2011). La conformación en “silla” de las moléculas de glucopiranososa confiere a las CDs una estructura de cono truncado y hueco, con una cavidad interna hidrofóbica y una superficie externa hidrofílica debido a la presencia de grupos hidroxilo (**Figura 1.6**). Esta dualidad estructural les permite comportarse como “moléculas anfitrionas” (host), capaces de formar complejos de inclusión estables con una gran variedad de “moléculas huésped” (*guest*), o grupos concretos de moléculas apolares de tamaño adecuado (Szejtli, 1998; Crini, 2014). Además, al presentar los bordes externos un carácter hidrófilo, los complejos de inclusión formados son solubles en agua y presentan utilidad para múltiples aplicaciones.

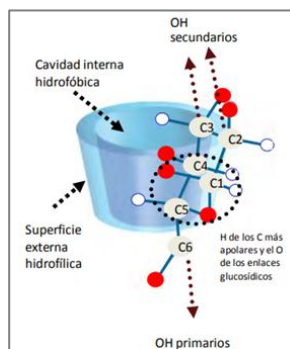


Figura I.6 Estructura esquemática de la geometría de una ciclodextrina.

La cavidad hidrofóbica de las CDs facilita la inclusión de compuestos orgánicos apolares o moderadamente polares mediante interacciones hidrofóbicas, de Van der Waals y puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de la CDs y la molécula huésped, mientras que la superficie externa rica en grupos hidroxilo confiere solubilidad en agua y alta reactividad química. Gracias a esta versatilidad estructural, las CDs se utilizan ampliamente en procesos de encapsulación, separación, catálisis y descontaminación de aguas, al mejorar la solubilidad y estabilidad de moléculas huésped.

No obstante, su pequeño tamaño molecular y elevada solubilidad en agua limitan su aplicación directa como adsorbentes en tratamientos de aguas

residuales, ya que las CDs se disolverían en el efluente. Para superar esta limitación, se desarrollan polímeros de ciclodextrinas (CDPs) mediante entrecruzamiento químico de las unidades de CDs con agentes bifuncionales o polifuncionales, lo que genera materiales insolubles, estables y reutilizables (Cesteros y col., 2006; Morin-Crini y col., 2021).

Estos polímeros presentan una macroestructura tridimensional que combina los mecanismos de inclusión molecular propios de las CDs con la sorción superficial y retención en la red polimérica, incrementando así su capacidad de adsorción frente a contaminantes emergentes (Kamaraj y col., 2024). En general, se denomina polímero de CD a toda macromolécula que contiene dos o más unidades de CDs covalentemente enlazadas a través de los grupos hidroxilo a un agente entrecruzante. Dependiendo de las condiciones de síntesis y del tipo de entrecruzante, pueden obtenerse estructuras lineales, ramificadas o entrecruzadas, siendo estas últimas las más estables y utilizadas en la eliminación de contaminantes emergentes.

Cuando la reacción de entrecruzamiento se realiza mediante policondensación con agentes bi- o polifuncionales, se obtienen los denominados polímeros entrecruzados de CDs (**Figura 1.7**).

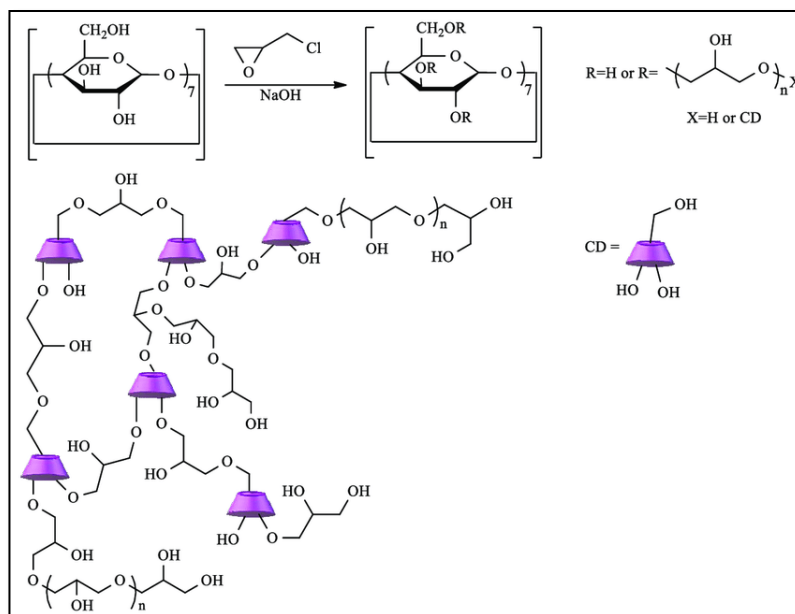


Figura I.7 Imagen de un polímero entrecruzado de ciclodextrinas con epiclorhidrina.

Entre los entrecruzantes más empleados se encuentran los epóxidos, diisocianatos y anhídridos, destacando la epiclorhidrina (EPI) como agente bifuncional ampliamente utilizado. La EPI contiene un grupo epóxido cíclico (oxirano) y un halógeno reactivo capaces de interactuar con los grupos hidroxilo de las CDs, formando puentes de tipo éter. La alta reactividad de la EPI frente a la mostrada por otros epóxidos se debe al efecto inductivo del átomo de cloro, lo que favorece la apertura del anillo y la formación de enlaces tipo glicerilo.

El mecanismo de entrecruzamiento implica varias rutas (**Figura 1.8**). Los grupos hidroxilo de CD pueden reaccionar con un grupo reactivo del agente bifuncional (*reacción 1*).

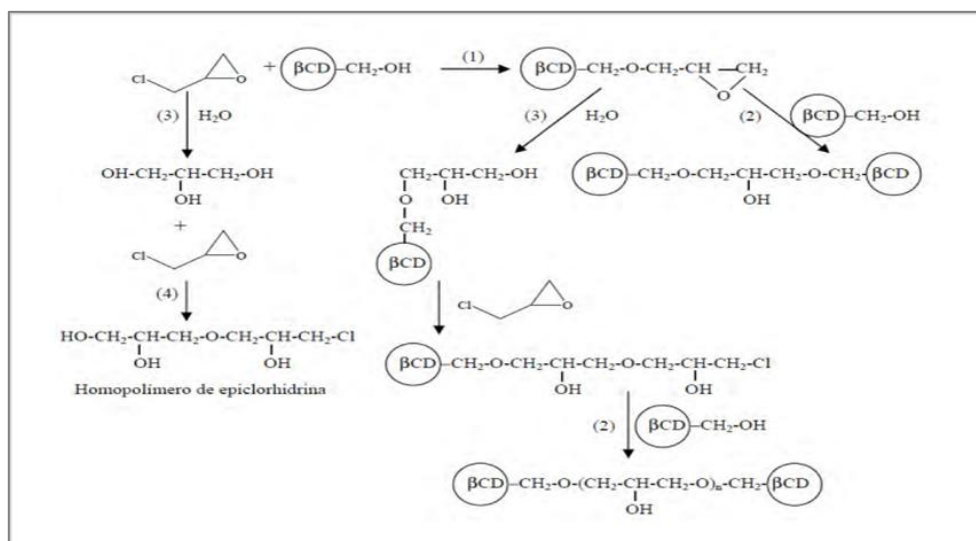


Figura 1.8 Esquema de las reacciones de policondensación de β -CD con EPI.

La cadena lateral obtenida puede, además, reaccionar de dos maneras diferentes: el anillo de epóxido puede reaccionar con otro grupo hidroxilo de una segunda molécula de CD (*reacción 2*), resultando en un puente glicerilo que conecta dos cavidades de CD, o bien el anillo de epóxido puede ser hidrolizado (*reacción 3*). En este último caso, el resultado final es una molécula de CD con un resto de glicerol, que puede dar lugar a una cadena más larga. Por otra parte, la EPI tiene la capacidad de reaccionar consigo misma (*reacción 4*) para formar homopolímeros de EPI de diferentes tamaños, que también actúan como entrecruzantes.

El resultado es un polímero amorfo con cadenas de longitudes variables, cuya estructura depende del grado de entrecruzamiento y de las condiciones de reacción (Sherje y col., 2017).

El grado de reticulación influye directamente en propiedades clave como la capacidad de hinchamiento, la hidrofiliidad y la capacidad de adsorción (Sherje y col., 2017). A mayor grado de entrecruzamiento disminuye significativamente la hidrofiliidad y reduce la capacidad de adsorción de contaminantes en aguas residuales, pero aumenta la estabilidad estructural y la resistencia mecánica del polímero. Por tanto, la optimización de la proporción de agente entrecruzante es fundamental para equilibrar estabilidad y eficiencia adsorbente (Crini & Grégorio, 2013b).

Los polímeros de CDs obtenidos por entrecruzamiento con EPI y otros agentes han demostrado altas eficiencias de eliminación (80–95%) frente a fármacos, colorantes y metales pesados, gracias a su estructura porosa, alta densidad de cavidades activas y estabilidad química (Sherje y col., 2017). Además, su proceso de síntesis es sencillo y de bajo coste, lo que los convierte en adsorbentes prometedores para su aplicación en tratamientos terciarios en EDARs. Sin embargo, las aplicaciones industriales a gran escala siguen siendo limitadas, predominando los estudios a escala de laboratorio o planta piloto (Sherje y col., 2017).

Más recientemente, Gómez-Morte y col. (2021) aplicaron un polímero similar de β -CD-EPI para la eliminación de fármacos y plaguicidas en aguas residuales, alcanzando eficiencias del 66–94 % dependiendo de las características del CE, y demostrando la capacidad de reutilización del polímero durante al menos diez ciclos, con una pérdida moderada de la capacidad adsorbente.

En conjunto, estos resultados confirman que los polímeros de ciclodextrina entrecruzados con EPI presentan alta eficiencia, selectividad y estabilidad, con bajos tiempos de contacto y buena capacidad de regeneración, lo que los convierte en alternativas prometedoras, por su versatilidad, eficiencia y sostenibilidad, frente a los adsorbentes convencionales como el carbón activo o las resinas sintéticas, con un alto potencial de aplicación en tratamientos terciarios de EDARs y sistemas avanzados de depuración de aguas. No obstante, las aplicaciones a escala piloto y los estudios en sistemas de flujo real aún son limitados, por lo que se requiere profundizar en la optimización estructural, la evaluación en matrices complejas y

la integración de los polímeros de CDs en procesos híbridos de tratamiento para avanzar hacia su implementación industrial en EDARs.

1.7.1. Usos de polímeros β -CDs-EPI como adsorbentes

La eliminación de contaminantes de aguas y suelos es una de las aplicaciones más importantes de los materiales adsorbentes basados en β -CDs-EPI. Las tablas siguientes muestran el uso de polímeros de ciclodextrinas para la eliminación de metales pesados (**Tabla 1.4**), colorantes (**Tabla 1.5**), fármacos y fitosanitarios (**Tabla 1.6**)

Tabla 1.4 Variabilidad de la capacidad de adsorción de diferentes tipos de β -CDs-EPI en la eliminación de metales pesados en aguas.

Polímeros	Metales	Capacidad de adsorción (mg/g)	Referencia bibliográfica
β -CDs-EPI- zeolite	Cd^{2+}	93.06	(Zheng y col., 2019)
β -CDs-EPI- zeolite	Pb^{2+}	175.25	
β -CDs-EPI- vermiculite	Cd^{2+}	68.65	
β -CDs-EPI- vermiculite	Pb^{2+}	126.35	

Tabla 1.5 Empleo de β -CDs-EPI en la eliminación de colorantes en aguas.

Polímeros	Colorantes	Referencias bibliográficas
HP- β -CDs-EPI	Rojo Directo 83:1	(Pellicer y col., 2019)
β -CDs-EPI	Azul directo 78	(Murcia-Salvador y col., 2019)
β -CDs-EPI	Naranja ácido 7	(Zhang y col., 2017)

Tabla I.6 Empleo de β -CDs-EPI en la eliminación de fármacos y fitosanitarios en aguas.

Polímeros	Contaminantes	Referencias bibliográficas
α -CDs-EPI β -CDs-EPI γ -CDs-EPI	Atrazina	(Romita y col., 2019)
β -CDs-EPI	Diclofenaco; Ibuprofeno; Naproxeno; Ketoprofeno; etinil estradiol; β -Estradiol; BPA; colesterol	(Fenyvesi y col., 2020)
β -CDs-EP	Sulfametoxazol	(Rizzi y col., 2022)
β -CDs-EPI, HP- γ -CDs-EPI γ -CDs-EPI	Oxitetraciclina	(Zhang y col., 2014)
β -CDs-EPI, HP- β -CDs-EPI; RM- β -CDs-EPI	Fomesafen; Simazine; Fenamifos; Benalaxil; Pretilaclor; Bromacil; Atrazina; Fipronil; Butaclor	(Liu y col., 2011)

Los polímeros de CDs se han estudiado también con aplicaciones biomédicas, farmacéuticas, como catalizadores, sensores o como sistemas de suministro de plaguicidas y fertilizantes (Utzeri y col., 2022).

II – JUSTIFICACIÓN

II. JUSTIFICACIÓN

La eliminación de CE_s en aguas residuales constituye uno de los desafíos actuales más relevantes en el ámbito de la ingeniería ambiental. Su persistencia, baja biodegradabilidad y potencial impacto sobre la salud humana y los ecosistemas hacen necesaria la búsqueda de tecnologías avanzadas capaces de eliminarlos de manera eficaz. Las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), especialmente aquellas que únicamente disponen de tratamientos secundarios, no están diseñadas para abordar este tipo de contaminantes, lo que provoca su vertido continuo al medio acuático. En este contexto, resulta fundamental desarrollar soluciones que puedan integrarse operativamente en las EDAR existentes sin requerir transformaciones estructurales complejas.

La adsorción se presenta como una de las estrategias más prometedoras para la eliminación de CE_s por su simplicidad operativa, su aplicabilidad a distintos tipos de efluentes y la posibilidad de regeneración del material adsorbente. Sin embargo, los adsorbentes tradicionales presentan limitaciones en términos de selectividad, capacidad de regeneración y eficiencia en condiciones reales de operación. Por ello, el uso de nuevos materiales, como los polímeros basados en ciclodextrinas (CD_s), constituye una alternativa de gran interés. Estos polímeros poseen cavidades hidrofóbicas capaces de alojar una amplia variedad de moléculas orgánicas y han mostrado afinidad hacia numerosos contaminantes emergentes. No obstante, su comportamiento en sistemas de flujo continuo —que es el modo operativo real de las EDAR— no ha sido todavía suficientemente validado.

III – OBJETIVOS

III. OBJETIVOS

El objetivo general de la tesis doctoral consiste en validar la viabilidad técnica y operativa de un sistema de adsorción en flujo continuo para la eliminación de CEs en aguas residuales tratadas, mediante el uso de polímeros de CDs, evaluando su comportamiento desde escala de laboratorio hasta escala semiindustrial. Para la consecución de este objetivo, se plantean los siguientes objetivos parciales:

1. Evaluación del proceso de adsorción en laboratorio.

1.1. Analizar el efecto del tiempo de contacto en el rendimiento del proceso de adsorción.

1.2. Estudiar la cinética de adsorción y determinar el modelo que mejor describe el comportamiento del polímero.

1.3. Evaluar el equilibrio de adsorción y la capacidad máxima del material.

1.4. Calcular los parámetros termodinámicos asociados al proceso para comprender su naturaleza y espontaneidad.

1.5. Examinar la capacidad de reutilización del polímero mediante ciclos sucesivos en condiciones *in batch*.

1.6. Diseñar el prototipo inicial de adsorción en flujo continuo a partir de los parámetros determinados en laboratorio.

2. Validación del prototipo de adsorción en flujo continuo

2.1. Parametrizar el comportamiento hidrodinámico del sistema, estableciendo las condiciones operativas óptimas.

2.2. Evaluar la capacidad de adsorción del polímero en condiciones de flujo continuo.

2.3. Analizar la capacidad de desorción y regeneración del polímero dentro del prototipo, determinando su estabilidad y vida útil operacional.

3. Evaluación del prototipo a escala semiindustrial en una EDAR

3.1. Seleccionar la EDAR adecuada en función de criterios de ubicación, características del efluente y condiciones operativas.

3.2. Determinar la ubicación y las prestaciones de la EDAR relevantes para la instalación del prototipo.

3.3. Desarrollar la ingeniería de diseño e ingeniería de detalle del prototipo a escala semiindustrial.

3.4. Evaluar la eficacia y el rendimiento del sistema en condiciones reales de operación.

3.5. Optimizar y establecer un plan de mantenimiento para garantizar el funcionamiento sostenible del prototipo.

La validación de un sistema de adsorción en flujo continuo para la eliminación de CEs requiere una aproximación metodológica progresiva que permita comprender el comportamiento del material adsorbente, optimizar las condiciones de operación y, finalmente, demostrar su eficacia en condiciones reales. Por ello, los objetivos de esta tesis se estructuran de forma coherente con las tres grandes fases experimentales que conducen desde el estudio básico en laboratorio hasta la evaluación del sistema en una EDAR a escala semiindustrial.

En primer lugar, los experimentos desarrollados en el laboratorio (**Sección 5.1**) son esenciales para comprender los fenómenos fundamentales del proceso de adsorción. El análisis del tiempo de contacto, la cinética, el equilibrio y los parámetros termodinámicos proporciona una descripción completa del mecanismo de adsorción y permite determinar la capacidad máxima del polímero. Además, la evaluación de la reutilización del material en condiciones *in batch* es imprescindible para estimar su vida útil y establecer si resulta viable para un proceso cíclico de adsorción-desorción. A partir de esta base experimental, es posible diseñar un prototipo funcional que traduzca los parámetros obtenidos en un sistema aplicable a flujo continuo.

La segunda fase (**Sección 5.2**) se centra en validar dicho prototipo en condiciones controladas de flujo continuo, reproduciendo la configuración operativa característica de las EDAR. La parametrización hidrodinámica permite seleccionar el modo de operación adecuado —velocidad lineal, sentido de flujo,

retrolavados y condiciones de trabajo— garantizando la estabilidad del lecho adsorbente. Asimismo, la evaluación de la capacidad de adsorción y desorción del polímero dentro del prototipo permite analizar su comportamiento dinámico y comparar su rendimiento con los resultados obtenidos en laboratorio.

Finalmente, la evaluación del prototipo a escala semiindustrial en una EDAR real (**Sección 5.3**) constituye el paso definitivo para valorar la aplicabilidad del sistema en un entorno operativo. La selección adecuada de la instalación, la definición precisa de la ingeniería de diseño y la integración del prototipo permiten llevar el proceso al nivel semiindustrial. La evaluación del rendimiento, la eficacia y la optimización en condiciones reales no solo validan el sistema, sino que determinan su viabilidad a largo plazo, aportando información esencial para su posible implementación en operaciones de tratamiento de aguas.

En conjunto, esta estructura justifica plenamente los objetivos formulados, ya que cada etapa responde a necesidades concretas del desarrollo del sistema y permite avanzar de forma lógica, escalonada y rigurosa hacia su validación final.

IV - MATERIAL Y MÉTODO

IV. MATERIAL Y MÉTODO

Durante el desarrollo de la tesis hemos trabajado en dos partes bien diferenciadas, la primera de ellas se ha desarrollado tomando como referencia los datos obtenidos del estudio de adsorción *in batch* de contaminantes emergentes (CEs) en polímeros de ciclodextrinas (CDs) y a partir de estos se han validado los resultados llevándolos a un modelo de adsorción en continuo a escala laboratorio con rangos de caudal que oscilaban entre de los 5-40 BV/h. La complejidad y el carácter innovador del adsorbente utilizado, con unas características fisicoquímicas tan distintas a los adsorbentes tradicionales, han determinado que se iniciara la parte experimental en un escenario de laboratorio, para posteriormente, dar el salto a una instalación semiindustrial preparada para tratar efluentes de una EDAR de hasta 3 m³/h.

En este apartado describiremos con detalle los equipos y métodos de trabajo necesarios para ir validando sucesivamente las etapas del proceso y veremos como el resultado de cada uno de ellos ha constituido el input del siguiente.

La fase final de esta tesis se ha desarrollado en la EDAR Cabezo Beaza de Cartagena (SE, España). En ella, a partir de los datos obtenidos en las pruebas de laboratorio, se ha diseñado, construido, instalado y puesto a punto una planta piloto a la salida del tratamiento secundario, al objeto de validar el proceso de adsorción en continuo en una depuradora urbana en condiciones reales de operatividad.

4.1. PRODUCTOS QUÍMICOS Y REACTIVOS

Las beta ciclodextrinas (β -CDs, CID 444041) fueron suministradas por AraChem (Tilburgo, Países Bajos). El borohidruro de sodio, hidróxido de sodio, tampón acetato, epíclorhidrina (EPI), 1,4-butanodiol diglicidil éter (BDE), 1,4-diazabicyclo [2.2.2]octano (DABCO), acetona, ibuprofeno, furosemide e hidroclorotiazida fueron suministrados por Sigma-Aldrich (Barcelona, España). Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico.

4.2. POLÍMEROS DE CDs

Con el objetivo de comparar el rendimiento de distintos materiales adsorbentes en la eliminación de CE's presentes en el agua, se procedió a evaluar las prestaciones de tres polímeros basados en CDs obtenidos por diferentes procedimientos de síntesis química. Esta selección se fundamenta en estudios previos *in batch*, que han demostrado el notable potencial adsorbente de estos polímeros, frente a compuestos orgánicos de diferente naturaleza (neutros, en estado catiónico o aniónico) y estructura. Los procedimientos de síntesis se describen a continuación.

4.2.1. Polímero β -CD-EPI

El polímero de CDs reticulado con epiclorohidrina (β -CD-EPI) se obtuvo siguiendo como referencia el método descrito por Pellicer y col. (2018), con ligeras modificaciones. En primer lugar, se dispersaron 24 g de β -CD en 24 mL de agua destilada y, sobre esta mezcla, se incorporaron 60 mg de borohidruro de sodio. La suspensión resultante se mantuvo bajo agitación durante 10 min a 50 °C. Transcurrido este tiempo, se añadieron 26 mL de una disolución de hidróxido de sodio al 40 % y, tras 5 min adicionales de agitación, se procedió a la incorporación gradual de 264 g de EPI, manteniendo una adición, gota a gota, controlada. La reacción se mantuvo durante 6 h bajo agitación constante, hasta la formación de un sólido polimérico de color blanco. Finalizada la reacción, el material se sometió a un proceso de purificación mediante lavado con 100 mL de acetona durante 10 min. Posteriormente, el polímero se extendió en una placa Petri y se secó en estufa a 50 °C durante 12 h, asegurando la completa eliminación del disolvente. El sólido seco se trituyó y homogeneizó hasta obtener un polvo con un tamaño de partícula adecuado para su empleo en los ensayos posteriores.

4.2.2. Polímero β -CD-EPI comercial

Se utilizó también un polímero comercial de β -CD suministrado por Cyclolab Ltd. (Budapest, Hungría) (CYL-1502; tamaño de partícula 0,1–0,3 mm; volumen de hinchamiento 4 ± 1 mL/g; contenido de β -CD del 60 %, sintetizado igualmente mediante EPI como agente entrecruzante. La fabricación del polímero comercial no está descrita públicamente en detalle; no obstante, la morfología

esférica y las características granulométricas del producto son consistentes con los procedimientos de obtención de perlas de polímero de CDs descritos en las patentes de Vanzo (WO1991/001721; US 5,075,432) (Vanzo, 1991a, 1991b), en los que la reticulación se lleva a cabo en emulsión para generar microesferas de tamaño controlado.

4.2.3. Polímero β -CD-BDE

El polímero catiónico de ciclodextrina (β -CD-BDE) se sintetizó según un procedimiento descrito por Cecone y col. (2023). En primer lugar, se disolvieron 7,50 g de β -ciclodextrina (β -CD) en 20 mL de una disolución 0,2 M de NaOH, en agitación continua. Tras ello, se añadieron 0,37 g de DABCO como catalizador, y la mezcla se mantuvo en agitación hasta su homogenización completa. A continuación, se adicionaron 4,85 mL de BDE como entrecruzante, elevando la temperatura del sistema a 90 °C, dejando la reacción durante 90 min., hasta la formación de un bloque sólido. Tras la reacción, se trituró el material obtenido, se lavó exhaustivamente con agua desionizada para eliminar reactivos no reaccionados y sales inorgánicas, se secó a 70 °C hasta alcanzar peso constante y finalmente se molió y tamizó para obtener un polvo adsorbente homogéneo (Cecone y col., 2023).

4.3. ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN *IN BACTH*

Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo a 25 °C con disoluciones de CEs de varias concentraciones (furosemida e hidroclorotiazida, de 5 a 20 mg/L). Para cada experimento se agregó 1 g de polímero a 50 mL de disolución de CEs. La mezcla se mantuvo en agitación a una velocidad de 500 rpm y la concentración de CEs en disolución se determinó cada 10 min hasta alcanzar el equilibrio, mediante un espectrofotómetro Shimadzu UV-1603 (Kyoto, Japón). Para ello, se determinó la absorbancia de la disolución antes y después del tratamiento con el polímero en el máximo de absorbancia (λ_{max}) de furosemida e hidroclorotiazida.

Las **Figuras 4.1** y **4.2** muestran respectivamente, el espectro de absorción y la recta patrón obtenida para ambos contaminantes emergentes.

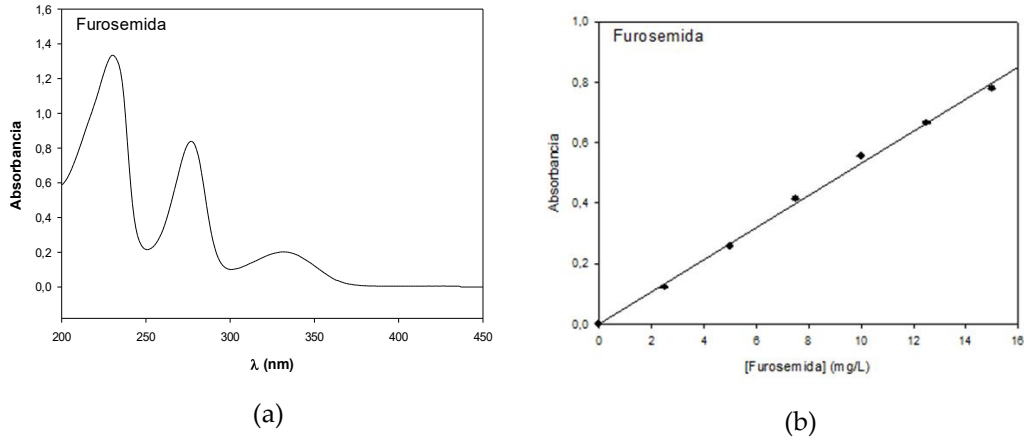


Figura IV.1 Espectro de adsorción de furosemida (a). Recta patrón de furosemida (b).

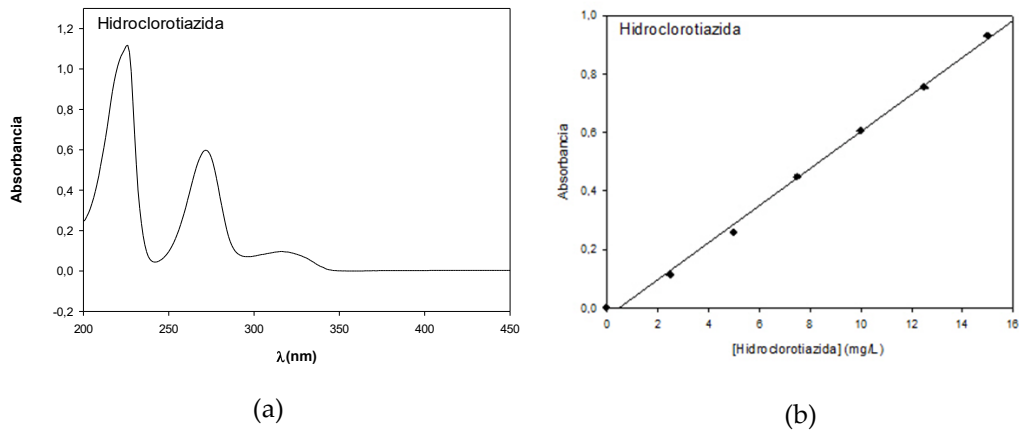


Figura IV.2. Espectro de absorción de hidroclorotiazida (a). Recta patrón de hidroclorotiazida (b).

La cantidad de CE adsorbida por el polímero en el equilibrio (q_e), se calculó utilizando la ecuación de balance de masa (Ecuación 1):

$$q_e = \frac{v \cdot (C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

donde C_0 es la concentración inicial de CE en disolución (mg/L), C_e es la concentración de CE en equilibrio (mg/L), V el volumen de disolución (L) y m es la masa de polímero usada (g). Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

4.4. ANÁLISIS CINÉTICO

Con el objetivo de examinar los mecanismos de adsorción de CEs en el polímero β -CDs-EPI, se exploraron tres modelos cinéticos para evaluar los procesos de adsorción. Estos modelos incluyen el modelo cinético de pseudo-primer orden (Lagergren, 1898), el modelo cinético de pseudo-segundo orden (Ho & MacKay, 1998; Ho, 2006) y el modelo de difusión intrapartícula (Weber & Morris, 1963), que se evaluaron utilizando las ecuaciones (2)-(4), respectivamente:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

$$q_t = k_i \sqrt{t} + C \quad (4)$$

donde q_e y q_t representan la cantidad de CE adsorbidos (mg/g) en equilibrio y en el tiempo t (min), respectivamente; k_1 indica la constante de velocidad de pseudo-primer orden (min^{-1}), k_2 representa la constante de velocidad de equilibrio de pseudo-segundo orden (g/mg min), k_i la constante de velocidad de difusión intrapartícula ($\text{mg/g min}^{1/2}$), t es el tiempo (min) y C es el intercepto con el eje y (mg/g). La dependiente de la representación de q_t frente al tiempo permite obtener los valores k_i .

4.5. ANÁLISIS DE ISOTERMAS

Para la optimización del proceso de adsorción de CE's en materiales adsorbentes como los polímeros, es esencial el estudio de sus interacciones, por lo que los datos experimentales se ajustaron a los modelos teóricos de isoterma de adsorción (Weber & Morris, 1963). Los datos de sorción en equilibrio obtenidos en los experimentos se describieron utilizando ecuaciones basadas en isotermas. Los parámetros de la isoterma de equilibrio ofrecen información válida sobre los mecanismos de adsorción, la afinidad del adsorbente y las características de la superficie del material adsorbente (Ho & MacKay, 1998). En este estudio, se investigaron varios modelos de isotermas, concretamente los de Freundlich, Langmuir y Tempkin, para evaluar el equilibrio de adsorción (Freundlich, 1906; Langmuir, 1916; Tempkin, 1940).

El modelo isotérmico de Freundlich indica la presencia de heterogeneidad en los sitios de adsorción y considera que la adsorción tiene lugar en sitios con energía de adsorción variable. La isoterma se deriva de la versión lineal de la expresión de Freundlich, ecuación (5) (Ho, 2006).

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \dots (5)$$

donde q_e (mg/g) es la concentración de contaminante en el equilibrio, C_e (mg/L) es la concentración de contaminante en la disolución, k_F (L/g) es la constante de Freundlich relacionada con la energía de enlace y $1/n_F$ es el factor de heterogeneidad, que es una medida de la desviación de la linealidad de la adsorción. El valor de n_F indica el grado de no-linealidad entre la concentración de la disolución y la adsorción. De la representación de $\ln q_e$ frente al $\ln C_e$ se obtiene el valor k_F que corresponde al intercepto, y $1/n_F$ a la pendiente.

El modelo de isoterma de Langmuir postula que la adsorción tiene lugar en sitios distintos y uniformes del adsorbente. Este modelo ha sido ampliamente utilizado para estudiar el proceso de adsorción de contaminantes en disolución acuosa. La versión linealizada del modelo de Langmuir se representa mediante la siguiente ecuación (6) (Crini y col., 2007; Langmuir, 1916):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} * C_e \quad (6)$$

donde q_e (mg/g) es la concentración de contaminante en la fase sólida en el equilibrio, C_e (mg/L) es la concentración de contaminante en la fase líquida, k_L (L/g) y a_L (L/mg) son las constantes de Langmuir. Los valores de k_L y a_L , se pueden obtener al representar C_e/q_e frente a C_e . Con el intercepto ($1/k_L$) obtendríamos el valor de k_L , y con la pendiente (a_L/k_L) se obtiene el valor de a_L . La teórica capacidad monocapa es q_{max} (máxima capacidad de adsorción del polímero), numéricamente es lo mismo que k_L/a_L .

La isoterma de Langmuir se caracteriza, principalmente, porque se puede expresar en una constante adimensional denominada factor de separación (R_L), también conocido como parámetro de equilibrio, que se define por la siguiente ecuación:

$$R_L = \frac{1}{1+a_L C_0} \dots (7)$$

donde C_0 (mg/L) es la concentración inicial de contaminante y a_L (L/mg) es la constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción (l/mg). El factor de separación R_L , es el parámetro más importante que nos da la isoterma de Langmuir, determina la naturaleza del proceso de adsorción como desfavorable cuando R_L es mayor que 1, lineal cuando R_L es igual a 1, favorable si el valor fluctúa entre 0 y 1, e irreversible si el valor de R_L es 0.

La ecuación de Tempkin establece que la reducción del calor de adsorción a medida que aumenta la cobertura sigue un patrón lineal debido a las interacciones específicas entre el adsorbato y el adsorbente. Esta adsorción se caracteriza por una dispersión uniforme de las energías de enlace, hasta un valor máximo (Temkin, 1940). La representación lineal de la isoterma de Tempkin viene dada por la ecuación (8):

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln a_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \dots (8)$$

donde b_T es la constante de Temkin (kJ/mol) y está relacionada con el calor de adsorción, la constante de la isoterma de Temkin está representada como a_T (L/g), R es la constante de los gases (8,314 J/mol °K) y T es la temperatura absoluta (°K).

4.6. REUTILIZACIÓN DEL POLÍMERO

Para evaluar la capacidad de reutilización del polímero de β -CDs-EPI se empleó ibuprofeno como contaminante de referencia, atendiendo a su amplio uso y presencia en aguas residuales junto a sus principales metabolitos (Ferrando-Climent y col., 2012). Se preparó una solución acuosa de ibuprofeno a una concentración de 20 mg/L y se incubaron 50 mL de dicha solución con 1 g de polímero, manteniendo la mezcla en agitación durante 1 h a 500 rpm. Finalizado este periodo, las suspensiones se centrifugaron durante 5 min a 4.000 rpm (Eppendorf 5810, Alemania) y el sobrenadante recuperado se analizó mediante espectrofotometría, utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-1603 (Kyoto, Japón). Para ello, se determinó la absorbancia de la disolución antes y después del tratamiento con el polímero en el máximo de absorbancia ($\lambda_{\max}$) de ibuprofeno. Las **Figuras 4.3 y 4.4** muestran el espectro de absorción y la recta patrón obtenida para ibuprofeno.

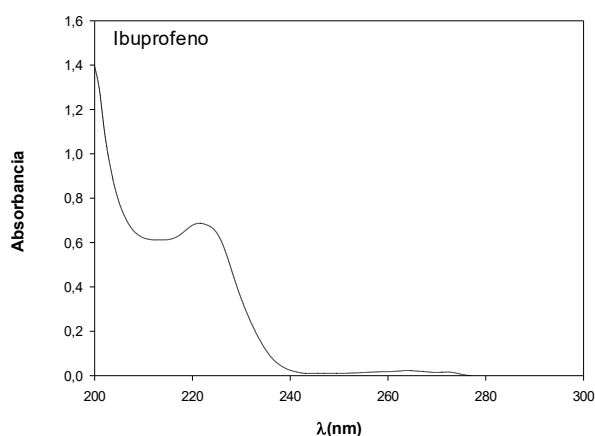


Figura IV.3 . Espectro de absorción de ibuprofeno.

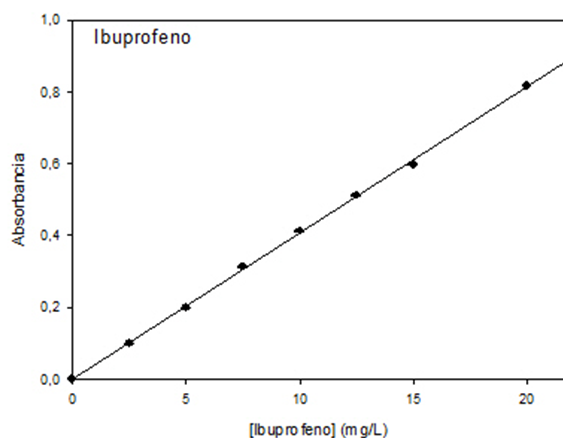


Figura IV.4. Recta patrón de ibuprofeno.

Tras cada determinación, el sobrenadante se eliminó y el polímero se volvió a poner en contacto con una nueva alícuota de 2 mg/L de ibuprofeno repitiéndose el procedimiento descrito durante un total de diez ciclos consecutivos. Una vez completadas las diez etapas de adsorción, el polímero se secó a 45 °C durante 12 h y posteriormente se procedió a la desorción del contaminante utilizando tampón acetato 220 mM a pH 4,0. Para ello, el adsorbente se mezcló con 20 mL del tampón y se agitó 15 min a 500 rpm, seguido de una centrifugación a 4.000 rpm. Este proceso de desorción se repitió una segunda vez con el fin de asegurar la regeneración del material adsorbente. Finalmente, el polímero regenerado volvió a secarse a 45 °C durante 12 h y se reutilizó en hasta diez ciclos adicionales.

4.7. DISEÑO DEL PROTOTIPO DE LABORATORIO PARA ADSORCIÓN EN FLUJO CONTINUO

Con los datos obtenidos *in batch*, se procedió a diseñar y construir un prototipo a escala de laboratorio, para determinar el rendimiento de adsorción del polímero β -CD-EPI, trabajando en flujo continuo (Figura 4.5).

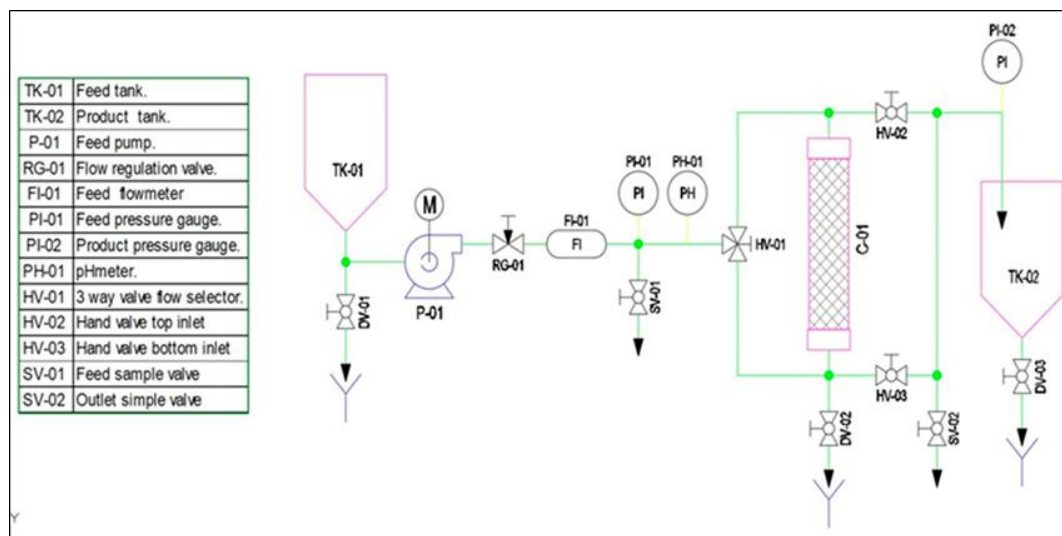


Figura IV.5. Diagrama de flujo del prototipo a escala de laboratorio de planta piloto diseñado para la adsorción del polímero EPI- β -CD.

El sistema propuesto consta de dos contenedores de 50 L de capacidad denominados TK-01 y TK-02; una bomba de diafragma de polipropileno autocebante P-01, una válvula de aguja de acero inoxidable AISI 316 RG-01; un caudalímetro en línea FI-01, dos manómetros, en la entrada PI-01 y la salida PI-02 de la columna, un medidor de pH PH-01, una columna de adsorción C-01 de Ø90 mm para llenar con polímero adsorbente EPI- β -CDs, válvula selectora de flujo de tres vías HV-01 y dos válvulas manuales en la entrada superior HV-02 y en la entrada inferior HV-03, y dos válvulas de muestra para la alimentación de flujo SV-01 y la salida de flujo SV-01.

Dado que el prototipo está diseñado para funcionar con flujos continuos, el polímero adsorbente debe regenerarse adecuadamente cuando pierda su capacidad, pasando por una solución desorbente, para poder utilizarse repetidamente en la eliminación de CE's (**Figura 4.6**).

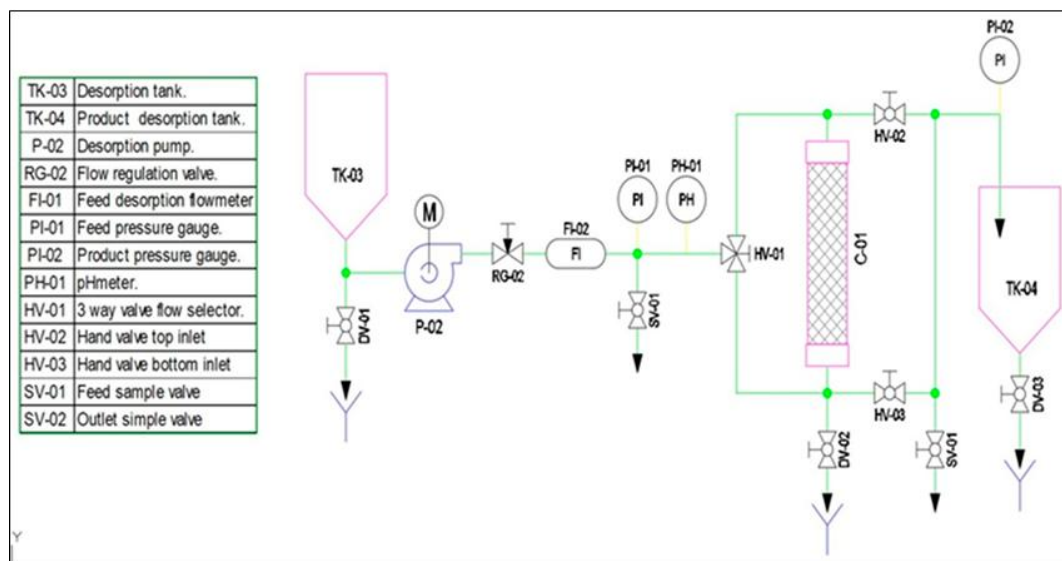


Figura IV.6. Diagrama de flujo del prototipo de planta piloto a escala de laboratorio diseñado para la desorción de polímeros EPI-β-CD.

Para la desorción, se incluyeron los siguientes elementos adicionales: dos nuevos tanques de 50 litros TK-03 y TK-04; una bomba de diafragma de polipropileno autocebante P-02, una válvula de aguja de acero inoxidable AISI 316 RG-02; y un medidor de flujo en línea FI-02.

4.8. VALIDACIÓN DEL PROTOTIPO DE LABORATORIO PARA ADSORCIÓN EN FLUJO CONTINUO

Antes de realizar los ensayos de absorción en continuo, se optimizaron las condiciones hidrodinámicas de operación más adecuadas. Para ello, se estudiaron de forma sistemática el modo de flujo (descendente en co-corriente frente a ascendente, contracorriente o lecho fluidizado), la velocidad lineal del efluente y la cantidad de polímero β-CDs-EPI introducido en la columna.

Tras ello, se prepararon disoluciones de los fármacos acetaminofén (paracetamol), ciprofloxacino y el fitosanitario ciproconazol con agua de red a

varias concentraciones (de 5 a 25 mg/L), que se cargaron en el tanque de almacenamiento TK-01 de 50 L del prototipo (**Figura 4.5**) para los ensayos individuales, haciendo además un ensayo con una mezcla de los tres compuestos a concentraciones de 10 mg/L de acetaminofén, 7 mg/L de ciprofloxacino y 9,6 mg/L de ciproconazol.

La bomba P-01 alimentará el efluente desde el depósito TK-01, construido en polietileno y de forma cónica para que las operaciones de llenado / vaciado sean lo más sencillas posible a la columna de Ø90mm, que contiene 705 gramos de polímero β -CDs-EPI, ocupando un volumen aproximado de 3 L una vez humedecido, sobre una superficie de cristal de sílice activada que cubre la crepina inferior de la columna de adsorción. El tanque TK-01 está conectado a la succión de la bomba B-01 de arranque manual, y la válvula de entrada del tanque, HV-01, se abre manualmente. Al trabajar en lecho fluidizado, abriremos la HV-03, introduciendo el efluente por la parte inferior de la columna atravesándola de abajo hacia arriba, a una velocidad no superior a 12 m/s que asegure el tiempo de contacto establecido.

Definimos el tiempo de contacto (t_c) en un proceso de adsorción en flujo continuo, como el tiempo en el que el efluente está en contacto con el adsorbente. Se determina mediante la relación que hay entre el caudal de paso y el volumen de adsorbente presente en la columna (Ecuación 9).

$$t_c = V_{ads}/Q \quad (9)$$

Los valores de tiempo de contacto utilizados en los ensayos en flujo continuo en cada una de las columnas (3, 5 y 10 minutos) se muestran en la **Tabla 4.1** para la columna de Ø90mm, y en la **Tabla 4.2** para la columna de Ø63mm.

Tabla IV.1. Valores optimizados del prototipo para una columna de 90 mm de diámetro ($\varnothing$), para evaluar la adsorción del polímero a tres tiempos de contacto.

Valores optimizados para ensayo de adsorción			
Parámetros	$\varnothing 90$ mm		
Caudal (L/h)	60	36	18
Caudal (m/h)	10,7	6,4	3,2
Volumen de adsorbente (L)	3	3	3
BV (BV/h)	20,0	12,0	6,0
Área (m ²)	0,0056	0,0056	0,0056
Profundidad del lecho (m)	0,54	0,54	0,54
Expansión (%)	100%	100%	100%
Altura de la columna (m)	1,07	1,07	1,07
Tiempo de contacto (min)	3,00	5,00	10,00

Tabla IV.2. Valores optimizados del prototipo para una columna de 63 mm de diámetro ($\varnothing$), para evaluar la adsorción del polímero a tres tiempos de contacto.

Valores optimizados para ensayo de adsorción			
Parámetros	$\varnothing 63$ mm		
Caudal (L/h)	18	12	6
Caudal (m/h)	7,05	4,7	2,35
Volumen de adsorbente (L)	1	1	1
BV (BV/h)	18	12,0	6,0
Área (m ²)	0,0026	0,0026	0,0026
Profundidad del lecho (m)	0,39	0,39	0,39
Expansión (%)	100%	100%	100%
Altura de la columna (m)	0,78	0,78	0,78
Tiempo de contacto (min)	3,00	5,00	10,00

Tras pasar el efluente por el polímero adsorbente, éste se recoge en el depósito TK-02 de 50 litros construido en polietileno, determinando la concentración de contaminante en el agua mediante espectrofotometría, utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-1603 (Kyoto, Japón). Para ello, se determinó la absorbancia de la disolución antes y después del tratamiento con el polímero en el máximo de absorbancia (λ_{max}) de contaminante. Las **Figuras 4.7, 4.8 y 4.9** muestran los espectros de absorción para acetaminofén, ciprofloxacino y ciproconazol.

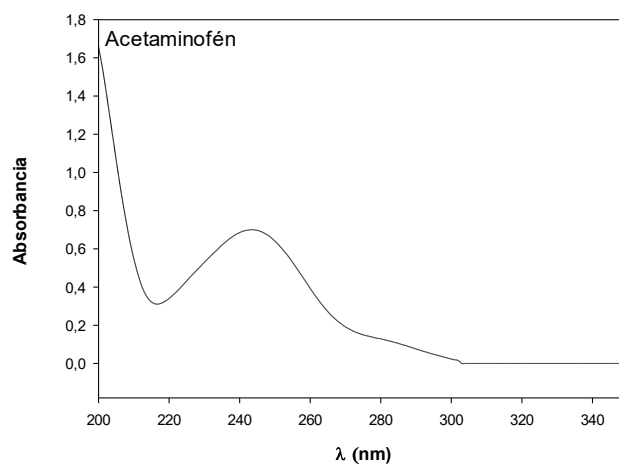


Figura IV.7. Espectro de Absorción de acetaminofén.

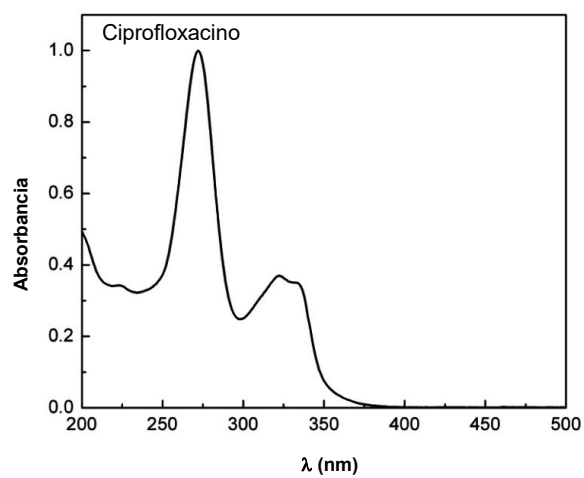


Figura IV.8 Espectro de absorción de ciprofloxacino.

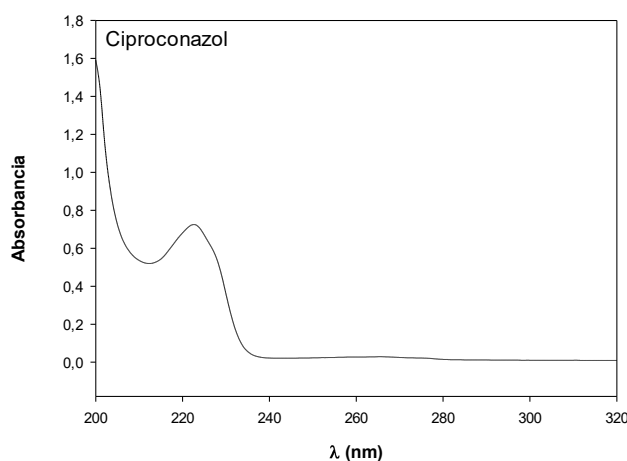


Figura IV.9. Espectro de absorción de ciproconazol.

Una vez realizadas las pruebas de adsorción de los CEs también se llevó a cabo la desorción del polímero. Para ello se empleó una disolución de tampón acetato 220 mM pH 4,0, procediendo como se describe en la sección 4.6 y utilizando el protocolo esquematizado en la **Figura 4.6**, haciendo uso para el proceso de desorción de los tanques de 50 litros TK-03 y TK-04.

4.9. VALIDACIÓN DEL PROTOTIPO DE LABORATORIO PARA DESORCIÓN EN FLUJO CONTINUO

Para evaluar el proceso de desorción del polímero β -CDs-EPI, se hizo circular una disolución tampón acetato (pH 4) a través de una columna de Ø63 mm previamente “cargada” con CEs. En la columna se introdujo 100 g de polímero β -CDs-EPI sobre una capa de cristal de sílice activada, cuya función fue cubrir homogéneamente la crepina inferior y asegurar una correcta distribución del flujo. Para la etapa de saturación del adsorbente (carga), se preparó una disolución de ciproconazol a 10 ppm, mientras que la solución empleada para la desorción consistió en tampón acetato 220 mM ajustado a pH 4. La relación desorbente/adsorbente utilizada fue de 10 mL de solución tampón por gramo de polímero.

En primer lugar, se hizo pasar por la columna la disolución de ciproconazol (10 mg/L) con un tiempo de contacto de 5 minutos y un caudal de 4,8 L/h. A la salida de la columna se tomó una muestra del efluente para determinar la concentración residual del contaminante, por espectrofotometría, y a partir de ella, determinar la cantidad adsorbida por el polímero. Una vez cuantificada la carga retenida, se procedió a introducir en el tanque de alimentación TK-03 (50 L, polietileno de geometría cónica para facilitar operaciones de llenado, vaciado y limpieza) la disolución tampón preparada en laboratorio.

La bomba P-02 impulsó la disolución tampón hacia la columna de Ø63 mm que contenía los 100 g de polímero previamente saturados. El proceso de desorción se evaluó en dos condiciones operativas, aplicando tiempos de contacto de 5 y 10 minutos en ensayos independientes. El control del caudal se realizó mediante una válvula de aguja manual (RV-02) instalada en la línea de alimentación y un rotámetro (FI-02) que permitió monitorizar el caudal instantáneo suministrado a la columna durante el ensayo.

Los parámetros establecidos para evaluar el proceso de desorción se muestran **Tabla 4.3**, y el protocolo operativo se detalla a continuación.

Tabla IV.3. *Parámetros establecidos proceso de desorción.*

Desorción	
Caudal desorbente	2 a 5 BV/h
Tiempo de contacto	5 a 20 minutos

El proceso de desorción se inicia una vez se ha alcanzado la saturación del adsorbente, preparando una disolución del desorbente seleccionado a una concentración conocida en el tanque de desorción TK-03 cuyo volumen es de 50 L. La disolución es introducida en la columna mediante una bomba de diafragma B-02 que proporciona un caudal constante regulado mediante una válvula de aguja RG-02 y registrado en un medidor de caudal instantáneo FI-02 a una presión de 3 bar registrada mediante dos manómetros de esfera PI-01/02 con rango 0-6 bar situados a la entrada y salida de la columna.

El sistema consta de las válvulas de aislamiento, regulación, aireación y toma muestras necesarias para el funcionamiento del proceso de adsorción en sus distintas fases.

El caudal de desorción se establece en función del volumen de adsorbente, velocidad lineal y tiempo de contacto. El sentido del flujo es descendente y la recogida del desorbente tratado se realiza en el tanque TK-04 de 50 litros de capacidad construido en polipropileno

Esta etapa se lleva a cabo cuando el polímero de ciclodextrina está saturado (cuando, en funcionamiento, la concentración de contaminantes en el agua de entrada es igual al nivel de salida). Para la desorción del polímero de ciclodextrinas, se utilizarán soluciones tampón acético/acetato, soluciones salinas de NaCl o alcoholes tipo CH₃OH. Esta solución se pasará en por las columnas de polímero en modo recirculación o se introducirá en la columna, permitiéndole actuar durante un tiempo determinado.

En esta etapa, la solución de desorción se pasa a una velocidad entre 2 y 15 m/h, durante un tiempo a determinar que oscilará entre 5-20 minutos aproximadamente.

El proceso de desorción se puede realizar utilizando distintos desorbentes:

- Regeneración de soluciones tampón: Las necesidades regenerantes estimadas son de unos 50 g. de disolución por litro de ciclodextrina.
- Regeneración de soluciones salinas NaCl: Las necesidades regenerantes estimadas son de unos 6/l g. de disolución.
- Regeneración con CH₃OH: Las necesidades estimadas de desorbente son de unos 50 g. de disolución por litro de ciclodextrina.

El posicionamiento de válvulas necesario para los ensayos se describe en la tabla siguiente acompañada del diagrama de flujo del proceso (**Tabla 4.4**).

Tabla IV.4 Posicionamiento válvulas durante el proceso de desorción.

DESORCIÓN		
TAG	Abierta	Cerrada
HV01	X	
HV02	X	
HV03		X
DV01		X
DV02		X
DV03		X
SV01		X
SV02		X
P01	X	
RG-02	X	

4.10. PROTOTIPO EDAR.

A la hora de seleccionar una EDAR de trabajo se hará un estudio prospectivo en diferentes EDARs para seleccionar aquella que mejor se ajuste a la finalidad del estudio.

4.10.1. Criterios de selección de la EDAR de trabajo: ubicación y evaluación

Antes de la construcción e instalación del prototipo semiindustrial destinado a la eliminación de contaminantes emergentes (CEs), fue necesario llevar a cabo un proceso sistemático de selección de la estación depuradora más adecuada. Para ello, se establecieron una serie de criterios técnicos, operativos y analíticos que permitieran asegurar tanto la representatividad de los ensayos como la viabilidad del pilotaje en condiciones reales de explotación.

En primer lugar, se definieron criterios relacionados directamente con las características del agua residual tratada. Se priorizaron aquellas EDAR que presentaran: i) una presencia elevada y diversa de contaminantes emergentes de origen urbano y agrícola; ii) concentraciones de CEs suficientemente altas como para permitir un estudio robusto de su eliminación; iii) una calidad fisicoquímica del efluente compatible con la operación del prototipo; iv) tratamientos secundarios consolidados y, preferentemente, la existencia de un tratamiento terciario complementario.

Junto a estos criterios de calidad del agua y tipología del tratamiento, también se consideraron aspectos operativos clave para garantizar un pilotaje eficiente. Entre ellos: i) experiencia previa de la instalación en la explotación de plantas piloto; ii) disponibilidad de personal cualificado durante las 24 horas del día, incluyendo operadores, técnicos de mantenimiento y analistas; iii) existencia de talleres y servicios de mantenimiento in situ; iv) disponibilidad de laboratorio propio para análisis rutinarios de control de proceso.

En base a estos criterios, se seleccionó un conjunto de seis EDAR representativas de la Región de Murcia (Mar Menor, La Hoya, La Aljorra, Isla Plana, Aguilas y Cabezo Beaza), con el objetivo de analizar la incidencia real de CEs en una variedad de efluentes tratados procedentes de orígenes urbanos, agrícolas e industriales. Esta selección permitió abarcar diferentes perfiles de contaminación, asegurando así la representatividad del estudio y la elección de la planta más adecuada para la instalación del prototipo.

El proceso metodológico siguió tres etapas consecutivas. En primer lugar, se realizaron visitas técnicas a cada EDAR junto con un estudio retrospectivo de su funcionamiento y características operativas.

Posteriormente, se elaboró una ficha técnica detallada de cada instalación, incluyendo: datos generales, descripción de las corrientes de entrada y salida, parámetros fisicoquímicos característicos y un diagrama de flujo del tratamiento primario, secundario y terciario.

Finalmente, se procedió a la toma de muestras de agua tratada en cada EDAR para el análisis de CEs, complementándose con análisis fisicoquímicos y de materia orgánica realizados en los laboratorios propios de cada planta.

Para garantizar la representatividad temporal de los datos, el muestreo se llevó a cabo en distintos momentos, permitiendo recoger posibles variaciones estacionales en la composición del efluente.

4.10.2. Ingeniería de diseño e ingeniería de detalle del prototipo a nivel semiindustrial para el tratamiento de aguas

Una vez seleccionada la EDAR de implantación y definida el área disponible para la instalación, se abordó el proceso de ingeniería y diseño del prototipo.

4.10.2.1. Caracterización del efluente

El primer requisito para dimensionar adecuadamente los equipos y establecer las condiciones operativas se centró en caracterizar la calidad del efluente secundario/terciario que alimentaría la planta piloto.

Para ello, se recopilaron los parámetros fisicoquímicos, así como la presencia y concentración habitual de CE's en las aguas tratadas. Esta información resultaba esencial, dado que la composición del efluente condiciona aspectos críticos del diseño: elección de materiales, pérdidas de carga previstas, cinética esperada de adsorción, potenciales interferencias por materia orgánica, y necesidades de prefiltración o acondicionamiento hidráulico.

Los valores característicos del efluente que se utilizará como corriente de alimentación del prototipo se resumen en la **Tabla 4.5**, donde se recogen los principales parámetros analizados según los muestreos realizados en la EDAR seleccionada.

Tabla IV.5 Valores de los parámetros fisicoquímicos CE's del efluente de la EDAR.

Parámetro	Unidad	Valor	CEs	Unidad	Valor
DBO ₅	mg/L	9,36 ± 1,50	Fitosanitarios		
DQO	mg/L	46,43 ± 4,22	Acetamiprid	µg/L	0,57 ± 0,23
Sólidos en suspensión	mg/L	7,37 ± 1,17	Clorpirifos	µg/L	0,48 ± 0,16
pH	na	7,38 ± 0,09	Dodina	µg/L	0,29 ± 0,11
Conductividad eléctrica	µS/cm	2.093 ± 37,64	Carbendazima	µg/L	0,31 ± 0,15
N como NH ₄	mg/L	14,35 ± 2,31	Penconazol	µg/L	0,32 ± 0,09
N como NO ₃	mg/L	8,79 ± 1,84	Metomilo	µg/L	<LOD
N Total	mg/L	26,5 ± 3,16	Fármacos		
P Total	mg/L	1,56 ± 0,41	Atenolol	µg/L	0,73 ± 0,17
			Carbamacepina	µg/L	0,23 ± 0,12
			Ciprofloxacino	µg/L	0,28 ± 0,12
			Diclofenaco	µg/L	0,75 ± 0,37
			Ketoprofeno	µg/L	2,30 ± 0,48
			Norfloxacina	µg/L	0,51 ± 0,36
			Paracetamol	µg/L	0,44 ± 0,16
			Sulfametoxazol	µ/L	0,73 ± 0,32
			Trimetoprim	µg/L	0,18 ± 0,09

DBO₅: Demanda bioquímica de oxígeno en 5 días; DQO: demanda química de oxígeno

Los parámetros fisicoquímicos obtenidos (**Tabla 4.5**) muestran un agua residual con baja carga orgánica ($\text{DBO}_5 \approx 9 \text{ mg/L}$; $\text{DQO} \approx 46 \text{ mg/L}$) y una reducida concentración de sólidos en suspensión ($\approx 7 \text{ mg/L}$), condiciones que favorecen la operación del sistema al minimizar los fenómenos de colmatación. El pH es ligeramente neutro ($\approx 7,4$) y la conductividad en torno a $2.100 \text{ }\mu\text{S/cm}$ indican un agua estable y representativa de efluentes urbanos de zonas agrícolas, mientras que los niveles de nitrógeno y fósforo ($\text{N total} \approx 26 \text{ mg/L}$; $\text{P total} \approx 1,5 \text{ mg/L}$) permiten anticipar posibles interferencias competitivas en los procesos de adsorción.

En cuanto a los CEs, las concentraciones detectadas se sitúan mayoritariamente en el rango de ng/L a pocos $\mu\text{g/L}$, destacando la presencia sistemática de varios fitosanitarios (acetamiprid, clorpirifos, dodina, carbendazima, penconazol) y un conjunto amplio de fármacos como atenolol, diclofenaco, ketoprofeno, ciprofloxacino, norfloxacina o sulfametoxazol. La presencia recurrente de estas sustancias, algunas de ellas especialmente persistentes (por ejemplo, carbamazepina o diclofenaco), permitirá evaluar la eficiencia del polímero $\beta\text{-CDs-EPI}$ en condiciones reales.

El conocimiento detallado de estos parámetros del efluente sirvió para permitió definir las condiciones de operación, estimar la cinética de adsorción esperada, anticipar posibles competencias por el adsorbente y, en última instancia, ajustar los elementos clave del prototipo (caudal, tiempos de contacto, etapas de filtración previa y estrategias de regeneración), en base a los determinados previamente en el prototipo de laboratorio.

4.10.2.2. *Diseño y construcción del prototipo semiindustrial.*

Una vez definidos los requisitos de calidad del efluente y validadas las condiciones de operación mediante el piloto de laboratorio, se procedió al diseño del prototipo semiindustrial destinado a operar en flujo continuo en la EDAR seleccionada. Los resultados obtenidos en las pruebas preliminares en columna proporcionaron los parámetros de partida necesarios para dimensionar el sistema, estableciendo los caudales operativos, los tiempos de contacto y las condiciones hidráulicas que garantizarían la estabilidad del proceso y la adecuada protección del material adsorbente.

Además de estas consideraciones técnicas, el diseño del prototipo estuvo condicionado por los requisitos de instalación dentro de la EDAR. Con el fin de

asegurar su protección frente a condiciones ambientales y facilitar las operaciones de mantenimiento, se determinó que el equipo debía instalarse en el interior de un contenedor marítimo de 20 pies *High Cube*, con unas dimensiones interiores aproximadas de 6.058 mm de longitud, 2.710 mm de altura (2.591 mm en la puerta) y 2.896 mm de anchura. Estas dimensiones impusieron un límite geométrico determinante para la selección de los reactores de adsorción, estableciendo un diámetro máximo operativo de aproximadamente 700 mm para las columnas de tratamiento.

Con estas premisas, la selección de equipos se realizó priorizando la estabilidad hidráulica, la eficacia del proceso de adsorción, la protección frente a colmatación y la posibilidad de operar con ciclos alternados de adsorción y regeneración, garantizando así el funcionamiento continuo de la planta piloto. Una vez validada la selección de los equipos que componen el sistema, se desarrollaron los planos de fabricación para iniciar la construcción del prototipo semiindustrial de forma escalonada (**Figura 4.10**). En la **Figura 4.11** se representa la configuración en 3D del prototipo a construir.

En primer lugar, y atendiendo a los parámetros de diseño, se comenzó con el montaje de la unidad de **pretratamiento**.

Recepción del efluente y sistema de alimentación. El efluente tratado de la EDAR se conduce al tanque de alimentación TK-01, mediante una línea hidráulica que toma agua desde la zona de homogeneización situada a la salida del decantador secundario. El tanque está equipado con conexiones específicas para llenado, sensores de nivel, alimentación al sistema, y un rebosadero que garantiza la estabilidad hidráulica del proceso. TK-01 dispone de dos niveles de control: un nivel mínimo, destinado a la protección de la bomba de alimentación P-01, y un nivel máximo que actúa como alarma de sobrellenado.

Como medida de seguridad operativa, la bomba P-01 cuenta con un enclavamiento automático, de modo que se detiene de manera ordenada cuando el sensor de nivel mínimo LS-01 identifica ausencia de agua en el tanque. Este sistema evita el funcionamiento en seco y protege la integridad de la bomba.

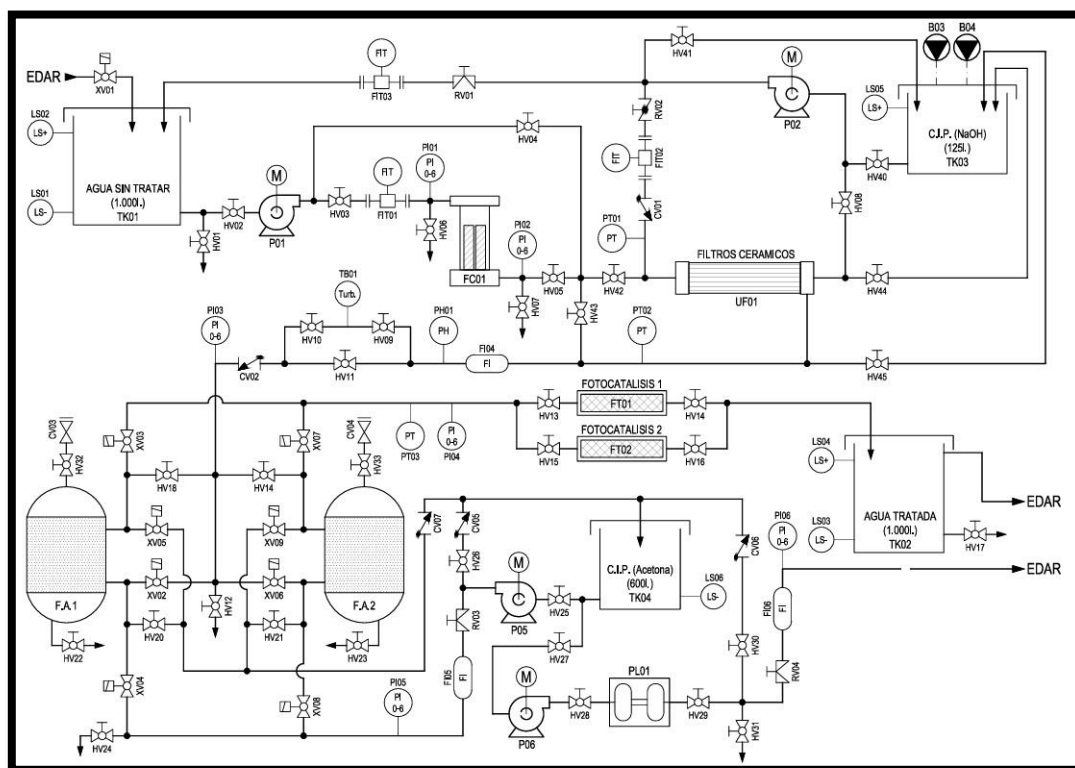


Figura IV.10 Diagrama de flujo de la planta piloto semiindustrial a construir.

Pretratamiento del efluente. El prototipo integra un sistema de pretratamiento físico diseñado para evitar la colmatación del lecho adsorbente y garantizar que el efluente que alimenta las columnas posea una calidad hidráulica y fisicoquímica adecuada. Este pretratamiento consta de dos etapas principales: microfiltración mediante cartuchos y ultrafiltración con membranas cerámicas en régimen de flujo cruzado.

Unidad de Microfiltración. El efluente es impulsado desde TK-01 por la bomba P-01 hasta el filtro de cartucho FC-01, trabajando a una presión aproximada de 2,5 bar y un caudal de 3 m³/h. Los cartuchos de polipropileno extruido

proporcionan un grado de filtración de 5 μm , constituyendo la primera barrera frente a sólidos en suspensión y partículas de mayor tamaño.

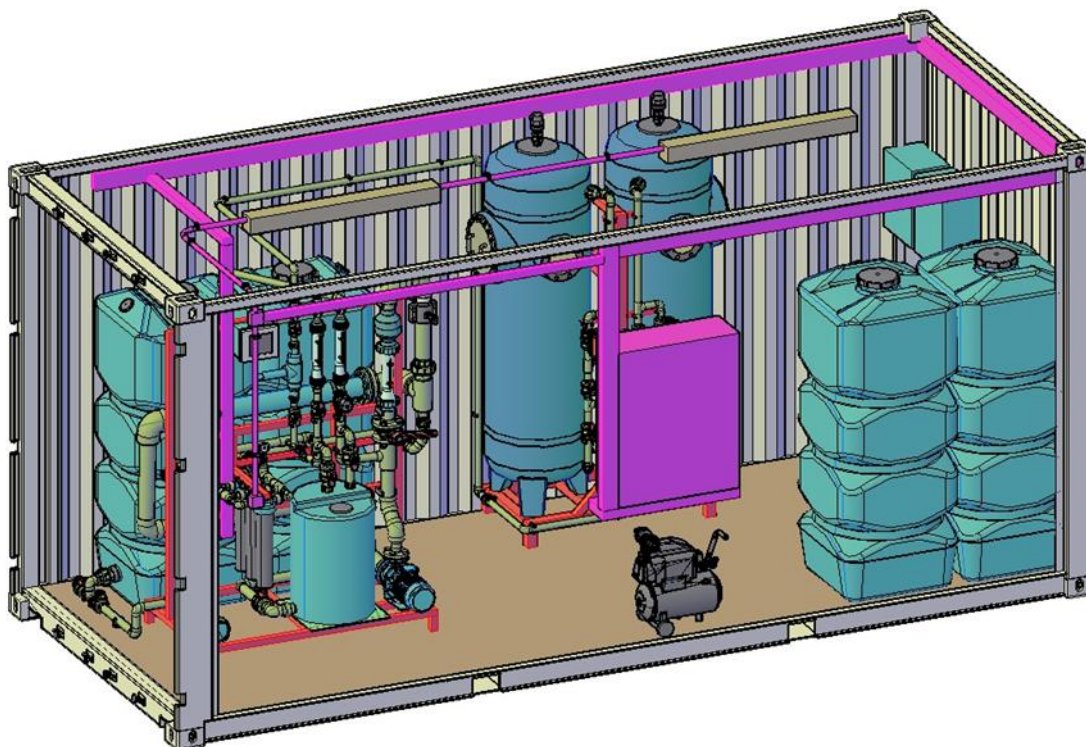


Figura IV.11 Representación en 3D del prototipo semiindustrial.

El grado de ensuciamiento de los cartuchos se evalúa mediante la diferencia de presión entre los manómetros PI-01 (entrada) y PI-02 (salida). Cuando la pérdida de carga supera 1 kg/cm^2 , se procede a la sustitución de los cartuchos. Para facilitar estas operaciones sin detener el sistema, la línea incorpora una válvula de bypass. Tras la microfiltración, se dispone de una válvula de toma de muestras, desde la cual se recogen alícuotas para la caracterización fisicoquímica y la determinación de CEs de entrada.

Sistema de Ultrafiltración cerámica en flujo cruzado. Una vez completada la microfiltración, el efluente se dirige al módulo de Ultrafiltración UF-01, constituido por membranas cerámicas que operan bajo régimen de flujo cruzado, tal como se muestra en la **Figura 4.12**. Este modo de operación reduce significativamente el

ensuciamiento de la superficie activa gracias a las altas velocidades tangenciales generadas en el canal de alimentación.

Para mantener este régimen, una parte del caudal se recircula hacia TK-01 mediante la bomba P-02, equipada con un variador de frecuencia que permite ajustar con precisión el caudal de recirculación. La bomba impulsa aproximadamente 30 m³/h, logrando una velocidad de flujo cercana a 5 m/s, lo que asegura un comportamiento turbulento en el canal del módulo y optimiza la autolimpieza hidrodinámica de las membranas.

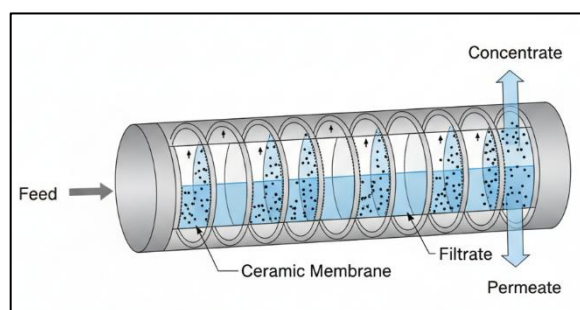


Figura IV.12. Flujo cruzado en membranas cerámicas.

El caudal de recirculación se monitoriza mediante el caudalímetro electromagnético FIT-03, mientras que la presión de entrada y salida del módulo se controla mediante los manómetros PI-02 y PI-03, así como mediante los transmisores digitales PT-01 y PT-02, que permiten la visualización y registro continuo de estos valores.

El sistema incorpora una alarma automática basada en la pérdida de carga entre entrada y salida. Cuando la diferencia de presión supera 1 kg/cm², se activa la secuencia de limpieza de membranas, requisito indispensable para mantener la eficiencia del módulo y evitar la degradación prematura de la cerámica.

El diseño en flujo cruzado proporciona una elevada eficiencia en la mitigación del ensuciamiento, especialmente frente a sólidos de gran tamaño, gracias a las turbulencias generadas en el canal de alimentación (**Figura 4.13**).

Sin embargo, este tipo de operación conlleva ciertos compromisos operativos, como el uso de una bomba de mayor capacidad, mayores requisitos de tubería y un incremento apreciable en el consumo energético debido a las pérdidas de presión asociadas.

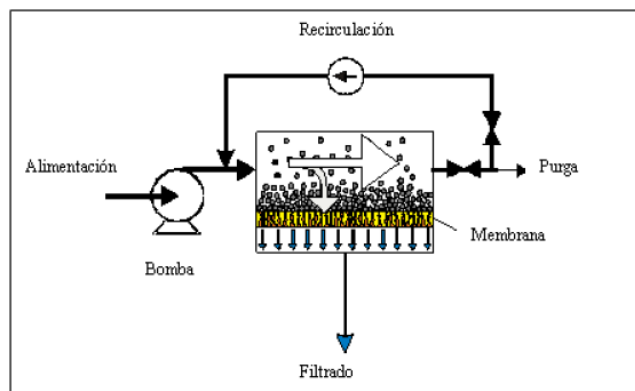


Figura IV.13 Diagrama de flujo cruzado en membranas

En la **Figura 4.14** se muestran imágenes de los distintos elementos que forman parte del pretratamiento.



Figura IV.14. Marco/montaje de la unidad de pretratamiento.

Tras este acondicionamiento físico, se monitorizan ciertos parámetros críticos como pH y turbidez, asegurando que el agua alcance las condiciones establecidas para el proceso de adsorción, alargando de este modo la vida útil del adsorbente.

El **diseño del proceso de adsorción** se estableció a partir de los ensayos previos realizados en el piloto de laboratorio y de los requisitos hidráulicos definidos para la instalación semiindustrial (**Tabla 4.6**). El volumen operativo de material adsorbente fue fijado entre 200 y 300 L de polímero de ciclodextrinas β -CDs-EPI, alojado en columnas dimensionadas para trabajar en régimen de lecho fluidizado, condición que permite maximizar la superficie de contacto y minimizar fenómenos de canalización o compactación.

Para garantizar la expansión adecuada del lecho, se definió una expansión del 100%, lo que implica duplicar la altura inicial del material una vez iniciado el flujo ascendente. De este modo, la altura útil del lecho durante la operación se situó entre 500 y 800 mm, dependiendo del volumen de polímero cargado y del caudal aplicado.

Tabla IV.6 *Parámetros de diseño para el prototipo semiindustrial.*

Parámetros de diseño		
Caudal	3	m ³ /h
Velocidad	9,56	m/h
Volumen de CD	200	l
BV	15	
Densidad	1,06	g/cm ³
Ø ext.	640	mm
A=$\pi \cdot r^2$	0,3137	m ²
Vol. de CD	0,2000	m ³
Área	0,3137	m ²
Altura del lecho	0,638	m
% expansión	100%	%
Altura min	1,28	m
t de contacto	4,00	min

La selección del caudal de operación se seleccionó atendiendo a los criterios de velocidad superficial y tiempo de contacto obtenidos en el análisis preliminar. Se fijó un caudal de 3 m³/h, que permite trabajar con una velocidad ascensional de 10 m/h, valor adecuado para mantener el lecho en régimen fluidizado sin provocar arrastre de partículas. Este caudal asegura además que el tiempo de contacto entre el efluente y el adsorbente se encuentre en el rango óptimo de 1 a 5 minutos, determinado previamente como el intervalo operativo más eficiente para la eliminación de contaminantes emergentes.

El sistema está diseñado para funcionar en modo de operación alternativo, donde una columna permanece en fase de adsorción mientras la otra se encuentra en desorción o reposo, permitiendo así un funcionamiento continuo del prototipo sin interrupciones del caudal tratado.

Para el control del estado del lecho y la detección temprana de fenómenos de ensuciamiento, cada columna está equipada con transmisores de presión ubicados en la entrada (PT-02) y en la salida (PT-03). La diferencia de presión entre ambos puntos permite identificar incrementos en la pérdida de carga asociados a la acumulación de sólidos (o *biofouling*). Cuando esta pérdida supera 1 kg/cm², se activa un protocolo de cambio de columna en operación, iniciando el lavado y reacondicionamiento de la columna obstruida mientras la segunda entra en servicio.

Todos los equipos hidráulicos y auxiliares del sistema de adsorción (válvulas, instrumentación, tuberías, conexiones y sistemas de seguridad) se dimensionaron en función del caudal seleccionado y de las condiciones de operación antes descritas, asegurando una integración coherente con el resto de las líneas del prototipo.

Al trabajar con el sentido de operación de abajo-arriba, lecho fluidizado, el posicionamiento de válvulas es el que se indica en la **Tabla 4.7**.

Tabla IV.7 Posición de las válvulas en las columnas de adsorción FA-01 y FA-02.

ADSORCION FA-01			ADSORCION FA-02	
TAG	Abierta	Cerrada	Abierta	Cerrada
XV02	X			X
XV03	X			X
XV04		X		X
XV05		X		X
XV06		X	X	
XV07		X	X	
XV08		X		X
XV09		X		X

El **diseño del sistema de desorción** se estableció a partir de los resultados obtenidos en los ensayos de laboratorio, en los que se determinaron los tiempos de contacto óptimos, las cantidades de tampón necesarias y la eficacia mínima exigida para garantizar la regeneración del polímero adsorbente. El prototipo semiindustrial se ha dimensionado para operar con un caudal de 3 m³/h y con masas de adsorbente comprendidas entre 50 y 75 kg, dependiendo del tiempo de contacto seleccionado durante la fase de adsorción.

Parámetros básicos de regeneración. Los ensayos previos permitieron establecer que la desorción requiere el uso de una disolución de tampón acetato a 220 mM, con una relación de consumo aproximada de 1 litro de tampón por kilogramo de ciclodextrinas. Asimismo, se determinó que el tiempo de contacto necesario para lograr una regeneración eficaz es de aproximadamente 10 minutos, alcanzándose en estas condiciones eficiencias mínimas de desorción del 70 %, suficientes para mantener la capacidad operativa de los lechos en ciclos sucesivos.

En función de la cantidad de adsorbente cargado en cada columna, se establecieron las necesidades de desorbente y los caudales correspondientes:

- Para 50 kg de polímero, se requieren 50 L de tampón, y un caudal de desorción de 1000 L/h.
- Para 75 kg de polímero, se requieren 75 L de tampón, y un caudal de desorción de 1500 L/h.

Estos valores se ajustan para asegurar el tiempo de contacto objetivo de 10 minutos durante el paso del tampón a través del lecho.

Dimensionamiento hidráulico de la desorción. Cada columna de adsorción está construida con plástico reforzado con fibra de vidrio (PRFV), y un diámetro interior

de Ø 640 mm, equivalente a una superficie de 0,31 m², una altura total de 2.350 mm y una altura cilíndrica útil de 1.900 mm, lo que proporciona un volumen disponible de aproximadamente 590 L. A partir de este volumen y del desplazamiento interno producido por el lecho y el sistema de tuberías, se calculó que el volumen útil total para el sistema de desorción debía situarse alrededor de 400–450 L.

Con este propósito, el sistema se dotó de los siguientes elementos: Depósito de desorción TK-02: 500 L; Bomba de desorción P-05: 2 m³/h; Caudalímetro FI-05: rango 0,3–3 m³/h; Medidores de presión, instrumentación y sistema de válvulas específico; Volumen combinado de desorbente + volumen de desplazamiento del filtro: 450 L. Este conjunto asegura la estabilidad hidráulica requerida, así como la capacidad de operar dentro del rango de caudales predefinido.

Operación del proceso de desorción. Cuando el polímero alojado en la columna activa alcanza su punto de saturación, el sistema conmuta automáticamente al modo de desorción. En esta fase, se procede de la siguiente manera: i) se prepara la disolución tampón acetato y se introduce en el tanque TK-02; ii) se selecciona la configuración de válvulas correspondiente a la desorción, habilitando las líneas de aspiración e impulsión de la bomba P05; iii) se acciona la bomba P05, regulando el caudal mediante la válvula RV-03 y verificándolo mediante el caudalímetro FI-05, de modo que el tampón atravesase el lecho con el tiempo de contacto requerido (≈10 minutos).

La disolución de desorción, ahora cargada de contaminantes emergentes liberados del polímero, se conduce al tanque TK-04, donde será almacenada para su posterior tratamiento mediante fotólisis por pulsos de luz.

Este procedimiento garantiza la completa regeneración del polímero, permitiendo su retorno inmediato a la fase de adsorción en ciclos sucesivos y asegurando así la operación continua del sistema. El posicionamiento de válvulas se muestra en la (Tabla 4.8)

Tabla IV.8 Posición de las válvulas en las columnas FA-01 y FA-02 en el proceso de desorción.

DESORCION FA-01			DESORCION FA-02	
TAG	Abierta	Cerrada	Abierta	Cerrada
XV02		X		X
XV03		X		X
XV04	X			X
XV05	X			X
XV06		X		X
XV07		X		X
XV08		X	X	
XV09		X	X	

En base a los parámetros de diseño, se procedió a iniciar el montaje de la unidad de adsorción.

Se plantea un sistema de adsorción en columnas paralelas: El prototipo integra dos reactores de adsorción fabricados en plástico reforzado con fibra de vidrio (PRFV), (**Figura 4.15**), cada uno con un diámetro interior de 640 mm, altura total de 2.000 mm y altura cilíndrica útil de 1.500 mm. Estos reactores funcionan de forma alternada: i) columna activa: dedicada al proceso de adsorción y; ii) columna en regeneración/desorción o reposo: preparada para sustituir a la activa al alcanzar el tiempo de saturación del lecho adsorbente.

Este diseño en paralelo permite mantener un régimen estrictamente continuo, evitando interrupciones en el tratamiento del efluente y asegurando una operación estable a caudales de hasta 3.000 L/h.



Figura IV.15 Marco/montaje de la unidad de adsorción.

Tras ello se procedió al **montaje de la línea de fotocátalisis**. Después de pasar el efluente por la columna de adsorción, que contiene el polímero de CDs, puede someterse de forma opcional a un tratamiento final mediante fotocátalisis, para eliminar aquellos compuestos orgánicos traza que no hayan sido retenidos por el adsorbente. Este tratamiento terciario garantiza un efluente final con la máxima depuración posible antes de su almacenamiento o distribución. Para ello, el prototipo dispone de un equipo específicamente diseñado para generar especies reactivas de oxígeno, principalmente radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), capaces de oxidar contaminantes y reducir su persistencia en el efluente tratado.

El reactor fotocatalítico está equipado con una lámpara de 105 W de potencia, dimensionada para proporcionar una irradiancia adecuada para la activación del catalizador y favorecer la generación de los radicales oxidantes. La integración hidráulica del dispositivo permite su operación en línea tras la salida de las columnas de adsorción, manteniendo la continuidad del proceso sin necesidad de almacenamiento intermedio.

El paso del efluente a través del sistema de fotocátalisis se controla mediante las válvulas manuales V13 y V14. Durante la operación en modo fotocatalítico, ambas válvulas deben permanecer abiertas, permitiendo el desvío del caudal hacia el reactor. En caso contrario, el flujo puede ser conducido directamente hacia el depósito de agua tratada, ya que la fotocátalisis es un proceso complementario y no obligatorio dentro del esquema de tratamiento del piloto.

Este diseño permite evaluar de forma comparativa el rendimiento del sistema de adsorción por CDs frente al tratamiento combinado adsorción–oxidación avanzada, así como estudiar la posible contribución del reactor fotocatalítico en la eliminación final de contaminantes emergentes no retenidos.

Con estas consideraciones, se procedió a montar de la unidad de fotocátalisis: Situada a la salida de la columna de adsorción en funcionamiento (**Figura 4.16**).



Figura IV.16 Marco/montaje de la unidad de fotocátalisis.

El producto de la planta piloto se almacena en tanque TK-02 de agua producto y operación auxiliar (**Figura 4.17**). El agua tratada se hace llegar a un tanque de agua producto, cuya función es doble: i) actuar como almacenamiento intermedio; ii) proporcionar el caudal necesario para las etapas de desorción, retrolavado y esponjado del polímero. En la tubería de llegada al depósito se encuentra una válvula toma muestra para la recogida del efluente ya depurado.



Figura IV.17 *Tanque de agua producto.*

El tanque se mantiene lleno mediante un sistema de rebosadero, que evacúa el exceso de agua hacia la línea de salida de la EDAR (balsa de salida del tratamiento secundario), asegurando un flujo continuo y evitando estancamientos.

Una vez alcanzado el tiempo operativo estimado de saturación del lecho, se activa el **proceso de regeneración a través de la desorción del adsorbente**. Para ello, una bomba toma agua del tanque de agua producto. Esta corriente atraviesa un sistema Venturi, que aspira y dosifica la disolución tampón de desorción en la proporción requerida. La mezcla resultante se introduce por la parte superior de la columna, penetrando a contracorriente a través del lecho de material adsorbente. El efluente resultante de la desorción, rico en contaminantes, se dirige a un tanque de rechazo para su tratamiento posterior utilizando luz pulsada.

El efluente de limpieza del polímero acumulada en el tanque de rechazo del polímero se somete también a un proceso avanzado de oxidación mediante un **sistema de pulsos de luz (Figura 4.18)**, diseñado para degradar los contaminantes liberados durante la desorción.

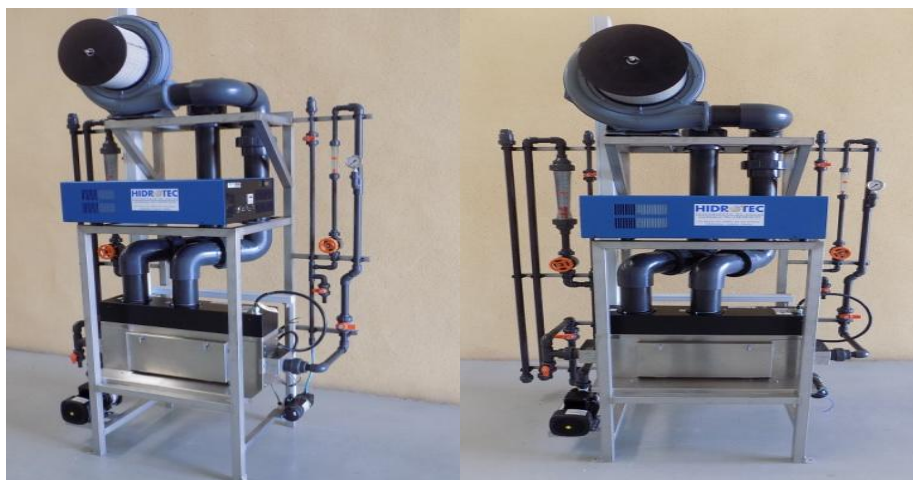


Figura IV.18 Marco/conjunto de pulsos de luz.

La operación del fotoreactor de pulsos de luz se dimensiona de manera que su tiempo de tratamiento sea ligeramente inferior al tiempo útil de saturación del lecho adsorbente, permitiendo así coordinar ambos ciclos y optimizar la operación global del prototipo.

4.10.3. Análisis y detección de CEs en aguas de depuradora

La determinación de las concentraciones de CEs en las aguas obtenidas en los diferentes puntos de muestreo seleccionados en la EDAR se realizó mediante análisis directo de las muestras utilizando un sistema X500R QTOF (Sciex, Redwood City, EE.UU), equipado con una fuente de iones TurboV, y operado en ionización por electrospray (ESI) en modo positivo controlado por SCIEX OS software. La separación por UHPLC se llevó a cabo utilizando una columna con extremo cerrado Purospher STAR RP-18 de 100 mmx 2 mm (tamaño de partícula de 2 μ m) a 40 °C (Merck, Alemania). El volumen de inyección fue de 10 μ L.

En modo de iones positivo, se utilizó un gradiente de fase inversa estándar con una fase acuosa con ácido fórmico al 0,1 % y acetato de amonio y acetonitrilo 5 mM, con un caudal de 0,4 mL/min. La concentración inicial del 5% se mantuvo 0,5 min, después el disolvente orgánico aumentó del 5 al 98% en 15,5 min. La concentración de disolvente orgánico se mantuvo 3 min antes de volver a las condiciones iniciales en 6 s. Estas condiciones se mantuvieron 5 min para permitir

el reequilibrio de la columna antes de la siguiente inyección. El tiempo de análisis cromatográfico fue de 25 min.

En el modo negativo, las fases móviles fueron agua con acetato de amino 5 mM y acetonitrilo, el caudal fue de 0,4 mL/min. La concentración inicial de acetonitrilo (5%) se mantuvo 0,5 min antes del aumento del disolvente orgánico de 5 al 73% en 11,5 min, y al 100% en los siguientes 0,5 min. Las condiciones orgánicas puras se mantuvieron 40 s antes de volver a las condiciones iniciales, que se mantuvieron 1,8 min para que la columna se reequilibrase antes de la siguiente inyección. El tiempo de análisis cromatográfico fue de 15 min.

Los datos se recopilaron en múltiples reacciones. El rango de masas de MS fue de 100-800 m/z y el MS/MS adquirió un rango de masas de m/Z de 50-700 con un tiempo de acumulación de 25 ms. Se registraron las transiciones del ión precursor a dos de sus iones de fragmento principal para cada compuesto objetivo. Se seleccionó una transición MRM para cada estándar.

V – RESULTADOS Y DISCUSION

V. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1. EVALUACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DEL MATERIAL POLIMÉRICO

En esta sección se presentan y analizan los resultados obtenidos en la evaluación del polímero β -CDs-EPI como material adsorbente para la eliminación de contaminantes emergentes en condiciones de operación por lotes (*in batch*). El estudio se centró en dos fármacos de amplio uso y frecuentemente detectados en aguas residuales, furosemida e hidroclorotiazida, seleccionados como modelos representativos para determinar la capacidad adsorbente del polímero y establecer los parámetros fundamentales necesarios para su futura aplicación en sistemas de tratamiento en flujo continuo. A partir de los ensayos experimentales, se ajustaron los datos a distintos modelos cinéticos e isotérmicos con el fin de interpretar los fenómenos de adsorción y desorción implicados en el proceso, y las propiedades fisicoquímicas del material adsorbente. Los valores obtenidos constituyeron la base para la definición de los parámetros operativos del diseño “teórico” del prototipo en flujo continuo, incluyendo el rango de trabajo, la estimación del volumen de adsorbente requerido, la secuencia operativa del proceso (adsorción, regeneración y enjuague) y la elaboración preliminar del diagrama de flujo asociado. En conjunto, estos resultados permitieron evaluar la viabilidad del polímero β -CDs-EPI como alternativa eficaz para la eliminación de CE's en aplicaciones reales de tratamiento de aguas.

5.1.1. Efecto del tiempo de contacto

La posibilidad de escalar el sistema de adsorción depende, en primera instancia, de demostrar que el material polimérico presenta una adsorción rápida y eficaz. Si el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción entre el adsorbente β -CDs-EPI y las aguas residuales es excesivamente largo, se compromete la viabilidad operativa del flujo, lo que limita las posibles aplicaciones en situaciones reales. Tras una evaluación exhaustiva de estos factores, tal y como describió anteriormente nuestro grupo de investigación que trabaja con el mismo polímero (Pellicer y col., 2019; Ricci y col., 2022), los resultados experimentales

revelaron que el uso de 1 g de polímero a un pH de 7,0 en un volumen de reacción de 50 ml a temperatura ambiente, con una velocidad de agitación de 500 rpm, ofrecía las condiciones más favorables para llevar a cabo los ensayos posteriores.

Las **Figuras 5.1 y 5.2** muestran los datos de adsorción del polímero β -CDs-EPI frente a diferentes concentraciones de los CE's estudiados (entre 5 y 20 mg/L), en función del tiempo de contacto.

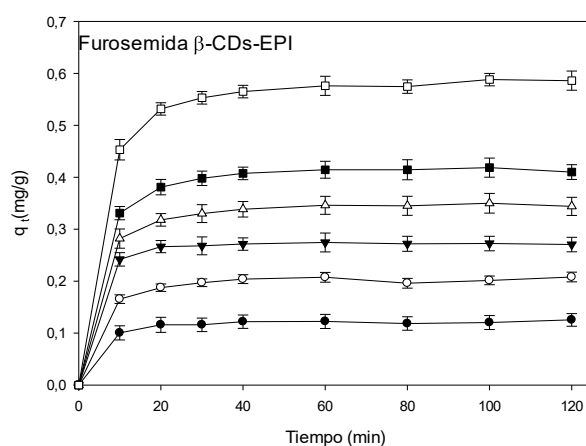


Figura V.1 Efecto de tiempo de contacto sobre la capacidad de adsorción del polímero β -CDs-EPI a diferentes concentraciones de furosemida: 5 mg/L (●), 7,5 mg/L (○), 10 mg/L (▲), 12,5 mg/L (△), 15 mg/L (■), 20 mg/L (□).

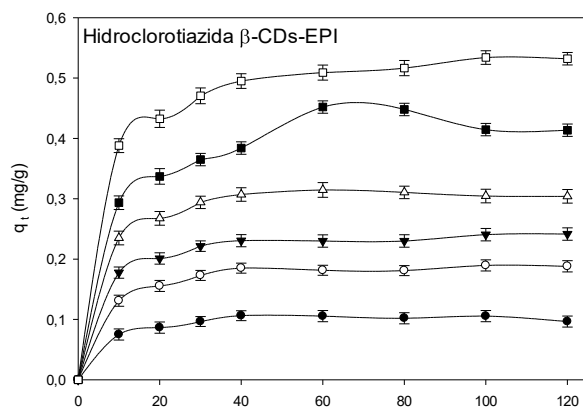


Figura V.2 Efecto de tiempo de contacto sobre la capacidad de adsorción del polímero β -CDs-EPI a diferentes concentraciones de hidroclorotiazida: 5 mg/L (●), 7,5 mg/L (○), 10 mg/L (▲), 12,5 mg/L (△), 15 mg/L (■), 20 mg/L (□).

El análisis de los resultados muestra que, en todas las concentraciones evaluadas, la adsorción del CE por el polímero aumenta hasta alcanzar un valor constante en un tiempo determinado. En ese momento, el polímero se encuentra en equilibrio dinámico entre la cantidad de CE adsorbido y la cantidad de CE desorbido del polímero, siendo el tiempo de equilibrio el intervalo necesario para que se detenga la absorción de contaminantes de la solución por parte del polímero. La cantidad de CE que se adsorbe hasta el tiempo de equilibrio es la capacidad máxima de adsorción del polímero en las condiciones en las que se realizó el ensayo (Pellicer y col., 2019).

Como podemos observar en la **Figura 5.1**, se pueden identificar varias etapas en el proceso de adsorción de la furosemida: en los primeros 10 minutos de contacto se produce una adsorción muy rápida y, entre los 10 y los 20 minutos del proceso de adsorción, se alcanza el equilibrio. Sin embargo, en el caso de la hidroclorotiazida (**Figura 5.2**), el tiempo de equilibrio se alcanzó a los 60 minutos de contacto, excepto en el caso de 5 mg/l, donde la capacidad máxima de adsorción se produjo a los 40 minutos.

Una vez establecido el equilibrio, se observa que existe un equilibrio entre la adsorción y la desorción de los contaminantes ensayados dentro y fuera del polímero. El intervalo necesario para alcanzar este equilibrio se denomina tiempo de equilibrio, y la cantidad de contaminante retenida por el polímero especifica su capacidad máxima de absorción.

5.1.2. Análisis cinético

Para determinar el proceso cinético de adsorción y los mecanismos implicados, los datos experimentales se sometieron a análisis utilizando varios modelos cinéticos: pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y difusión intrapartícula. El coeficiente de determinación obtenido en el ajuste (R^2) fue clave para comprender el mecanismo subyacente al proceso de adsorción.

En el caso de la furosemida (**Tabla 5.1**), los valores R^2 obtenidos para el modelo de pseudo-primer orden se sitúan en un intervalo de 0,987 a 0,834 para los β -CD-EPI. En el caso de la hidroclorotiazida (**Tabla 5.2**), los valores R^2 se sitúan en un intervalo similar (0,991 a 0,805).

Tabla V.1 *Parámetros cinéticos del polímero β -CD-EPI: modelo de pseudo-primer orden (MPPO), modelo de pseudo-segundo orden (MPSO) y modelo de difusión intrapartícula (MDI) para furosemida.*

MPPO		β -CDs-EPI con Furosemida		
Co (mg/L)	qe_{exp}	qe_{cal}	K_1 (min ⁻¹)	R ²
5	0.126	0.057	0.059	0.834
7.5	0.208	0.158	0.095	0.987
10	0.275	0.142	0.106	0.895
12.5	0.350	0.187	0.069	0.936
15	0.419	0.232	0.073	0.946
20	0.588	0.301	0.061	0.896
MPSO		β -CDs-EPI con Furosemide		
Co (mg/L)	qe_{exp}	qe_{cal}	K_2 (g/mg min)	R ²
5	0.126	0.126	3.691	0.998
7.5	0.208	0.208	2.380	0.998
10	0.275	0.273	6.500	0.999
12.5	0.350	0.353	1.432	0.999
15	0.419	0.422	1.300	0.999
20	0.588	0.601	0.622	0.999
MDI		β -CDs-EPI con Furosemide		
Co (mg/L)	qe_{exp}	qe_{cal}	K_i (mg/g min ^{1/2})	R ²
5	0.126	0.102	0.002	0.602
7.5	0.208	0.168	0.004	0.576
10	0.275	0.249	0.003	0.470
12.5	0.350	0.283	0.007	0.701
15	0.419	0.336	0.009	0.639
20	0.588	0.455	0.014	0.715

Tabla V.2 *Parámetros cinéticos del polímero β -CD-EPI: modelo de pseudo-primer orden (MPPO), modelo de pseudo-segundo orden (MPsO) y modelo de difusión intrapartícula (MDI) para hidroclorotiazida.*

MPPO		β -CDs-EPI con hidroclorotiazida		
Co (mg/L)	qe_{exp}	qe_{cal}	K_1 (min ⁻¹)	R ²
5	0.106	0.093	0.080	0.991
7.5	0.190	0.803	0.057	0.805
10	0.242	0.131	0.050	0.834
12.5	0.315	0.264	0.088	0.984
15	0.452	0.328	0.044	0.889
20	0.534	0.318	0.048	0.903
MPsO		β -CDs-EPI con hidroclorotiazida		
Co (mg/L)	qe_{exp}	qe_{cal}	K_2 (g/mg min)	R ²
5	0.106	0.106	7.322	0.992
7.5	0.190	0.190	1.187	0.999
10	0.242	0.242	0.950	0.999
12.5	0.315	0.315	1.593	0.999
15	0.452	0.452	0.513	0.992
20	0.534	0.534	0.350	0.999
MDI		β -CDs-EPI con hidroclorotiazida		
Co (mg/L)	qe_{exp}	qe_{cal}	K_i (mg/g min ^{1/2})	R ²
5	0.106	0.077	0.003	0.471
7.5	0.190	0.129	0.006	0.716
10	0.242	0.171	0.007	0.792
12.5	0.315	0.237	0.008	0.595
15	0.452	0.270	0.017	0.685
20	0.534	0.359	0.018	0.885

Los valores de q_e experimental y q_e calculado fueron diferentes, lo que indica que el proceso de adsorción no se ajusta al modelo de pseudo-primer orden (Figuras 5.3 y 5.4).

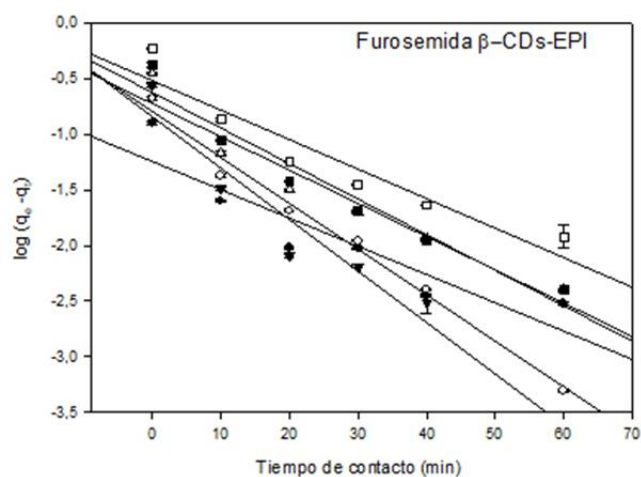


Figura V.3 Modelo de pseudo primer orden para el polímero β -CDs-EPI a diferentes concentraciones de furosemida: 5 mg/L (●), 7,5 mg/L (○), 10 mg/L (▲), 12,5 mg/L (Δ), 15 mg/L (■), 20 mg/L (□).

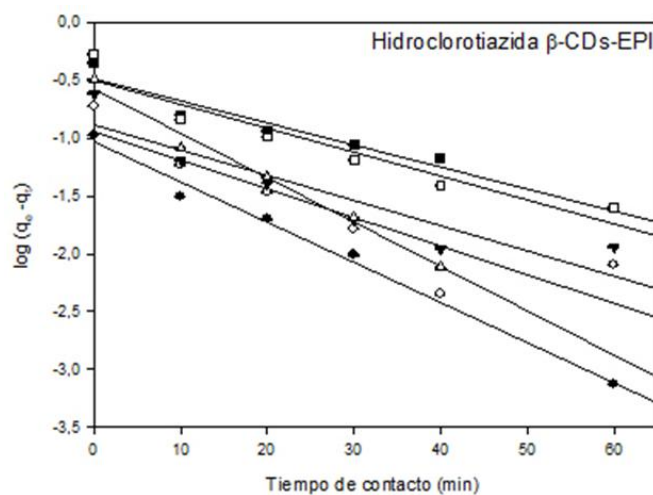


Figura V.4 Modelo de pseudo primer orden para el polímero β -CDs-EPI a diferentes concentraciones de hidroclorotiazida: 5 mg/L (●), 7,5 mg/L (○), 10 mg/L (▲), 12,5 mg/L (Δ), 15 mg/L (■), 20 mg/L (□).

Estos resultados concuerdan con los publicados para otros CEs con polímeros de CD, como en el caso de la ciprofloxacina y diferentes contaminantes orgánicos, en los que el modelo de pseudo primer orden no mostró un ajuste adecuado a los datos experimentales (Morin-Crini y col., 2018; Hemine y col., 2021; Ricci y col., 2021); por lo tanto, se aplicó el modelo de pseudo segundo orden.

Al ajustar los datos experimentales al modelo de pseudo-segundo orden, los investigadores pueden predecir la rapidez con la que se eliminarán los contaminantes de una solución en diferentes condiciones, como concentraciones o temperaturas variables. Esta capacidad predictiva es crucial para optimizar los procesos de adsorción y diseñar sistemas de tratamiento eficientes.

Los resultados de la representación gráfica de t/q_t frente al tiempo de contacto muestran una línea recta para los dos CEs estudiados y el polímero utilizado (Figuras 5.5 y 5.6).

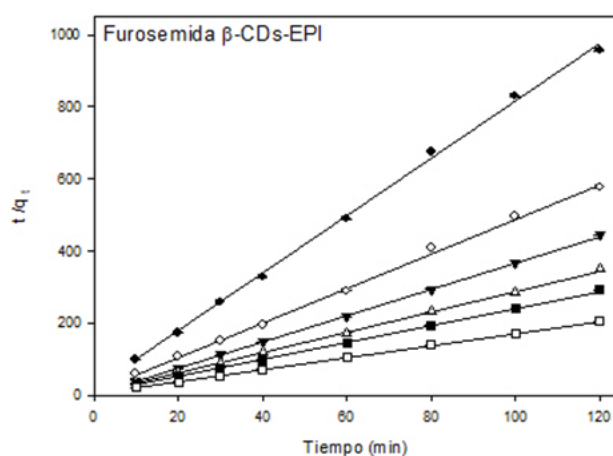


Figura V.5 Modelo de pseudo segundo orden para el polímero β -CDs-EPI a diferentes concentraciones de furosemida: 5 mg/L (●), 7,5 mg/L (○), 10 mg/L (▲), 12,5 mg/L (△), 15 mg/L (■), 20 mg/L (□).

Los valores de ajuste (R^2), todos superiores a 0,99, revelan que los datos experimentales se ajustan perfectamente a este modelo cinético. Además, los valores de q_e experimental y q_e calculado son similares. El ajuste al modelo PSO indica que este modelo asume que la adsorción se produce a través de la quimisorción, lo que implica la formación de enlaces químicos entre el adsorbato y la superficie del adsorbente. Estos resultados concuerdan con los publicados para otros fármacos, como la ciprofloxacina y diferentes colorantes (Ricci y col., 2021).

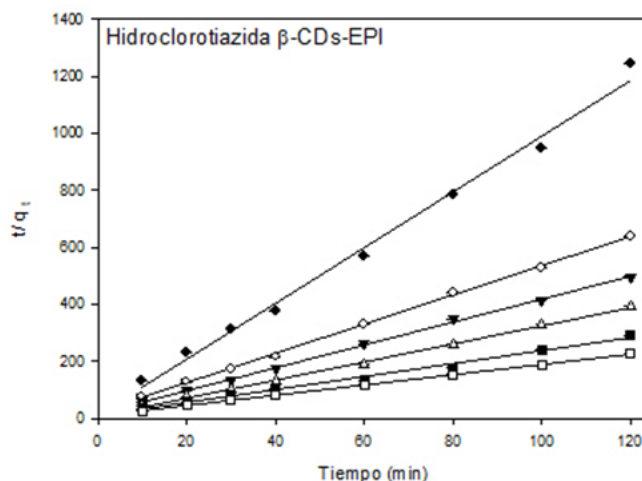


Figura V.6 Modelo de pseudo segundo orden para el polímero β -CDs-EPI a diferentes concentraciones de hidroclorotiazida: 5 mg/L (●), 7,5 mg/L (○), 10 mg/L (▲), 12,5 mg/L (△), 15 mg/L (■), 20 mg/L (□).

El proceso de adsorción implica diferentes etapas, como el transporte de los CEs a la superficie del material adsorbente y la posterior difusión de los CEs en el polímero. Además, se estudió si la difusión intrapartícula es el proceso que determina la velocidad de adsorción. El modelo de difusión intrapartícula ayuda a comprender el mecanismo de transferencia de masa dentro de la estructura porosa del material adsorbente. Describe la etapa limitante de la velocidad asociada con la difusión de las moléculas adsorbidas desde la disolución hacia los poros internos del adsorbente.

A partir de la representación gráfica del modelo (**Figura 5.7**), se pueden distinguir dos zonas para la furosemina, la primera más curvada y la segunda estable, que corresponde a una difusión intrapartícula. Por otro lado, en el caso de

la hidroclorotiazida, se observó un aumento lineal al principio y posteriormente una meseta, en especial en las concentraciones más altas (15 y 20 mg/l).

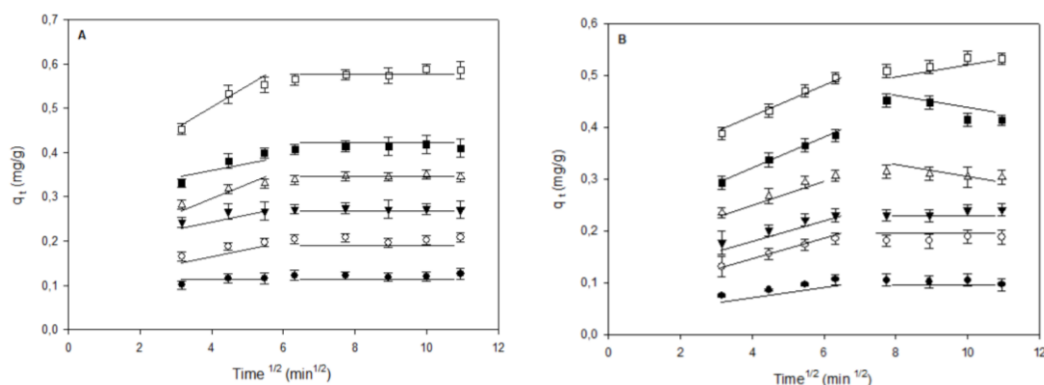


Figura V.7 Representación gráfica del modelo de difusión intrapartícula para el polímero β -CDs-EPI a diferentes concentraciones de (a) furosemda y (b) hidroclorotiazida: 5 mg/L (●), 7,5 mg/L (○), 10 mg/L (▲), 12,5 mg/L (Δ), 15 mg/L (■), 20 mg/L (□).

La fase de meseta indica que la difusión intrapartícula comienza a disminuir porque no hay suficiente contaminante disponible. Como se puede observar en la **Tabla 5.1**, el valor de k_i aumenta con la concentración. Estos resultados revelan que la difusión intrapartícula interviene en los procesos de adsorción, pero que no es el único mecanismo empleado, ya que existen otros mecanismos como la formación de complejos de inclusión, la adsorción en la superficie externa del polímero, el intercambio iónico y la difusión en la red polimérica (Morin-Crini y col., 2018). El polímero EPI- β -CD reticulado presenta naturaleza anfifílica, con cavidades hidrofóbicas e hidrofílicas de naturaleza caótica, lo que da lugar a una distribución aleatoria de formas y tamaños. Este aspecto es crucial para interpretar los resultados obtenidos. Las propiedades hidrofílicas del polímero facilitan la interacción con el agua, mejorando la hidratación a través de la posible formación de puentes de hidrógeno.

Además, la hidrofilia favorece una mejor capacidad de hinchamiento de la red polimérica (*polymer swelling*), lo que aumenta su potencial de difusión. Asimismo, las cavidades hidrofóbicas de las CDs y las estructuras en forma de malla formadas con el agente reticulante, interaccionan con los compuestos hidrofóbicos (Gómez-Morte y col., 2021).

5.1.3. Equilibrio de adsorción

Se estudió la distribución en el equilibrio de los CEs, entre el polímero y la disolución, lo que se llevó a cabo aplicando los modelos de isoterma de Freundlich, Langmuir y Tempkin (Crini y col., 2008). La **Tabla 5.3** muestra los valores paramétricos obtenidos para cada modelo.

Tabla V.3 Coeficientes de la isoterma de adsorción obtenidos para el polímero β -CDs-EPI mediante los modelos de Freundlich, Langmuir y Tempkin.

Isoterma	Parámetro	Furosemida	Hidroclorotiazida
Freundlich	K_F (L/g)	0,044	0,029
	n_F	0,817	0,737
	R^2	0,991	0,905
Langmuir	$q_{\max}$ (mg/g)	1,282	0,844
	K_L	0,050	0,038
	a_L	0,039	0,045
	ΔG	-16.919,810	-16.730,651
	R^2	0,516	0,514
	R_L	0,838-0,564	0,817-0,527
Tempkin	a_T	0,525	0,448
	b_T (kJ/mol)	6,890	6,79
	R^2	0,943	0,872

La isoterma de Freundlich es especialmente útil para describir el comportamiento de adsorción no ideal, en el que la capacidad de adsorción de la superficie varía con la concentración del soluto en la solución. A diferencia de la isoterma de Langmuir, que supone una adsorción monocapa en una superficie homogénea, la isoterma de Freundlich permite la adsorción multicapa en superficies heterogéneas, se obtuvo una representación lineal para los dos

emergentes estudiados (**Figura 5.8**), alcanzando valores constantes de K_F de 0,044 (L/g) para la furosemida y 0,029 (L/g) para hidroclorotiazida.

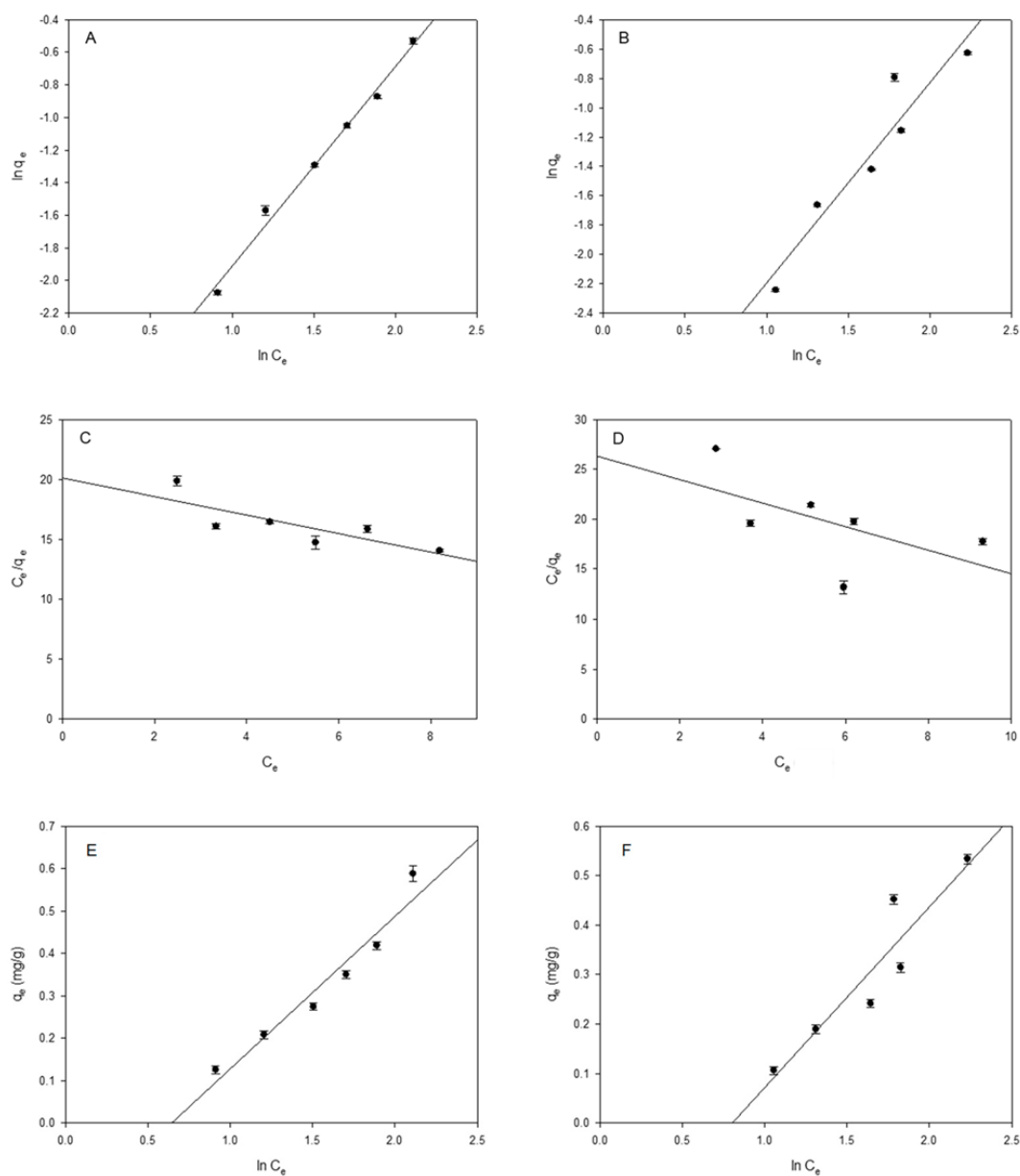


Figura V.8 Análisis isotérmico (A, B) modelo de Freundlich; (C, D) modelo de Langmuir; (E, F) modelo de Tempkin para furosemida (A, C, E) e hidroclorotiazida (B, D, F) mediante polímero β -CDs-EPI, ($N = 3$). Los círculos negros coinciden con las diferentes concentraciones de CEs ensayadas: 5,0 mg/L, 7,5 mg/L, 10 mg/L, 12,5 mg/L, 15 mg/L y 20 mg/L.

El orden de los valores K_F sugiere que la furosemida presenta la adsorción más fuerte y la mayor capacidad en la superficie del polímero β -CDs-EPI, seguida de la hidroclorotiazida.

Además, los coeficientes de determinación (R^2) de 0,991 y 0,905 para la furosemida y la hidroclorotiazida, respectivamente (**Tabla 5.3**), indicaron que la ecuación de Freundlich se ajustaba mejor a los datos de adsorción que los modelos de Langmuir y Temkin.

La magnitud del exponente de Freundlich n_F para la hidroclorotiazida y la furosemida, que osciló entre 0,737 y 0,817, respectivamente, indica que el mecanismo de sorción está controlado por la adsorción, y no por la absorción según el modelo de Freundlich, proporcionando una descripción coherente de los datos experimentales, que involucra tanto procesos de quimisorción como de fisisorción, en concordancia con otros estudios publicados (Ricci y col., 2021; Yadav y col., 2021).

El papel de la isoterma de Freundlich en los procesos de adsorción radica en su capacidad para describir la adsorción en multicapas sobre superficies heterogéneas. Este modelo resulta especialmente útil cuando el proceso de adsorción no se ajusta a una adsorción monocapa directa (como la asumida en la isoterma de Langmuir) y cuando múltiples capas de soluto pueden adsorberse sobre la superficie con energías variables. Asimismo, el valor del exponente refleja la diversidad de energías asociadas a la adsorción de ambos diuréticos sobre la superficie del polímero β -CDs-EPI. Además, el hecho de que $n < 1$ para la furosemida y la hidroclorotiazida indica que, a medida que aumenta la concentración o carga de estos compuestos con actividad farmacológica, la energía de unión entre la superficie adsorbente y ambos compuestos disminuye.

El modelo de Langmuir asume que la adsorción se produce en una superficie homogénea, donde las moléculas adsorbidas forman una monocapa. Esto significa que cada sitio de adsorción en la superficie solo puede ser ocupado por una molécula, y no puede producirse más adsorción una vez que la superficie está completamente cubierta. La isoterma postula que todos los sitios mostraban una cobertura superficial uniforme (Fan y col., 2016). A diferencia de la isoterma de Freundlich, los valores de los coeficientes de determinación (R^2) (ver **Tabla 5.3**) para el modelo de Langmuir fueron más bajos en todos los casos, lo que demuestra que los datos no se ajustan bien a esta isoterma.

El parámetro más importante obtenido con el modelo de Langmuir es la capacidad máxima de adsorción monocapa ($q_{\text{máx}}$), en las condiciones estudiadas, siendo de 1,282 mg/g para la furosemida y de 0,844 mg/g para la hidroclorotiazida, lo que muestra que el orden de saturación de la superficie del polímero β -CDs-EPI con fármaco, por mg de fármaco, fue 1,45 veces más alto para la furosemida. Esta tendencia concuerda bien con los valores de K_F descritos anteriormente por el modelo de Freundlich.

Además, con la isoterma de Langmuir, se analizó si el proceso de adsorción es favorable o no, con el factor de separación (R_L). El proceso de adsorción se considera favorable cuando está entre 0 y 1. En el caso de la furosemida y la hidroclorotiazida, en los estudios de concentración, el proceso de adsorción en el polímero β -CDs-EPI es favorable.

El parámetro de Langmuir K_L aumentó en el orden de 0,038 L/g (hidroclorotiazida) < 0,050 L/g (furosemida). Esta constante está relacionada principalmente con la energía de adsorción y podría proporcionar información sobre la interacción entre el polímero β -CDs-EPI y el CE, así como sobre la fuerza del proceso de unión. Un valor más alto de K_L indica una mayor afinidad de adsorción.

En consecuencia, basándose en el modelo de Langmuir, se espera que la interacción entre el polímero β -CD- EPI y los CEs aumente en el orden hidroclorotiazida < furosemida. Se obtuvo el mismo orden, pero con valores diferentes, 0,448 L/g (hidroclorotiazida) < 0,525 L/g (furosemida), con la constante de Temkin a_T , que también está relacionada con la fuerza de unión.

Por último, se analizaron los datos experimentales de equilibrio ajustando los resultados a la isoterma de Tempkin (**Figura 5.8**). Se supone que la disminución lineal del calor de adsorción de todas las moléculas que se encuentran en la capa externa es consecuencia de las interacciones que se producen entre el polímero y los CEs; en este caso, las energías de unión se distribuyen uniformemente (Hu y col., 2011).

Para el intercambio iónico, las energías de enlace están entre 8 y 16 kJ/mol, y para la fisisorción, cercana a -40 kJ/mol. Los valores de Temkin (b_T) para la furosemida (6,890 kJ/mol) y la hidroclorotiazida (6,79 kJ/mol) sugieren que el calor de adsorción en el polímero β -CDs-EPI aumenta en el orden hidroclorotiazida <

furosemida, así como que en la adsorción intervienen procesos físicos y químicos. Además de la constante de Temkin (b_T), todos los parámetros de los modelos isotérmicos representados en la **Figura 5.8** se refieren a una adsorción más fuerte y una mayor capacidad para el diurético furosemida, en comparación con la hidroclorotiazida, teniendo en cuenta el número de mg de CE.

5.1.4. Parámetros termodinámicos

La espontaneidad de las reacciones químicas está relacionada con el valor de la energía libre de Gibbs (ΔG°). Antes de este cálculo, es necesario determinar el valor de K° según la ecuación (1):

$$K^\circ = K_p \times M_{\text{adsorbato}} \times 55,5 \quad (1)$$

donde K_p es la constante de equilibrio a tiempo t (L/g), $M_{\text{adsorbato}}$ es el peso molecular de la furosemida o la hidroclorotiazida (g/mol), y 55,5 es la concentración molar del agua (mol/L) (Zhou & Zhou, 2014; Murcia-Salvador y col., 2020). Los resultados obtenidos en la ecuación (1) anterior se utilizaron para calcular la espontaneidad del proceso de adsorción siguiendo la ecuación (2).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (2)$$

A temperatura ambiente, la energía libre estándar (ΔG°) del polímero β -CDs-EPI se determinó en 16 919,810 J/mol para la furosemida y en 16 730,651 J/mol para la hidroclorotiazida, por lo que los valores negativos de ΔG° obtenidos a 25 °C demostraron la espontaneidad inherente del proceso de adsorción. También cabe señalar que un ΔG° negativo indica que la reacción directa es termodinámicamente favorable. Sin embargo, no proporciona información sobre la velocidad de la reacción ni sobre si la reacción inversa también es espontánea.

5.1.5. Reutilización del polímero *in batch*

La evaluación de la reutilización del polímero β -CDs-EPI se llevó a cabo empleando ibuprofeno (20 mg/L) como molécula modelo. Los ensayos demostraron que la eficiencia de eliminación disminuye progresivamente a medida que aumenta el número de ciclos de uso sin regeneración del material. En particular, el porcentaje de adsorción observado tras el primer ciclo fue notablemente superior al registrado en ciclos intermedios (por ejemplo, 5 y 8 ciclos) y, especialmente, al décimo ciclo, donde el polímero mostró una capacidad claramente reducida. Este comportamiento era previsible, dado que los sitios activos del adsorbente se van ocupando de forma irreversible a lo largo del proceso, limitando la disponibilidad de cavidades y grupos funcionales capaces de interactuar con la molécula diana (**Figura 5.9**). Por tanto, los resultados confirman que, una vez alcanzado un grado significativo de saturación, el polímero requiere un proceso de regeneración para restaurar su capacidad de adsorción.

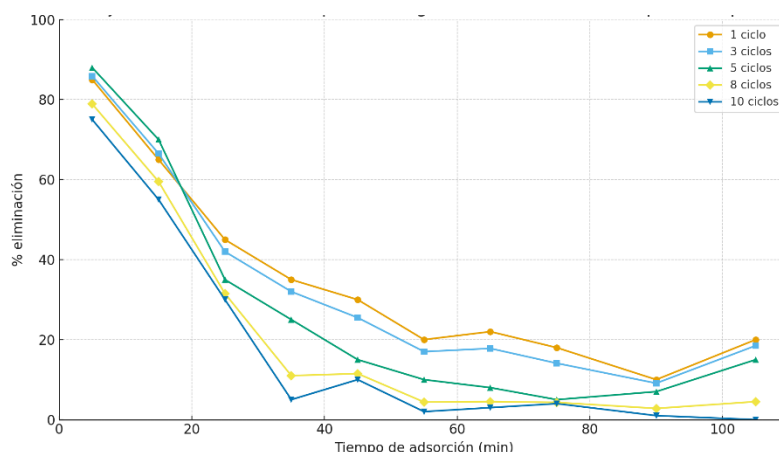


Figura V.9. Evolución del porcentaje de eliminación de ibuprofeno en función del tiempo de adsorción para distintos ciclos de reutilización del polímero β -CDs-EPI.

En relación con la regeneración del polímero, los ensayos realizados (**Figura 5.10**) indican que el polímero puede reutilizarse al menos hasta diez veces sin una pérdida significativa de su capacidad para eliminar ibuprofeno.

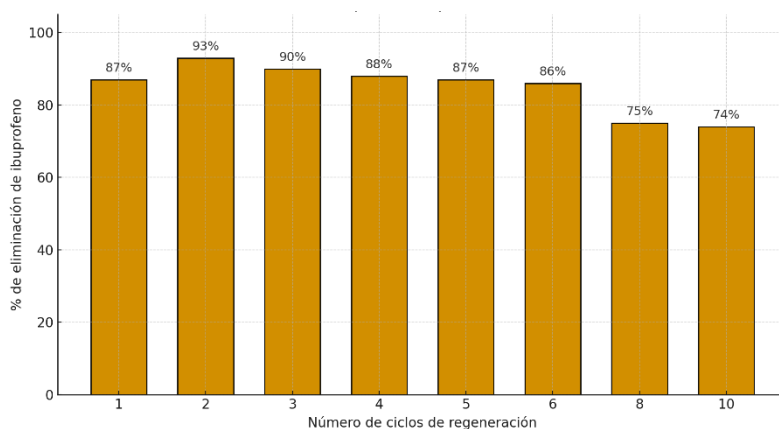


Figura V.10 Porcentaje de eliminación de ibuprofeno tras sucesivos ciclos de regeneración del polímero β -CDs-EPI.

En el primer ciclo de uso, el polímero alcanzó una eliminación aproximada del 87 % del contaminante, mientras que, tras diez ciclos de regeneración consecutivos, el porcentaje de eliminación se mantuvo en torno al 74 %. La tendencia prácticamente lineal observada en la disminución de la eficiencia permite, mediante una extrapolación sencilla, estimar que el polímero podría someterse a unos 23 ciclos de regeneración antes de que la capacidad de adsorción se reduzca por debajo del 50 %.

Aunque el valor exacto de este límite puede depender del contaminante estudiado, la resistencia del polímero a los ciclos de regeneración con tampón acetato y el mantenimiento de una capacidad de adsorción elevada ponen de manifiesto su robustez. Desde el punto de vista operativo y económico, esta característica resulta especialmente ventajosa en aplicaciones a gran escala, ya que prolonga el tiempo de sustitución del adsorbente y contribuye a reducir costes de material, energía y mano de obra asociados al proceso, en consonancia con los principios de la economía circular

5.1.6. Diseño del prototipo de adsorción de flujo continuo

Una vez determinados los datos de adsorción *in batch* del polímero β -CDs-EPI utilizando dos CEs como modelo en agua destilada, y establecido el mecanismo de adsorción mediante la aplicación de modelos cinéticos (pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y difusión intrapartícula) y de equilibrio (Freundlich,

Langmuir e isoterma de Tempkin), en los que intervienen procesos tanto físicos como químicos, se diseñó y construyó un prototipo a escala de laboratorio para validar su comportamiento en escenarios reales de funcionamiento continuo.

Para ello, se siguió un enfoque gradual que comenzó con **(i) las características de la disolución contaminante y el adsorbente** (sintetizado como se describe en la sección 4.2.1 Materiales y Métodos). En nuestro caso, se determinó el rendimiento del adsorbente en ensayos *in batch* de polímero β -CDs-EPI (**Tabla 5.4**), soluciones de trabajo de furosemida e hidroclorotiazida en agua destilada a concentraciones entre 5 y 20 mg/L; **(ii) el establecimiento de procesos básicos de mecanismos de adsorción/desorción**, incluyendo rangos de trabajo y ratios. Como en cualquier proceso de ingeniería, estos dos puntos son clave para obtener una buena ejecución y resultados del proyecto de ingeniería.

Tabla V.4 Valores de los parámetros fisicoquímicos obtenidos para el polímero β -CDs-EPI para la furosemida y la hidroclorotiazida mediante ensayos *in batch*.

Parámetro	Valor
qmáx (furosemida) (mg/g)	1,282
qmáx (hidroclorotiazida) (mg/g)	0,844
Densidad (g/cm ³)	1,06
Hinchamiento	4 ± 1
Tamaño de partícula (μm)	100-300
Estabilidad a pH	2-11
Rango de temperatura (°C)	5-35
Solubilidad en agua	Insoluble

En este sentido, nos enfrentamos a un reto importante, ya que debemos diseñar y construir equipos que funcionen en flujo continuo de manera que nos permitan confirmar los resultados obtenidos en el laboratorio y, además, proporcionar información suficiente para validar el funcionamiento del proceso a escala semiindustrial.

Una vez establecidos estos dos puntos, debemos definir las etapas del proceso de adsorción y desorción, así como los equipos necesarios para su realización. Para ello, como punto de partida, debemos preparar un resumen (**Tabla 5.5**) con los parámetros de diseño teórico recomendados para un sistema de adsorción estándar.

Como resultado de estos parámetros de entrada, el siguiente paso es, **(iii) la definición de las etapas del proceso**, junto con la elaboración de un diagrama de flujo que nos ayude a identificar y comprender cada una de las etapas y equipos involucrados.

Así, para comenzar con el diseño, seleccionamos un volumen de adsorbente aceptable para el trabajo continuo en el rango de 1 a 3 L. Atendiendo a las características y prestaciones del polímero *in batch* (ver **Tabla 5.4**), los pesos calculados para los diferentes escenarios en función de la capacidad de hinchamiento máxima (4 ± 1) son: i) 235 g; ii) 470 g y, iii) 705 g.

Tabla V.5 Valores de los parámetros de diseño recomendados para un sistema de adsorción estándar.

Parámetros de diseño	Valor
Volumen de adsorbente (BV)	1-3
Diámetro de la columna	Por definir
Profundidad del lecho adsorbente (mm)	150-550
Expansión del lecho adsorbente (%)	Hasta 100
Tiempo de contacto efluente (min)	1-7,5
Caudal de carga efluente (BV/h)	8 a 40
Caudal desorbente (BV/h)	2 a 5
Caudal enjuague lento (BV/h)	2 a 5
Caudal enjuague rápido (BV/h)	5 a 40
Tiempo de contacto desorbente (min)	20 a 60
Enjuague lento volumen (BV/h)	2 a 4
Enjuague rápido volumen (BV/h)	2 a 10

A continuación, realizamos los cálculos necesarios para definir la columna necesaria para la puesta en marcha. La selección de la columna es el punto de mayor importancia en el diseño, ya que condiciona su configuración y el diseño del resto de los componentes del prototipo.

Para ello, se utilizaron volúmenes de adsorbente de 1 L, 2 L y 3 L para determinar la altura y el diámetro necesarios de la columna para la configuración del proceso continuo, para cada volumen de llenado de adsorbente, una relación

de caudales de carga de 1:8 y 1:40 (es decir, 1 L de volumen de adsorbente: 8 L/h de caudal; 1 L de volumen de adsorbente: 40 L/h de caudal; 2 L de volumen de adsorbente: 16 L/h de flujo; 2 L de volumen de adsorbente: 80 L/h de flujo; 3 L de volumen de adsorbente: 24 L/h de flujo; 2 L de volumen de adsorbente: 120 L/h de flujo), y tiempos de contacto de 7,5 min para 1:8 y 1,5 min para 1:40. Se seleccionó una columna de Ø 90 mm capaz de alojar los volúmenes de polímero adsorbente β -CDs-EPI, elegida con una profundidad final del lecho adsorbente que no superara los 550 mm ni los 1.200 mm para la altura de la columna de expansión de retrolavado (la altura máxima recomendada).

Se seleccionó cloruro de polivinilo transparente con una presión nominal de 6 bar como material de construcción de la columna. Este material es químicamente compatible con los CEs y las soluciones desorbentes (tampón acetato 220 mM pH 4,0) propuestas para las pruebas piloto, al tiempo que nos permite visualizar el comportamiento del proceso en diferentes etapas de adsorción/desorción.

Las columnas se equiparon con dos boquillas de polipropileno en la parte superior e inferior que retendrán el adsorbente dentro de la columna. El paso de luz se fija en 100 μ m, medido por debajo del tamaño de partícula del adsorbente utilizado. Las operaciones de carga y vaciado del adsorbente se llevarán a cabo a través de un accesorio extraíble situado en ambos extremos de la columna.

En base a los criterios de diseño establecidos anteriormente, se procedió a determinar los valores paramétricos del prototipo para una columna de 90 mm de diámetro (Ø) y otra de 63 mm de diámetro (Ø) (**Tabla 5.6**).

Teniendo en cuenta los criterios establecidos de 1.200 mm para la altura máxima recomendada en el proceso de retrolavado por expansión y 550 mm de profundidad de la columna del lecho, seleccionamos columnas de Ø90 mm porque la altura para una columna de menor diámetro es de Ø63 mm, lo que supera las alturas necesarias de 350 mm para 2 L de volumen de adsorbente y caudales de 16 L/h u 80 L/h, y 1130 mm para 3 L de volumen de adsorbente y caudales de 24 L/h o 120 L/h.

Tabla V.6. Cálculos de diseño del tamaño de la columna del prototipo.

Valores de los parámetros de diseño en función del Ø de la columna				
Parámetros	Ø90 mm		Ø63 mm	
Caudal (L/h)	8	40	8	40
Caudal (m/h)	1,43	7,17	3,10	15,51
Volumen de adsorbente (L)	1	1	1	1
BV (BV/h)	8	40	8	40
Área (m ²)	0,0056	0,0056	0,0026	0,0026
Profundidad del lecho (m)	0,18	0,18	0,39	0,39
Expansión (%)	100	100	100	100
Altura de la columna (m)	0,36	0,36	0,78	0,78
Tiempo de contacto (min)	7,5	1,5	7,5	1,5
Caudal (l/h)	16	80	16	80
Caudal (m/h)	2,87	14,33	6,20	31,02
Volumen de adsorbente (L)	2	2	2	2
BV (BV/h)	8	40	8	40
Área (m ²)	0,0056	0,0056	0,0026	0,0026
Profundidad del lecho (m)	0,36	0,36	0,78	0,78
Expansión (%)	100	100	100	100
Altura de la columna (m)	0,72	0,72	1,55	1,55
Tiempo de contacto (min)	7,5	1,5	7,5	1,5
Caudal (l/h)	24	120	24	120
Caudal (m/h)	4,30	21,50	9,31	46,54
Volumen de adsorbente (L)	3	3	3	3
BV (BV/h)	8	40	8	40
Área (m ²)	0,0056	0,0056	0,0026	0,0026
Profundidad del lecho (m)	0,54	0,54	1,16	1,16
Expansión (%)	100	100	100	100
Altura de la columna (m)	1,07	1,07	2,33	2,33
Tiempo de contacto (min)	7,5	1,5	7,5	1,5

Una vez seleccionada la columna, se procedió a la definición de las etapas del proceso, **(iv) la etapa de adsorción**. Tal y como se define en los parámetros de diseño, los caudales establecidos para el proceso de adsorción están comprendidos entre 8 y 120 L/h, lo que garantiza que el tiempo de contacto entre la solución contaminante emergente y el polímero adsorbente β -CDs-EPI se mantenga dentro de los valores establecidos en los parámetros de diseño indicados (1 a 7,5 min).

La etapa de adsorción comienza con la preparación de la solución de CEs en un tanque TK-01 de 50 L (como se describe en la sección 4.8). Esta solución se envía a la columna de adsorción a través de una bomba de diafragma autocebante (P-01), responsable de impulsar la solución hacia la columna al caudal y presión

determinados (2 a 4 bar). Este caudal se mide mediante un caudalímetro en línea FI-01 instalado en la tubería de alimentación, mientras que la presión se mide en los manómetros de entrada y salida de la columna en PI-01 y PI-02, respectivamente. Para regular el caudal se utiliza una válvula de aguja RG-01. A la salida de la columna de adsorción, la solución de CEs tratada se recogerá en el tanque de producto TK-02 (50 L).

A continuación, es necesario estimar el ciclo de adsorción (v). Basándonos en los datos de capacidad obtenidos a partir de las isothermas de adsorción *in batch* y, una vez establecidos los volúmenes que se utilizarán en las columnas, realizamos los cálculos necesarios para estimar el agotamiento del polímero β -CDs-EPI utilizado como adsorbente (**Tabla 5.7**).

Tabla V.7. Valores teóricos para la estimación del ciclo de adsorción en flujo de los parámetros fisicoquímicos obtenidos para el polímero β -CDs-EPI para la furosemida y la hidroclorotiazida mediante ensayo *in batch*.

Parámetro	Valor
Concentración de PhAC (mg/L)	5-20
Volumen del tanque de solución de PhAC (L)	50
Cantidad Concentración de PhACs (mg)	250-1.000
β -CDs-EPI $q_{\text{máx}}$. (furosemida) (mg/g)	1,282
β -CDs-EPI $q_{\text{máx}}$. (hidroclorotiazida) (mg/g)	0,844
Volumen de β -CDs-EPI (L)	1→3
Peso de β -CDs-EPI (g/columna)	1.060→3.180
Cantidad β -CDs-EPI $q_{\text{máx}}$. (furosemida) (mg)	1.358→3.846
Cantidad β -CDs-EPI $q_{\text{máx}}$. (hidroclorotiazida) (mg)	894→2.683

Estos valores teóricos se basan en los datos obtenidos a partir de procesos de absorción *in batch* con agitación continua, pero nos proporcionan la información necesaria para un cálculo preliminar del diseño del piloto.

Ahora, debemos proponer en el diseño los dos posibles escenarios de funcionamiento del flujo, co-corriente y contra-corriente.

Para operar en co-corriente (up-down), la dirección del flujo es descendente. La solución de CEs entra por la parte superior de la columna y sale por la parte inferior a través de una crepina de polipropileno con una luz de paso de 200 μm .

Por otro lado, para operar en contracorriente o lecho fluidizado (down-up), la dirección del flujo es ascendente. La solución de CEs entra por la parte inferior de la columna y sale por la parte superior a través de una crepina de polipropileno con una luz de paso de 200 μm .

En ambos modos de operación es necesario considerar el tamaño de paso de la crepina para evitar fugas del adsorbente ya que si este es inferior a la luz de paso se perdería por la salida de la columna. Como medida de seguridad, se instala un filtro de malla con un tamaño de 5 μm a la salida de las columnas, con el fin de retener el material adsorbente en caso de que tengamos fuga. El posicionamiento de válvulas necesario para los ensayos se describe en la **Tabla 5.8** (en base al diagrama de flujo del proceso descrito en la sección 4.7).

Tabla V.8 Posición de las válvulas en el proceso de adsorción, co-corriente (up-down) y lecho fluidizado (down-up).

TAG	Co-corriente		Lecho fluidizado	
	Abierta	Cerrada	Abierta	Cerrada
HV01	X		X	
HV02		X	X	
HV03	X			X
DV01		X		X
DV02		X		X
DV03		X		X
SV01		X		X
SV02		X		X
P01	X		X	
RG-01	X		X	

Dado que el prototipo está diseñado para funcionar de forma continua, el polímero adsorbente debe someterse a una regeneración adecuada al alcanzar su límite de capacidad, mediante un proceso de retrolavado.

Esto implica la introducción de una solución desorbente para empapar el adsorbente, restaurando la capacidad del polímero β -CDs-EPI y garantizando el contacto completo de la solución con el adsorbente cuando el caudal de funcionamiento se encuentra entre 55 y 110 L/h. Las posiciones de apertura y cierre

de las válvulas para llevar a cabo el proceso de retrolavado son las mismas que las descritas anteriormente cuando se trabaja en flujo contracorriente (**Tabla 5.8**).

El **paso de desorción (vi)**, comienza cuando el polímero β -CDs-EPI pierde su capacidad adsorbente, pasando entonces solución desorbente (como se describe en la sección 4.6), para restaurar su capacidad de adsorción para la eliminación de CEs. Esta solución se introduce en un tanque TK-03 de 50 L y las válvulas HV se colocan en la posición de desorción (**Tabla 5.9**), encendiendo la bomba P02.

Tabla V.9 Posición de las válvulas en el proceso de desorción.

TAG	DESORCIÓN	
	Abierta	Cerrada
HV01	X	
HV02	X	
HV03		X
DV01		X
DV02		X
DV03		X
SV01		X
SV02		X
SV03		X
P02	X	
RG-02	X	

El caudal de la solución desorbente (de 2 a 5 BV/h) se regula con la válvula RG-02 y el caudalímetro FI-01, mientras que la presión se mide en los manómetros de entrada y salida de la columna en PI-01 y PI-02, respectivamente. El tiempo de contacto entre la solución desorbente y el polímero adsorbente β -CDs-EPI será de entre 20 y 60 minutos, con un desplazamiento de la solución desorbente de entre 2 y 4 BV de agua. A la salida de la columna de desorción, la solución desorbente se devolverá al depósito TK-04 (50 L).

Por último, se lleva a cabo un proceso de enjuague para eliminar los posibles restos de solución desorbente que permanecen en la columna antes de iniciar un nuevo proceso de adsorción.

El volumen de efluente utilizado es entre 2 y 10 veces superior al volumen del polímero adsorbente β -CDs-EPI que se introduce en la columna. Las posiciones de apertura y cierre de las válvulas para llevar a cabo el proceso de enjuague (retrolavado) son las mismas que las descritas anteriormente cuando se trabaja en

lecho fluidizado (ver Tabla 5.7) y los parámetros de diseño se muestran en la **Tabla 5.10**.

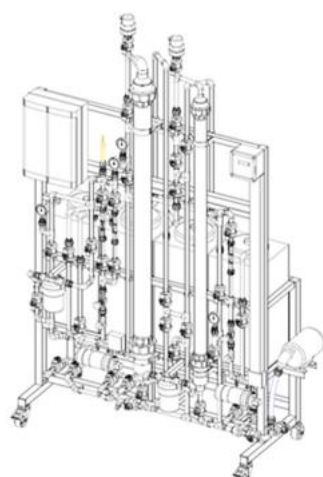
Tabla V.10 *Parámetros de diseño para el proceso de retrolavado.*

Retrolavado	
Velocidad lineal	10 a 24 m/h
Duración	5-20 min
Expansión lecho	15-75 %

En retrolavado se pone en marcha cuando se han formado caminos preferenciales para el efluente o bien, el lecho se ha compactado provocando mucha pérdida de carga y una disminución del caudal de operación. El efluente pasa a través del lecho a gran velocidad y en flujo ascendente, con el objetivo de expandir el lecho y forzar la salida de impurezas evitando su acumulación en el tiempo.

El retrolavado tendrá una duración variable y una velocidad de paso entre 1 y 2 veces la establecido para la adsorción durante el ensayo. Se debe tener especial precaución para evitar la salida de CDs, que puede ocurrir a altas velocidades de flujo. En esta operación el lecho puede llegar a expandirse entre un 15% al 75% de su altura inicial. Para la realización de esta etapa, se utiliza agua del tanque de producto TK-02.

Teniendo en cuenta los cálculos teóricos obtenidos a partir de los datos anteriores, se construyó un prototipo a escala de laboratorio para validar en ensayos posteriores con flujos continuos (**Figura 5.11**), si se cumplían, los criterios de diseño relativos a los parámetros obtenidos en el proceso de adsorción *in batch*.



(a)



(b)

Figura V.11 Imagen del prototipo a escala de laboratorio diseñado. (A): Dibujo preliminar del prototipo; (B): Imagen a escala real del prototipo construido

Como se puede observar en la **Figura 5.11**, se decidió incluir, además de la seleccionada ($\varnothing 90$ mm), una columna adicional de menor diámetro, $\varnothing 63$ mm, que no superara la altura necesaria de 1.200 mm (pero con una profundidad de lecho inferior), con el fin de obtener datos comparativos del proceso de adsorción de forma continua, en función del tamaño de la columna (**Tabla 5.11**)

Los resultados teóricos que sustentan la construcción del prototipo sugieren que esta configuración, sencilla y económica, podría aplicarse in situ para retener contaminantes emergentes en aguas residuales. Para confirmar esta hipótesis teórica, el prototipo construido se sometió a ensayos en flujo continuo, utilizando muestras de agua y aguas residuales enriquecidas con contaminantes emergentes.

Tabla V.11. Cálculos de diseño para una columna adicional de menor diámetro ($\varnothing 63$ mm) que no exceda la altura necesaria de 1.200 mm.

Parámetro	Supuesto 1		Supuesto 2		Supuesto 3	
Flujo (L/h)	4,8	24	8	40	11,2	56
Flujo (m/h)	1,9	9,4	3,1	15,7	4,4	21,9
Volumen Adsorbente (L)	0,6	0,6	1	1	1,4	1,4
BV (BV/h)	8	40	8	40	8	40
Area (m ²)	0,0026	0,0026	0,0026	0,0026	0,0026	0,0026
Altura lecho (m)	0,24	0,24	0,39	0,39	0,55	0,55
Expansion (%)	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Altura columna (m)	0,47	0,47	0,78	0,78	1,10	1,10
Tiempo de contacto (min)	7,5	1,5	7,5	1,5	7,5	1,5

5.2. VALIDACIÓN DEL PROTOTIPO PARA ADSORCIÓN EN FLUJO CONTINUO

5.2.1. Parametrización hidrodinámica: elección del modo de operación y condiciones de trabajo

Antes de validar el prototipo en condiciones reales, enriqueciendo agua con CEs, fue necesario definir las condiciones hidrodinámicas de operación más adecuadas. Para ello, se estudiaron de forma sistemática el modo de flujo (descendente en co-corriente frente a ascendente, contracorriente o lecho fluidizado), la velocidad lineal del efluente y la cantidad de polímero β -CDs-EPI introducido en la columna.

En primer lugar, se evaluó el comportamiento del sistema en configuración de flujo tradicional (descendente) en dos columnas cilíndricas de distinto diámetro interno ($\varnothing 63$ mm, de área 0.0026 m² y $\varnothing 90$ mm de área 0.0055 m²), trabajando con

tres cantidades de polímero adsorbente (235, 470 y 705 g) y un rango de velocidades lineales comprendido entre 4 y 20 m/h. En todos los casos, la variable de control fue la pérdida de carga (Δp) a lo largo del tiempo, considerando como límite operativo valores próximos a 1 bar y la activación de la protección por sobrepresión en torno a 1,5 bar.

5.2.1.1. Ensayos en flujo co-corriente (UP-DOWN)

Los resultados obtenidos revelaron de forma consistente que, en flujo co-corriente o descendente, el polímero de CDs se compacta con gran facilidad. En la columna de $\varnothing$ 63 mm, para 235 g de adsorbente las pérdidas de carga fueron moderadas únicamente a velocidades inferiores a 12 m/h; a 16 m/h la Δp comenzó a crecer a los pocos minutos de operación, manteniéndose constantes en el tiempo sin llegar a valores límite para el proceso; sin embargo, a 20 m/h se observaron aumentos rápidos de presión y compactación significativa del lecho con solo 5 minutos de operación, con el consiguiente descenso del caudal de salida (**Figura 5.12**).

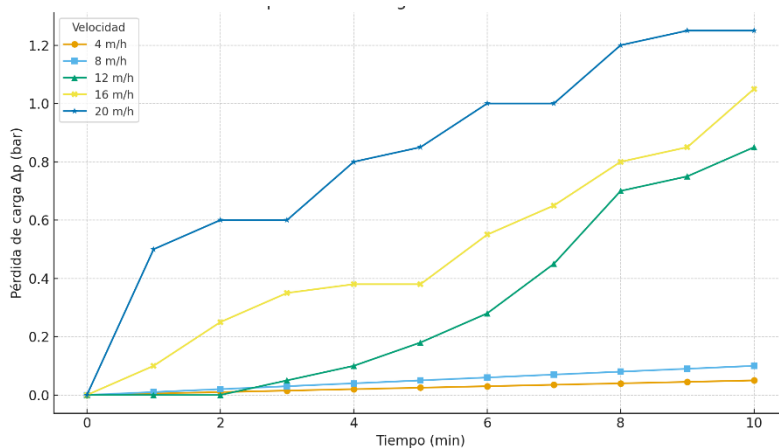


Figura V.12 Representación gráfica de la pérdida de carga con el tiempo a diferentes velocidades lineales, en una columna de $\varnothing$ 63 mm, conteniendo 235 gramos de polímero adsorbente y trabajando en flujo co-corriente.

Al incrementar la masa de polímero a 470 g y 705 g, el problema se agrava (**Figura 5.13**).

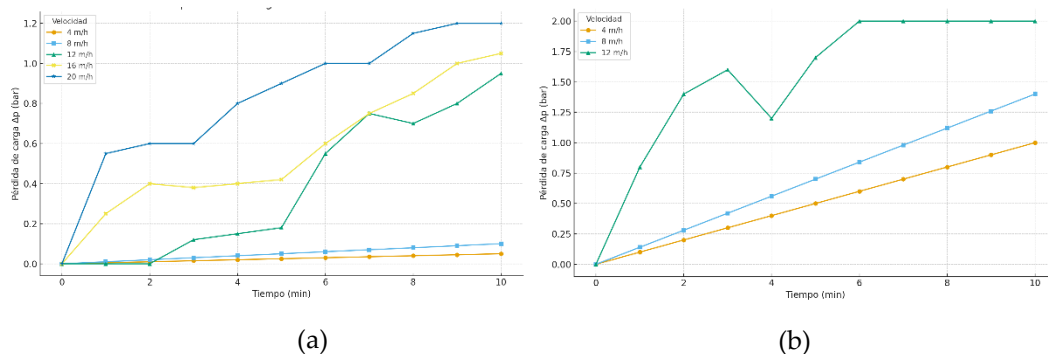


Figura V.13 Representación gráfica de la pérdida de carga con el tiempo a diferentes velocidades lineales, en una columna de Ø63 mm, conteniendo a) 470 gramos de polímero adsorbente y b) 705 gramos de polímero adsorbente trabajando en flujo co-corriente

El aumento de la altura de lecho (hasta aproximadamente un 30 % y un 50 % del volumen útil del reactor, respectivamente) hace que, incluso a velocidades relativamente bajas (≥ 8 –12 m/h), la pérdida de carga alcance rápidamente valores cercanos o superiores a 1 bar, con elevada compactación del polímero, reducción de la altura de lecho y parada del sistema en tiempos muy cortos por sobrepresión.

Este hecho se manifiesta de forma más acusada al trabajar con 705 gramos de polímero adsorbente (**Figura 5.13.b**). Observamos que incluso a velocidades lineales muy bajas (4 m/h), el proceso presenta una considerable pérdida de carga, alcanzando un bar de pérdida a los 10 minutos. Al aumentar la velocidad a 8 m/h la pérdida de presión aumenta más rápidamente y el sistema vuelve a parar por sobrepresión al superar los 10 minutos de operación. En ambos casos la compactación del adsorbente es muy rápida y son necesarios numerosos procesos de retrolavado para que el polímero recupere su estado original. Por último, a velocidades de trabajo de 12 m/h, el sistema para por sobrepresión a los 5 minutos de operación, observando que al hacer retrolavados, para esponjar el polímero adsorbente, asciende por la columna como un bloque compacto, teniendo que golpear la columna para que se desprenda.

En la columna de Ø 90 mm se observó un comportamiento cualitativamente similar, aunque la mayor sección transversal permitió retrasar parcialmente la compactación cuando se trabajó con 235 g de polímero (**Figura 5.14**).

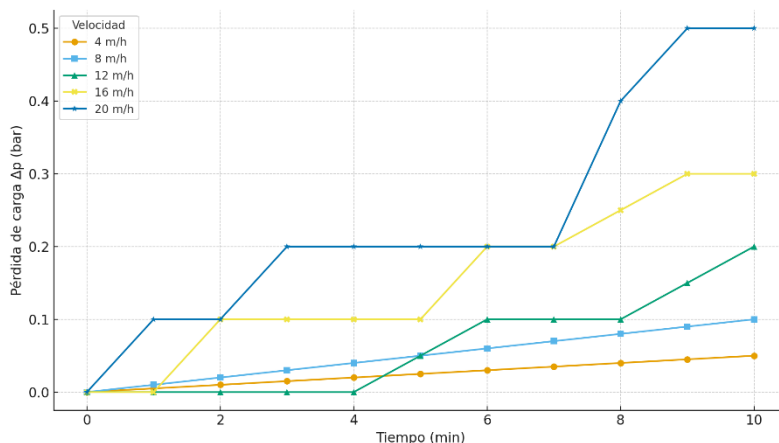


Figura V.14 . Representación gráfica de la pérdida de carga con el tiempo a diferentes velocidades lineales, en una columna de Ø90 mm, conteniendo 235 gramos de polímero adsorbente y trabajando en flujo co-corriente.

A velocidades de hasta 16 m/h y tiempos cortos de ensayo (10 min), las pérdidas de carga se mantuvieron por debajo del umbral crítico (próximo a 0,3), incluso trabajando a velocidades de 20 m/h, los valores de Δp no superaron los 0,5 bar; esto se debe a que la cantidad de polímero utilizado es muy baja y el diámetro superior, permitiendo que las partículas se encuentran bien esponjadas y libres en la columna. Al haber un espacio intrapartícula suficiente no se producen empaquetamientos del polímero en tiempos de operación cortos.

Sin embargo, al prolongar el tiempo de operación (20 min) la Δp aumentó hasta valores de 1,5 bar, evidenciando que el problema de colapso del lecho no desaparece, sino que se manifiesta a tiempos más largos.

Al aumentar la masa de polímero a 470 g y 705 g, el sistema volvió a mostrar compactación rápida incluso a velocidades de 8–12 m/h, con ciclos de trabajo inviables (del orden de 2–5 minutos) antes de alcanzar la sobrepresión. De hecho, a velocidades de 4 m/h y 705 g de polímero (**Figura 5.15**), el sistema ya presenta problemas de presión a los 3 minutos de operación.

Estos resultados se explican por la alta capacidad de hinchamiento y compactación del polímero β -CDs-EPI.

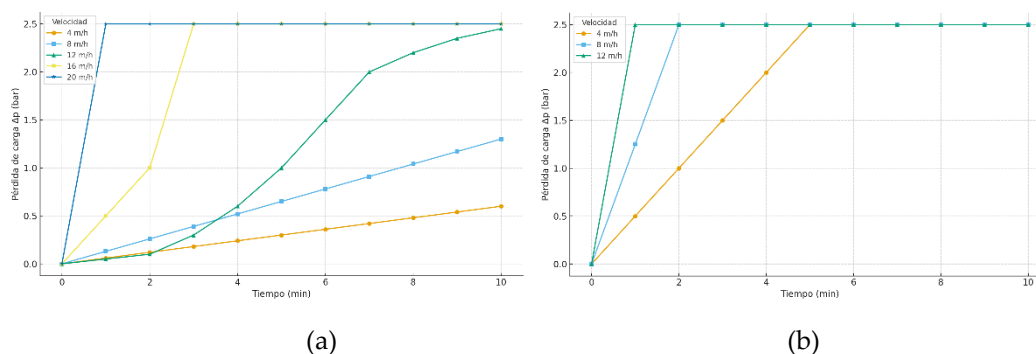


Figura V.15 Representación gráfica de la pérdida de carga con el tiempo a diferentes velocidades lineales, en una columna de Ø90 mm, conteniendo a) 470 gramos de polímero adsorbente y b) 705 gramos de polímero adsorbente trabajando en flujo co-corriente.

Bajo flujo descendente (co-corriente), el paso del efluente comprime progresivamente la red polimérica, reduciendo el espacio intrapartícula, favoreciendo la formación de bloques compactos. Una vez compactado el lecho polimérico, es muy difícil devolverlo a su estado inicial (reesponjarlo), en los retrolavados con agua (*backwash*) a distintas velocidades, en varios casos estos no fueron suficientes para recuperar la altura inicial de lecho, y fue necesario recurrir a la inyección de aire comprimido a contracorriente para deshacer el bloque de polímero. Incluso tras estos tratamientos, al reanudar la operación en flujo descendente, el lecho volvía a compactarse a los pocos minutos de operación.

En consecuencia, se concluyó que un sistema de adsorción tradicional en flujo descendente o co-corriente, no es adecuado para este tipo de adsorbente, ya que exigiría retrolavados muy frecuentes, tiempos efectivos de contacto demasiado cortos y una operación “hidráulicamente” inestable, incompatible con un funcionamiento continuo robusto del sistema.

Ante estas limitaciones, se estudió la operación en modo de lecho fluidizado (flujo ascendente o contracorriente) en la columna de Ø 90 mm, trabajando con 470 y 705 g de polímero y el mismo rango de velocidades lineales.

5.2.1.2. Ensayos en flujo contracorriente (DOWN-UP)

En este caso, a velocidades inferiores a 12 m/h (y hasta 16 m/h con tiempos de ensayo de alrededor de 10 minutos) se observó un comportamiento notablemente más favorable (**Figura 5.16**).

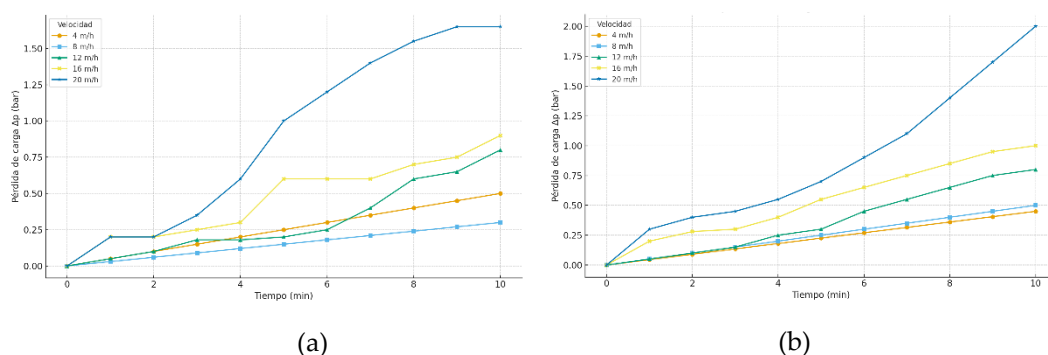


Figura V.16 Representación gráfica de la pérdida de carga con el tiempo a diferentes velocidades lineales, en una columna de Ø90 mm, conteniendo a) 470 gramos de polímero adsorbente y b) 705 gramos de polímero adsorbente trabajando en flujo contracorriente (lecho fluidizado).

El polímero se mantenía en suspensión en la zona central de la columna de 1200 mm (aproximadamente entre el 15 % y el 75 % de la altura útil), con un equilibrio estable entre el movimiento ascensional del efluente y el sedimento gravitacional de las partículas. Las pérdidas de carga permanecieron bajas y prácticamente constantes en el tiempo, sin indicios de compactación crítica del lecho.

Solo a velocidades de 20 m/h comenzaron a registrarse presiones elevadas, asociadas a la obstrucción de la crepina de salida por arrastre excesivo de partículas de polímero, especialmente cuando se prolongaba el tiempo de ensayo más allá de 20–30 minutos. En cualquier caso, este comportamiento se atribuye a condiciones de operación por encima del rango recomendado y puede evitarse seleccionando adecuadamente la velocidad de trabajo.

5.2.1.3. Comparación de ambos sistemas de operación en flujo continuo

La comparación directa entre ambos modos de operación (lecho fijo descendente frente a lecho fluidizado ascendente), para las mismas cantidades de polímero y velocidad lineal (**Figuras 5.17 y 5.18**), mostró que la pérdida de carga y la tendencia a la compactación son muy superiores en el modo tradicional (co-corriente).

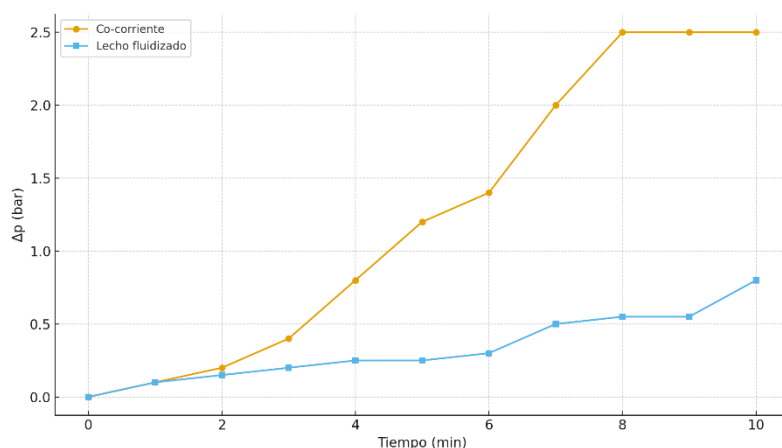


Figura V.17. Representación gráfica de la pérdida de carga con el tiempo a una velocidad lineal de 12 m/h, en una columna de Ø90 mm, conteniendo 470 gramos de polímero adsorbente, trabajando en flujo co-corriente y contracorriente (lecho fluidizado).

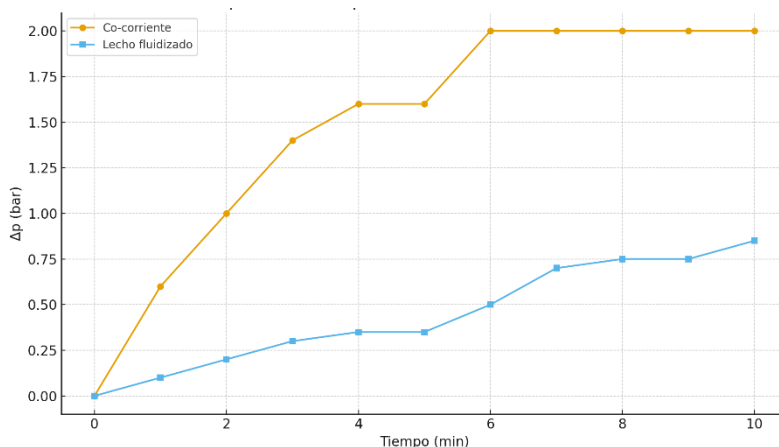


Figura V.18 Representación gráfica de la pérdida de carga con el tiempo a una velocidad lineal de 12 m/h, en una columna de Ø90 mm, conteniendo 705 gramos de polímero adsorbente, trabajando en flujo co-corriente y contracorriente (lecho fluidizado).

Mientras que el lecho fluidizado permite mantener presiones moderadas y ciclos de operación mucho más largos sin necesidad de retrolavados frecuentes.

Además, en el modo de trabajo en contracorriente (lecho fluidizado), el lecho se mantiene en movimiento continuo, lo que reduce la formación de canales preferentes y favorece el contacto efectivo entre el adsorbente y el efluente.

A partir de todos estos ensayos, se establecieron las siguientes condiciones de trabajo para el funcionamiento en continuo del prototipo:

- Operar en lecho fluidizado (flujo ascendente o contracorriente), descartando el flujo descendente (co-corriente), por problemas de compactación.
- Utilizar columnas de Ø 90 mm con una altura de lecho del orden de 550 mm, lo que proporciona un compromiso adecuado entre el volumen de polímero adsorbente y estabilidad hidráulica del proceso.
- Trabajar con velocidades lineales inferiores a 12 m/h, preferentemente en el rango 8–12 m/h, para garantizar pérdidas de carga bajas y ciclos de operación suficientemente largos.
- Limitar el uso de los retrolavados a situaciones puntuales, dado que, en lecho fluidizado, el movimiento continuo del polímero reduce la necesidad de regeneraciones frecuentes del material adsorbente.

Por tanto, estas condiciones constituyen la base operativa para los ensayos posteriores con agua enriquecida en contaminantes emergentes, asegurando que la respuesta del sistema esté controlada por los fenómenos de adsorción y no por las restricciones hidrodinámicas asociadas a la compactación del polímero adsorbente.

5.2.2. Estudio de la capacidad de adsorción del polímero en flujo continuo

Una vez fijados el modo de operación (lecho fluidizado ascendente), la velocidad lineal del efluente y la cantidad de polímero β -CDs-EPI a introducir en la columna, se realizaron los ensayos de adsorción con acetaminofén, ciprofloxacino y ciproconazol en condiciones controladas. Para cada uno de ellos, así como para la mezcla ternaria, se trabajó con tiempos de contacto de 3, 5 y 10 minutos, calculados en función del volumen efectivo del lecho adsorbente y del

caudal de paso. Bajo estas condiciones se determinaron las concentraciones del contaminante en el efluente para cada tiempo de contacto seleccionado, permitiendo evaluar la capacidad de adsorción del polímero β -CDs-EPI en operación continua. Los resultados obtenidos se presentan a continuación y permiten evaluar tanto el comportamiento dinámico del polímero β -CDs-EPI como su capacidad para operar de forma robusta en sistemas de tratamiento continuo.

En el caso de la furosemida (concentración 5 mg/L), la capacidad de eliminación obtenida en los ensayos en flujo continuo no superó el 30 % para ninguno de los tiempos de contacto evaluados, registrándose el mayor porcentaje de adsorción con 3 minutos de contacto (**Figura 5.19**).

Este comportamiento contrasta con los resultados obtenidos en los ensayos *in batch*, donde el polímero mostró una capacidad máxima de adsorción de 1,282 mg/g. La diferencia significativa entre ambos sistemas sugiere que, aunque el material presenta afinidad por este contaminante en condiciones de equilibrio estático, la cinética relativamente lenta de adsorción limita su eficacia en operación dinámica, donde los tiempos de contacto son necesariamente más reducidos.

Si ahora determinamos la curva de ruptura para furosemida (**Figura 5.20**), que en un proceso de adsorción en flujo (dinámico), nos permite visualizar a lo largo del tiempo, cuándo el adsorbente empieza a saturarse, dejando pasar el contaminante.

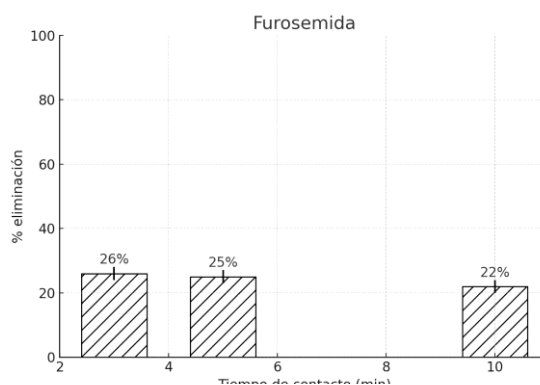


Figura V.19. Representación gráfica de la adsorción de furosemida con polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a diferentes tiempos de contacto.

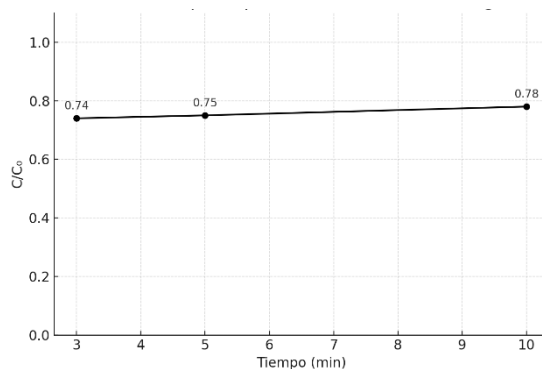


Figura V.20. Curva de ruptura para furosemida ($C_0 = 5 \text{ mg/L}$) con el polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a tiempo de contacto de 3, 5 y 10 minutos.

El adsorbente retiene muy poco la furosemida en continuo. Incluso con 10 minutos de contacto, el polímero deja pasar el 78 % del contaminante. Este dato confirma que la cinética de adsorción para furosemida es lenta y el polímero no llega a retenerla adecuadamente en flujo continuo.

Para la hidroclorotiazida, los ensayos en continuo se llevaron a cabo empleando una disolución inicial de 5 mg/L. El mayor grado de eliminación se registró con un tiempo de contacto de 3 minutos (**Figura 5.21**), alcanzando valores superiores al 65 %, mientras que a 5 y 10 minutos la adsorción disminuyó hasta aproximadamente el 48 % y el 40 %, respectivamente. En términos de porcentaje de eliminación, estos resultados fueron superiores a los obtenidos en los ensayos *in batch*.

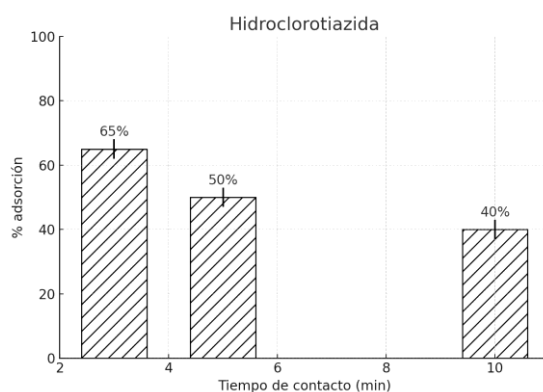


Figura V.21. Representación gráfica de la adsorción de hidroclorotiazida con polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a diferentes tiempos de contacto.

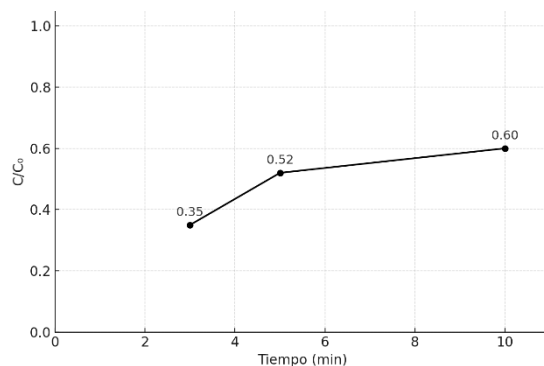


Figura V.22 Curva de ruptura para hidrocortisona ($C_0 = 5$ mg/L) con el polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a tiempo de contacto de 3, 5 y 10 minutos

En el caso del acetaminofén, los ensayos en continuo se realizaron empleando una disolución inicial de 10 mg/L. El mayor porcentaje de eliminación se obtuvo con un tiempo de contacto de 3 minutos, alcanzando un 77,3 %. Para tiempos de contacto superiores (5 y 10 minutos), la adsorción se estabilizó alrededor del 71,55 %, sin observarse mejoras adicionales al incrementar el tiempo de contacto.

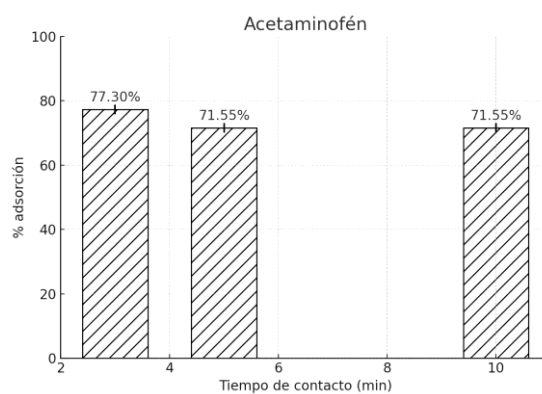


Figura V.23. Representación gráfica de la adsorción de acetaminofén con polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a diferentes tiempos de contacto.

La **Figura 5.24** muestra la curva de ruptura (C/C_0) obtenida para acetaminofén en ensayos de adsorción en flujo continuo, empleando el polímero β -CDs-EPI.

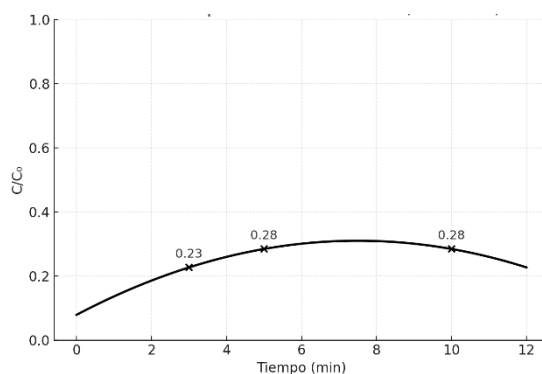


Figura V.24. Curva de ruptura para acetaminofén ($C_0 = 10$ mg/L) con el polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a tiempo de contacto de 3, 5 y 10 minutos.

En todos los casos, los valores de C/C_0 fueron relativamente bajos (0,23–0,28), lo que indica una elevada retención del contaminante en el lecho adsorbente durante los primeros minutos de operación. El punto correspondiente a 3 minutos mostró el valor mínimo de C/C_0 (0,23), coherente con el mayor porcentaje de eliminación registrado en este intervalo (77,3 %). A tiempos de 5 y 10 minutos, la relación C/C_0 aumentó ligeramente hasta valores cercanos a 0,28, reflejando una reducción moderada en la eficiencia de adsorción conforme aumenta el tiempo de contacto. Esta tendencia es consistente con lo observado en otros compuestos estudiados, donde tiempos de residencia más largos no necesariamente incrementan la adsorción debido a fenómenos hidrodinámicos propios del lecho fluidizado y a posibles limitaciones en la transferencia de masa.

En conjunto, la curva sugiere que el sistema opera de forma estable a tiempos cortos, entre 3–10 minutos, manteniendo una fracción de ruptura baja y relativamente constante después del punto mínimo inicial. Esto confirma que el polímero presenta una cinética de adsorción rápida para acetaminofén, alcanzando su mayor capacidad de captura en los primeros minutos de contacto con el efluente.

En el caso del antibiótico ciprofloxacino, se alcanzó una eliminación cercana al 50 % a los 3 minutos de contacto para una concentración inicial de 9,6 mg/L (**Figura 5.25**). A tiempos superiores, la capacidad de adsorción disminuyó progresivamente, registrándose valores en torno al 36 % a los 5 minutos y del 24 % a los 10 minutos.

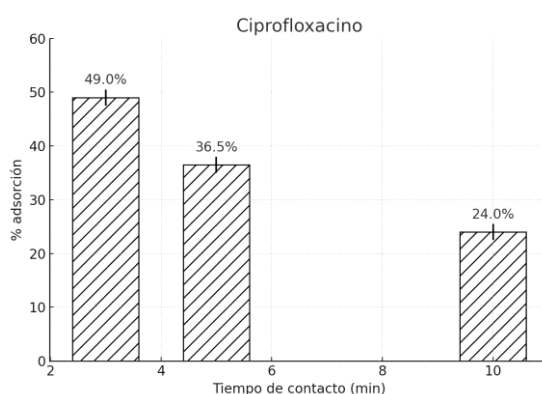


Figura V.25 Representación gráfica de la adsorción de ciprofloxacino con polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a diferentes tiempos de contacto.

La curva de ruptura obtenida para ciprofloxacino muestra un incremento progresivo de la relación C/C_0 con el tiempo de contacto, indicando una saturación relativamente rápida del polímero β -CDs-EPI frente a este compuesto (**Figura 5.26**). A los 3 minutos, el valor de C/C_0 es de aproximadamente 0,51, lo que implica que cerca de la mitad de la concentración inicial ($C_0 = 9,6$ mg/L) ya se detecta a la salida de la columna.

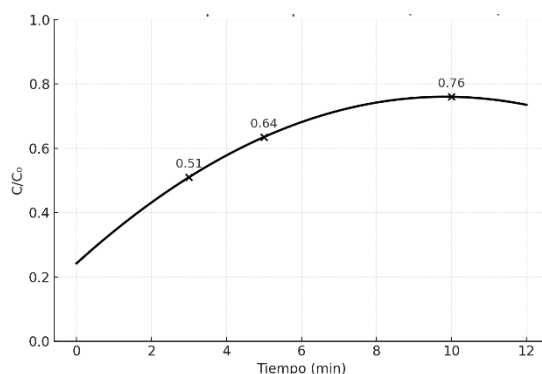


Figura V.26 Curva de ruptura para ciprofloxacino ($C_0 = 9,6$ mg/L) con el polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a tiempo de contacto de 3, 5 y 10 minutos.

Al aumentar el tiempo de contacto a 5 minutos, C/C_0 se eleva hasta 0,64, y alcanza valores cercanos a 0,76 a los 10 minutos de operación. Esta tendencia refleja una disminución gradual de la fracción de ciprofloxacino retenida en el lecho y, por tanto, una zona útil de adsorción relativamente limitada en régimen continuo.

Desde el punto de vista práctico, la forma de la curva indica que la columna trabaja muy próxima al estado de ruptura desde los primeros minutos de funcionamiento, de modo que el margen operativo antes de perder eficacia es reducido. En comparación con acetaminofén, para el cual se observaron valores de C/C_0 sustancialmente menores en el mismo intervalo de tiempos, el ciprofloxacino presenta una retención significativamente inferior, lo que sugiere una cinética de adsorción menos favorable y/o una menor afinidad del polímero por este antibiótico bajo las condiciones estudiadas. Estos resultados ponen de manifiesto que el diseño de sistemas en flujo continuo basados en β -CDs-EPI para la eliminación de ciprofloxacino requeriría tiempos de contacto mayores, modificaciones del material o etapas adicionales de tratamiento para alcanzar niveles de depuración más exigentes.

En el caso del fungicida ciproconazol, los ensayos en flujo continuo se realizaron empleando una disolución inicial de 7 mg/L (**Figura 5.27**). Los resultados evidenciaron una elevada eficiencia de eliminación, con valores de adsorción superiores al 90 % para todos los tiempos de contacto evaluados (3, 5 y 10 minutos), sin observarse variaciones significativas entre ellos.

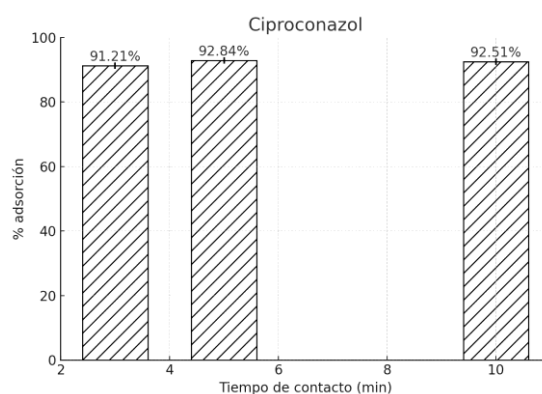


Figura V.27 Representación gráfica de la adsorción de ciproconazol con polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a diferentes tiempos de contacto.

La curva de ruptura obtenida para el ciproconazol muestra un comportamiento marcadamente distinto al observado para los otros contaminantes evaluados (furosemida, hidroclorotiazida, acetaminofén y ciprofloxacino). En todos los tiempos de contacto ensayados (3, 5 y 10 minutos), los valores de C/C_0 permanecieron muy próximos a cero, reflejando porcentajes de adsorción superiores al 90 %, lo que implica que prácticamente no se detectó ciproconazol en el efluente durante la fase inicial del proceso (**Figura 5.28**).

Este perfil altamente favorable, sin un punto claro de ruptura dentro del intervalo de operación estudiado, indicando que:

- El polímero β -CDs-EPI presenta gran afinidad por el ciproconazol.
- Los sitios activos del adsorbente no se saturan de forma apreciable en los tiempos de operación evaluados.
- El mecanismo de retención parece estar dominado por procesos de interacción hidrofóbica e inclusión en cavidades, muy favorables para moléculas tricíclicas como el ciproconazol.
- El sistema opera, dentro de este rango de tiempos, como una etapa final de limpieza o pulido (*polishing step*) altamente eficiente, dejando el efluente prácticamente libre del contaminante.

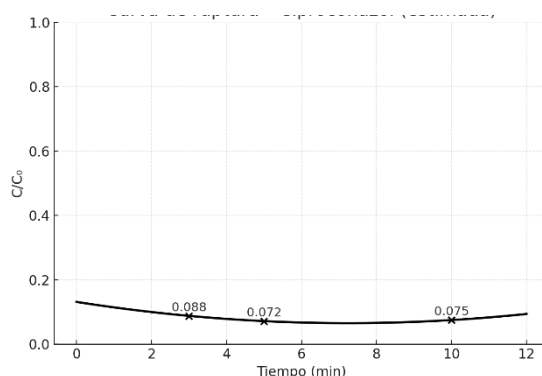


Figura V.28 Curva de ruptura para ciproconazol ($C_0 = 7$ mg/L) con el polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a tiempo de contacto de 3, 5 y 10 minutos.

El análisis conjunto del proceso de adsorción en continua revela que el polímero β -CDs-EPI muestra selectividad hacia diferentes tipos de contaminantes. Entre todos, el ciproconazol es el compuesto con mayor afinidad, con adsorción más rápida y completa, con una ruptura más tardía y con mejor comportamiento en flujo continuo.

Este resultado indica que el polímero es especialmente adecuado para la eliminación de compuestos hidrofóbicos y voluminosos como el ciproconazol, mientras que su eficiencia disminuye para fármacos más polares o con menor afinidad como la furosemida y el ciprofloxacino, en consonancia con lo descrito en la bibliografía por Gómez-Morte y col. (2021), trabajando con el mismo polímero con aguas procedentes de EDAR enriquecidas con CEs, llegando a un valor medio de eliminación próximo al 77%, argumentando que la variación del % de eliminación de cada CE depende de su polaridad, el tamaño, la estereoquímica y las interacciones específicas entre cada CE y la red polimérica tridimensional.

5.2.2.1. Resultados de adsorción en agua contaminada con varios contaminantes

Además de los ensayos individuales realizados para cada CE, se llevó a cabo una prueba adicional empleando una disolución mixta que contenía simultáneamente los tres compuestos evaluados: el fitosanitario ciproconazol y los fármacos acetaminofén (paracetamol) y ciprofloxacino (**Figura 5.29**).

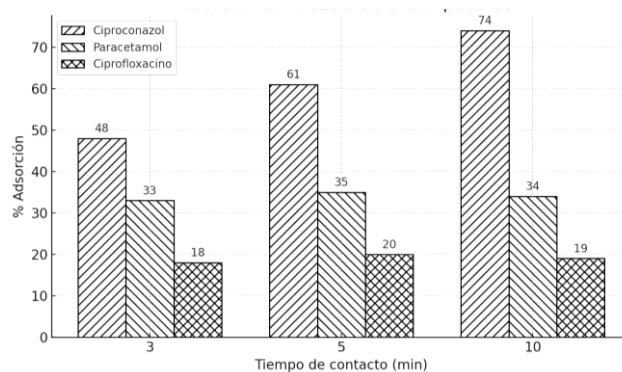


Figura V.29 Representación gráfica de la adsorción de ciproconazol, paracetamol y ciprofloxacino con polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a diferentes tiempos de contacto.

Esta mezcla se sometió a los mismos tiempos de contacto establecidos en los ensayos previos, con el fin de analizar el comportamiento del polímero en condiciones multicomponente, y si en este escenario, se ve comprometida la capacidad de adsorción respecto a la alcanzada en ensayos individuales.

Las curvas de ruptura obtenidas para la disolución ternaria de CEs, ponen de manifiesto un comportamiento claramente competitivo entre los tres compuestos (ciproconazol, paracetamol y ciprofloxacino) al adsorberse sobre el polímero β -CDs-EPI (**Figura 5.30**). En el caso del ciproconazol, la relación C/C_0 en mezcla se sitúa entre 0,52 y 0,26 para tiempos de contacto de 3 a 10 minutos, lo que equivale a porcentajes de eliminación del 48–74 %. Estos valores son sensiblemente inferiores a los observados cuando el fungicida se evalúa de forma individual, donde se alcanzaron adsorciones superiores al 90 % en todo el intervalo de tiempos. Aun así, en condiciones multicomponente el ciproconazol continúa siendo el compuesto mejor retenido, lo que sugiere una mayor afinidad del polímero por esta molécula, que desplaza parcialmente a los otros contaminantes de los sitios de adsorción disponibles.

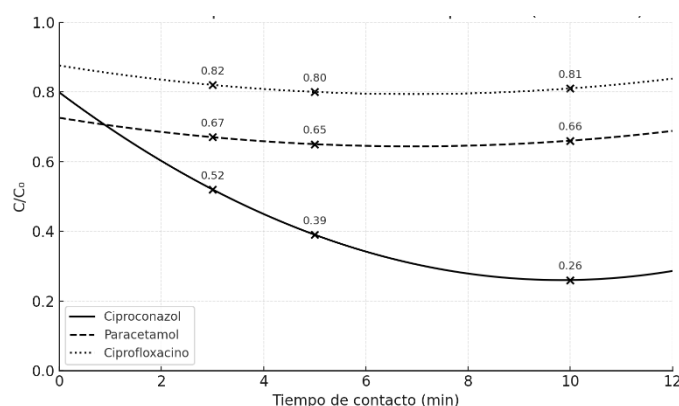


Figura V.30 Curva de ruptura para la mezcla de ciproconazol ($C_0 = 7$ mg/L), paracetamol ($C_0 = 10$ mg/L) y ciprofloxacino ($C_0 = 9,6$ mg/L), con el polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a tiempo de contacto de 3, 5 y 10 minutos.

En contraste, el paracetamol y el ciprofloxacino muestran una pérdida de rendimiento mucho más acusada en la mezcla. Mientras que en los ensayos individuales las curvas de ruptura de paracetamol presentaban valores de C/C_0 en torno a 0,23–0,28 (72–77 % de eliminación), en presencia de los otros dos compuestos la fracción de ruptura aumenta hasta 0,65–0,67, con porcentajes de adsorción próximos al 33–35 %. El efecto es aún más evidente para el ciprofloxacino, cuya eliminación ya era moderada en solución simple (C/C_0 entre 0,51–0,76) y pasa a situarse en torno a 0,80–0,82 en la mezcla, con eficiencias de adsorción inferiores al 20 %. En conjunto, estas diferencias confirman la existencia de procesos de adsorción competitiva, en los que el ciproconazol actúa como soluto preferente, ocupando una fracción significativa de las cavidades y sitios activos del polímero y reduciendo la retención de los dos fármacos, especialmente de ciprofloxacino.

Dado el elevado rendimiento obtenido en tiempos de contacto cortos para la adsorción de los contaminantes estudiados de manera individual, se planteó un ensayo adicional empleando únicamente los dos compuestos que mostraron mayor afinidad por el polímero, ciproconazol y acetaminofén. Para ello, se preparó una disolución binaria y se evaluó su comportamiento en flujo continuo, utilizando tiempos de contacto de 3 y 5 minutos (**Figura 5.31**). El objetivo fue determinar si la presencia simultánea de ambos compuestos modifica la capacidad de retención del polímero respecto a la observada en los ensayos monocomponente, al igual que habíamos observado para mezclas ternarias, y verificar la posible existencia de

fenómenos de competencia que afecten a la eficiencia global del proceso de adsorción.

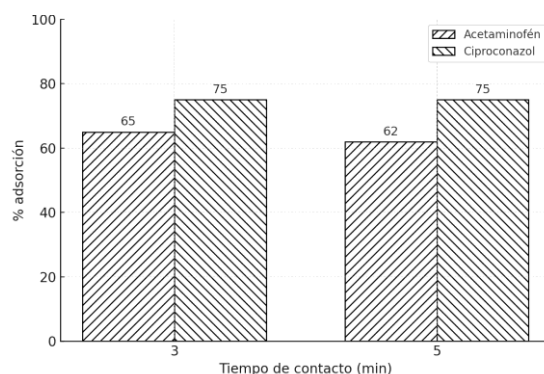


Figura V.31. Representación gráfica de la adsorción de ciproconazol, y acetaminofen con polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a tiempos de contacto de 3 y 5 minutos.

En ambos contaminantes, la adsorción en presencia simultánea fue superior al 50%. No obstante, las eficiencias alcanzadas resultaron inferiores a las obtenidas cuando cada compuesto se evaluó de manera individual, aunque superiores a las obtenidas en la mezcla ternaria. Esta disminución en el rendimiento puede atribuirse a fenómenos de competencia por los sitios activos del polímero, ya que ambos compuestos interactúan simultáneamente con la misma superficie adsorbente, reduciendo la disponibilidad de cavidades y grupos funcionales para cada uno de ellos.

La **Figura 5.32** muestra las curvas de ruptura obtenidas para la mezcla binaria acetaminofén–ciproconazol en la columna de β -CDs-EPI, revelando que incluso trabajando a concentraciones de contaminantes relativamente altas (del orden de 10^4 veces superiores a las habitualmente encontradas en efluentes de EDAR tras tratamiento convencional), los valores de C/C_0 se mantienen moderados: en torno a 0,35–0,38 para el acetaminofén y de 0,25 para el ciproconazol. Esto implica eliminaciones de entre 62–65 % y 75 %, respectivamente, en tiempos de contacto cortos (3–5 min), lo que confirma una cinética de adsorción rápida y una afinidad notable del polímero, especialmente hacia el ciproconazol.

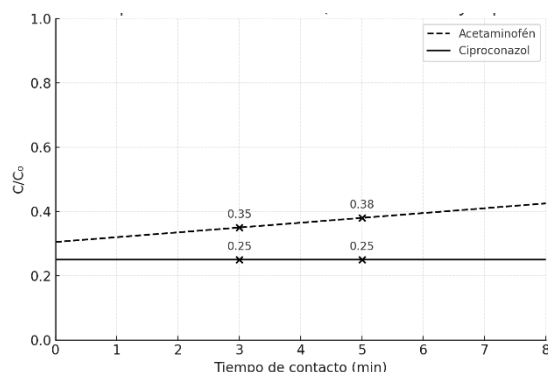


Figura V.32 Curva de ruptura para la mezcla de ciproconazol ($C_0 = 7 \text{ mg/L}$), acetaminofén ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$), con el polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a tiempo de contacto de 3 y 5 minutos.

Cuando se comparan estos resultados con los obtenidos en la mezcla ternaria (ciproconazol + acetaminofén + ciprofloxacino), se observa un efecto competitivo más marcado. En la mezcla de tres compuestos, el acetaminofén y, sobre todo, el ciprofloxacino, muestran valores de C/C_0 claramente superiores (entre 0,65–0,82), indicando una disminución importante de su retención, mientras que el ciproconazol sigue siendo el CE preferente, aunque con eficiencias algo menores que en solución individual. En la mezcla binaria, sin embargo, el descenso es menos acusado: el ciproconazol mantiene una relación C/C_0 de 0,25 y el acetaminofén solo reduce parcialmente su grado de eliminación frente al ensayo monocomponente.

En conjunto, la comparación entre las curvas de ruptura de los sistemas binario y ternario sugiere que la competencia por los sitios activos del polímero se intensifica a medida que aumenta el número de contaminantes presentes, y que esta competencia es más acusada para los compuestos con menor afinidad intrínseca (como el ciprofloxacino). Aun así, el polímero β -CDs-EPI muestra un comportamiento robusto frente a ciproconazol y razonablemente bueno frente a acetaminofén, incluso bajo condiciones muy exigentes de carga contaminante, muchísimo más elevadas que las que cabría esperar en aplicaciones reales de tratamiento terciario en EDAR.

5.2.2.2. Resultados de adsorción en agua de EDAR enriquecida con ciproconazol

Con el fin de evaluar el comportamiento del polímero β -CDs-EPI en condiciones más próximas a un escenario real de tratamiento continuo, se llevó a

cabo un ensayo adicional utilizando como matriz el efluente depurado procedente de la EDAR de Cabezo Beaza (**Figura 5.33**). En este caso, el agua se enriqueció con el fitosanitario ciproconazol a una concentración de 7 mg/L, preparando un volumen total de 50 litros de disolución y aplicando los mismos tiempos de contacto analizados previamente (3, 5 y 10 minutos). En este ensayo se evaluó en qué medida la materia orgánica disuelta y otros componentes presentes en el agua tratada (el denominado “efecto matriz”), pueden influir en la eficacia del polímero, alterando en consecuencia su capacidad de retención respecto a la observada en agua limpia con el mismo CE.

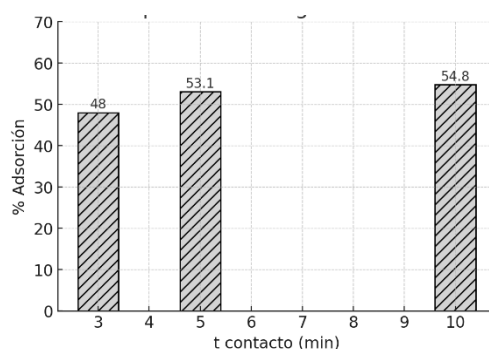


Figura V.33 Representación gráfica de la adsorción de ciproconazol con polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a diferentes tiempos de contacto, en aguas procedentes de EDAR.

La curva de ruptura obtenida para el ciproconazol utilizando efluente depurado de la EDAR enriquecido con el CE, muestra valores de C/C_0 comprendidos entre 0,52 y 0,45 para tiempos de contacto de 3 a 10 minutos (**Figura 5.34**), lo que corresponde a porcentajes de eliminación del 48–55 %. Aunque el polímero mantiene una capacidad de adsorción apreciable, el rendimiento es notablemente inferior al observado en agua limpia, donde se alcanzaron porcentajes de adsorción superiores al 90 % en el mismo intervalo de tiempos y las curvas de ruptura presentaban valores de C/C_0 cercanos a 0,10.

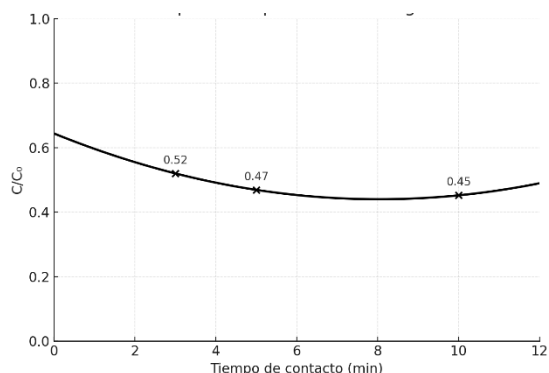


Figura V.34 Curva de ruptura para ciproconazol ($C_0 = 7$ mg/L) con el polímero de β -CDs-EPI en flujo continuo, a tiempo de contacto de 3, 5 y 10 minutos, en aguas procedentes de EDAR.

Esta diferencia pone de manifiesto un efecto matriz significativo, atribuible a la presencia de materia orgánica disuelta y otros componentes residuales propios del efluente secundario. Estos compuestos pueden competir por los sitios activos del polímero o bloquear parcialmente las cavidades de las CDs reduciendo la disponibilidad de cavidades de inclusión y limitando las interacciones hidrofóbicas con el ciproconazol. A pesar de ello, el polímero sigue mostrando una retención relevante incluso en condiciones reales altamente competitivas, lo que confirma su viabilidad como etapa de limpieza (*polishing step*) para la eliminación de trazas de fitosanitarios en aguas de EDAR.

En conjunto, la comparación entre ambas curvas evidencia que la eficacia del polímero β -CDs-EPI disminuye en presencia de materia orgánica, pero aun así mantiene un comportamiento funcional adecuado, especialmente si se considera que las concentraciones ensayadas (7 mg/L) son muy superiores a las que habitualmente se encuentran en efluentes de EDAR. Estos resultados sugieren que, en condiciones ambientales reales, el rendimiento esperado sería previsiblemente mayor, reforzando la idoneidad del empleo del polímero adsorbente para aplicaciones de tratamiento terciario.

5.2.3. Estudio de la capacidad de desorción del polímero en flujo continuo

Una vez establecida la cantidad de polímero y definidos los tiempos de contacto adecuados, se calcularon los caudales necesarios para cada ensayo y se preparó la disolución tampón acetato requerida para los procesos de desorción.

El primer paso consistió en determinar la capacidad de adsorción del polímero en condiciones controladas, obteniéndose una eliminación del 92 % de ciproconazol para un tiempo de contacto de 5 minutos, a un caudal de paso de 4,8 L/h (1,88 m/h). Este valor se tomó como referencia para evaluar la eficiencia del proceso de desorción (**Tabla 5.12**).

Tabla V.12 *Parámetros de operación (caudal, velocidad lineal y tiempo de contacto) y porcentajes obtenidos de adsorción y desorción de ciproconazol durante los ensayos en flujo continuo*

Proceso	Caudal (L/h)	Velocidad (m/h)	Vol. Adsorbente (L)	t contacto (min)	% Ads./Des.
Adsorción	4.8	1.88	0.4	5	92
Desorción (5 min)	4.8	1.88	0.4	5	76
Desorción (10 min)	2.4	0.94	0.4	10	81
Desorción (15 min)	1.6	0.63	0.4	15	82

A continuación, se analizó la capacidad del tampón acetato pH 4 para extraer el contaminante retenido en el polímero bajo diferentes tiempos de contacto (**Figura 5.35**). Para un tiempo de 5 minutos, el proceso alcanzó una eficiencia de desorción del 76 %, lo que indica que una parte sustancial del ciproconazol adsorbido puede ser recuperada con un volumen relativamente bajo de desorbente (10 mL/g de polímero). Al aumentar el tiempo de contacto a 10 minutos y ajustar el caudal (2,4 L/h; 0,94 m/h), la eficiencia se incrementó hasta el 81 %, lo que sugiere que un mayor tiempo de residencia del tampón en la columna favorece la liberación del compuesto desde las cavidades del polímero.

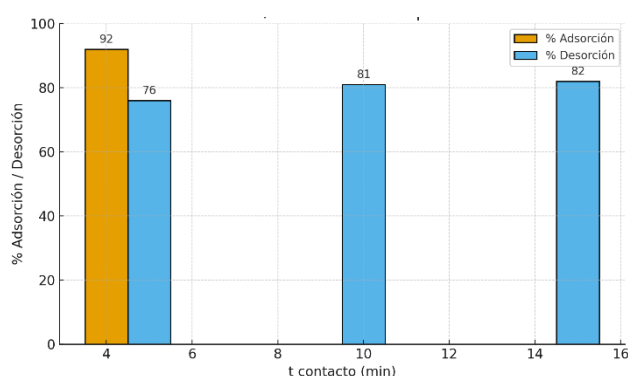


Figura V.35 *Resumen de los ensayos de adsorción y desorción en flujo continuo con ciproconazol, indicando las condiciones de operación y los porcentajes de retención y recuperación obtenidos para cada tiempo de contacto.*

No obstante, extender el proceso a 15 minutos (caudal 1,6 L/h; 0,63 m/h) apenas supuso una mejora adicional, alcanzándose una desorción del 82 %. Este resultado indica que, más allá de los 10 minutos, el proceso entra en una zona de rendimiento prácticamente constante, donde el aumento del tiempo de contacto no se traduce en una recuperación significativamente mayor del contaminante. Por tanto, el tiempo óptimo de operación para maximizar la eficiencia del proceso y minimizar el consumo de desorbente se sitúa en torno a los 10 minutos.

En conjunto, los datos demuestran que el tampón acetato pH 4 es eficaz para regenerar el polímero β -CDs-EPI, permitiendo liberar más del 80 % del ciproconazol adsorbido en condiciones relativamente suaves. Esto confirma su idoneidad para procesos cíclicos de adsorción-desorción, en los que la estabilidad y la capacidad de regeneración del polímero son factores críticos para su aplicación en tratamientos de agua a escala real.

5.2.3.1. Proceso de enjuague tras la etapa de desorción del polímero

Tras completar el proceso de desorción, realizamos una etapa de enjuague del polímero, con el fin de restablecer su estructura hidratada y eliminar completamente los restos de desorbente presentes en la matriz sólida. Este paso resulta fundamental para “esponjar” de nuevo el material adsorbente, favoreciendo la reexpansión de la red polimérica y garantizando que los posteriores ciclos de adsorción se desarrollen bajo condiciones reproducibles.

Para ello, se llevó a cabo un lavado en columna utilizando el depósito TK-04 y una disolución de agua osmotizada/desmineralizada. Se hizo circular entre 2 y 5 volúmenes de lecho (BV) a través del polímero hasta que el pH del efluente alcanzó valores similares al agua empleada en el enjuague (**Tabla 5.13**).

Tabla V.13 Valores de pH obtenidos durante el proceso de enjuague lento.

	Caudal 2 BV/h	Caudal 3 BV/h	Caudal 4 BV/h	Caudal 5 BV/h
Tiempo (min)	pH	pH	pH	pH
5	4,3	4,6	4,7	4,9
10	4,7	5,1	5,4	5,9
15	5,1	5,7	5,9	6,1
20	5,5	6,2	6,3	6,8
25	5,9	6,9	6,9	7,0
30	6,3	7,1	7,2	7,2

Este criterio se consideró indicativo de la completa eliminación del tampón acetato empleado como desorbente ($\text{pH} = 4$), que podría interferir en el siguiente ciclo si permaneciera retenido en la matriz. El tiempo estimado para alcanzar este equilibrio fue de aproximadamente 30 minutos.

Una vez el pH prefijado, se efectuó un enjuague adicional a mayor velocidad como medida de seguridad (**Tabla 5.14**), asegurando la total eliminación de residuos del tampón y la completa homogeneización del adsorbente.

Tabla V.14 Valores de pH obtenidos durante el proceso de enjuague rápido

	Caudal 10 BV/h	Caudal 20 BV/h	Caudal 30 BV/h	Caudal 40 BV/h
Tiempo (min)	pH	pH	pH	pH
0	6,3	6,3	6,3	6,3
2	6,4	6,5	6,6	6,7
4	6,5	6,7	6,8	6,9
6	6,6	6,8	6,9	7,0
8	6,7	6,9	6,9	7,0
10	6,8	6,95	7,0	7,0

Este procedimiento permitió devolver al polímero su estado de operación óptimo, minimizando posibles efectos acumulativos del agente desorbente entre ciclos y asegurando la reproducibilidad de los ensayos posteriores.

Combinando el enjuague lento con una duración de 30 minutos a caudal 6 L/h y el rápido a 10 minutos a 30 L/h recuperamos el pH de operación, considerando que el proceso de desorción ha finalizado.

Si el ensayo se realiza vaciando el reactor de desorbente antes de iniciar el enjuague, si bien acortamos el tiempo de proceso, no reducimos volumen. Por tanto, se debe tener especial cuidado con el tiempo transcurrido entre el vaciado de la columna y el inicio del enjuague, para evitar que el polímero se compacte.

5.3. EVALUACIÓN DE LAS PRESTACIONES DEL PROTOTIPO SEMIINDUSTRIAL

5.3.1. Criterios de selección de la EDAR de trabajo: ubicación y evaluación.

Con el objetivo de identificar las diferencias en la presencia y distribución de CE's se llevó a cabo un programa de muestreo sistemático durante un periodo de seis meses analizando los efluentes de depuradora de seis EDARs sitas en la Región de Murcia. Concretamente las EDARs seleccionadas para este estudio fueron: Cabezo Beaza, La Aljorra, Mar Menor Sur, Isla Plana-La Azohía, Águilas y La Hoya. Todas ellas son gestionadas por la Entidad de Saneamiento y Depuración de la Región de Murcia (ESAMUR). En la **Tabla 5.15** se muestran las principales características de las depuradoras seleccionadas.

Las muestras se tomaron con una periodicidad quincenal en cada instalación, lo que permitió obtener una visión representativa de la variabilidad temporal y de los posibles efectos estacionales. Los resultados analíticos obtenidos en ensayos consecutivos se muestran en la **Tabla 5.16**, para poder contrastar los resultados entre plantas en condiciones equivalentes.

El análisis sistemático realizado durante seis meses en las seis EDAR seleccionadas permitió caracterizar de forma robusta la presencia, frecuencia y concentración media de distintos contaminantes emergentes en los efluentes tratados. Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto diferencias sustanciales entre instalaciones, tanto en variedad como en niveles de concentración de los distintos analitos evaluados.

En términos generales, los compuestos con actividad farmacológica fueron los más detectados, alcanzando frecuencias del 60–100% en la mayoría de los muestreos quincenales. Sustancias como carbamazepina, ciprofloxacino, diclofenaco, norfloxacino y trimetoprim mostraron una frecuencia de aparición del 100% en los muestreos realizados en las diferentes EDARs, confirmando su persistencia y resistencia a los tratamientos convencionales. La carbamazepina, en particular, mantuvo una presencia sostenida en aguas tratadas, con concentraciones entre 0,07 y 0,27 µg/L, en línea con su reconocida persistencia ambiental.

Tabla V.15 Principales características de las EDARs seleccionadas.

EDAR	Población servida	Capacidad (m³/año)	Tecnología aplicada	Situación	Utilización del efluente
Cabezo Beaza	177.824 habitantes	Diseño: 12.775.000	Fangos Activos, Convencional, Desinfección, Lagunas de Maduración	Cartagena (Municipio de Cartagena)	Riego agrícola
	132.763 habitantes equivalente	Caudal Tratado: 8.201.514			
La Aljorra	9.086 habitantes	Diseño: 1.825.000	Fangos Activos, Aireación Prolongada, Coagulación, Floculación, Filtro de Arena, Desinfección Ultravioleta	La Aljorra (Municipio de Cartagena)	Riego agrícola
	4.997 habitantes equivalente	Caudal Tratado: 294.103			
Isla Plana – La Azohía	1.521 habitantes	Diseño: 2.372.500	Fangos Activos, Aireación Prolongada, Coagulación, Floculación, Filtro de Arena, Desinfección Ultravioleta	Isla Plana – La Azohía, (Municipio de Cartagena)	Riego agrícola
	2.717 habitantes equivalente	Caudal Tratado: 183.125			
Mar Menor Sur	25.606 habitantes	Diseño: 12.775.000	Fangos Activos, Aireación Prolongada	Mar Menor (Municipios de Cartagena y San Javier)	Dominio público
	48.719 habitantes equivalente	Caudal Tratado: 4.273.741			
Águilas	36.482 habitantes	Diseño: 2.920.000	Fangos Activos, Convencional, MBR, Coagulación, Floculación, Filtro de Arena, Desinfección Ultravioleta	Águilas (Municipio de Águilas)	Riego agrícola
	28.085 habitantes equivalente	Caudal Tratado: 2.735.004			
La Hoya	76.769 habitantes	Diseño: 7.300.000	Fangos Activos, Doble Etapa Coagulación, Floculación, Filtro de Arena, Desinfección Ultravioleta	La Hoya (Municipio de Lorca)	Reutilización agrícola
	90.453 habitantes equivalente	Caudal Tratado: 3.736.490			

Fuente: <https://www.esamur.com/esamur#mapa>

Tabla V.16 Valores de CE en las muestras analizadas en diferentes EDARs

Contaminante	EDAR 1	EDAR 2	EDAR 3	EDAR 4	EDAR 5	EDAR 6
Emergente (µg/L)	Cabezo Beaza	La Aljorra	Mar Menor	Isla Plana	Aguilas	La Hoya
Trihalometanos						
Cloroformo	2,15 ± 0,65	2,45 ± 0,83	1,99 ± 0,38	1,21 ± 0,44	4,16 ± 1,03	7,11 ± 1,24
Bromodiclorometano	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,46 ± 0,15
Clorodibromometano	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Bromoformo	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Fitosanitarios						
Acetamiprid	0,57 ± 0,23	<LOD	<LOD	<LOD	0,25 ± 0,10	0,42 ± 0,14
Clorpirifos	0,48 ± 0,16	0,12 ± 0,08	<LOD	0,11 ± 0,06	0,23 ± 0,09	0,26 ± 0,08
Dodina	0,29 ± 0,11	0,32 ± 0,13	0,67 ± 0,22	0,52 ± 0,15	0,37 ± 0,13	0,49 ± 0,18
Metomilo	<LOD	<LOD	<LOD	0,12 ± 0,07	<LOD	<LOD
Farmacos						
Atenolol	0,22 ± 0,23	0,20 ± 0,18	0,22 ± 0,08	0,12 ± 0,13	0,55 ± 0,21	0,24 ± 0,17
Carbamazepina	0,18 ± 0,06	0,19 ± 0,10	0,18 ± 0,08	1,22 ± 0,12	0,18 ± 0,09	0,35 ± 0,11
Ciprofloxacino	0,36 ± 0,04	<LOD	0,12 ± 0,06	0,16 ± 0,08	0,36 ± 0,25	0,37 ± 0,18
Diclofenaco	0,88 ± 0,25	0,43 ± 0,12	0,88 ± 0,32	0,97 ± 0,29	0,76 ± 0,19	0,58 ± 0,21
Ketoprofeno	1,28 ± 0,48	0,23 ± 0,15	1,88 ± 0,37	<LOD	0,58 ± 0,14	3,45 ± 0,96
Norfloxacina	0,24 ± 0,36	<LOD	<LOD	0,34 ± 0,12	0,24 ± 0,09	0,48 ± 0,15
Paracetamol	0,38 ± 0,11	<LOD	<LOD	0,028 ± 0,04	<LOD	<LOD
Sulfametoxazol	0,34 ± 0,36	<LOD	0,06 ± 0,03	0,19 ± 0,07	0,15 ± 0,10	0,19 ± 0,07
Trimetoprim	0,15 ± 0,09	0,03 ± 0,02	0,02 ± 0,01	0,15 ± 0,08	0,07 ± 0,03	<LOD

Otros compuestos farmacéuticos, como ketoprofeno y sulfametoxazol, mostraron menor frecuencia de aparición, aunque también fue significativa, detectándose en el 40 % y el 80 % de las muestras. El conjunto de estos resultados confirma que los fármacos constituyen el grupo de CE más prevalente en el efluente tratado.

En relación con los fitosanitarios, destacan dodina (presente en el 60 % de los muestreos) y clorpirifos, este último además clasificado como sustancia prioritaria según el RD 817/2015. La presencia simultánea de fitosanitarios en EDAR urbanas refleja la influencia de áreas agrícolas cercanas y arrastres difusos propios de la cuenca del Campo de Cartagena. En menor medida, sustancias como acetamiprid y metomilo aparecieron de forma puntual.

Respecto a los trihalometanos (THM), el compuesto más recurrente fue el cloroformo, con un 40 % de muestras positivas y concentraciones que pueden alcanzar valores máximos próximos a 6 µg/L en determinadas instalaciones. Aunque su presencia fue menos frecuente que la de los fármacos, su detección en

varias EDARs confirma la formación de subproductos de desinfección en los tratamientos terciarios.

El análisis comparativo entre las seis instalaciones reveló diferencias significativas en cuanto a la variedad y concentración de los CEs presentes. Algunas EDAR mostraron una composición de contaminantes más homogénea y niveles moderados, mientras que otras presentaron un espectro más amplio de analitos y concentraciones relativamente más elevadas.

Estos resultados fueron fundamentales para la selección de la planta donde instalar el prototipo a construir. De acuerdo con los criterios establecidos: variedad y concentración de emergentes, tipo de tratamiento secundario, calidad del efluente tratado, existencia de tratamientos terciarios y viabilidad operativa; la EDAR de Cabezo Beaza (gestionada por Hidrogea), emergió como la opción más adecuada, ya que presenta una mayor diversidad de CEs, tanto de origen urbano como agrícola. Se detectan concentraciones representativas de emergentes, que incluyen fármacos persistentes (carbamazepina, diclofenaco, ciprofloxacino, norfloxacino) y fitosanitarios relevantes como dodina.

La EDAR dispone de un tratamiento secundario y terciario estable, con efluentes compatibles para ensayos en continuo. Además, cuenta con personal disponible las 24 h, tiene un laboratorio propio, experiencia previa en plantas piloto y cercanía a la sede de la empresa Hidrotec, la encargada de la construcción del prototipo, lo que facilita una vez instalado el prototipo, la aplicación de medidas correctoras rápidas cuando proceda.

5.3.2. Prestaciones de la EDAR seleccionada. Ubicación del prototipo

La EDAR de Cabezo Beaza, seleccionada como emplazamiento del prototipo semiindustrial, constituye una instalación de referencia dentro de la red de depuración de la Región de Murcia (**Tabla 5.15**).

Está situada en un entorno agrícola y recibe un caudal aproximado de 35.000 m³/día. Trata fundamentalmente aguas residuales urbanas procedentes de la ciudad de Cartagena y su área metropolitana. Su configuración tecnológica y su capacidad operativa la convierten en una plataforma idónea para albergar ensayos piloto en condiciones reales.

Prestaciones y líneas de tratamiento de la EDAR. La planta dispone de una línea de tratamiento completa y altamente consolidada, que integra las siguientes etapas, como puede observarse en la **Figura 5.36**:

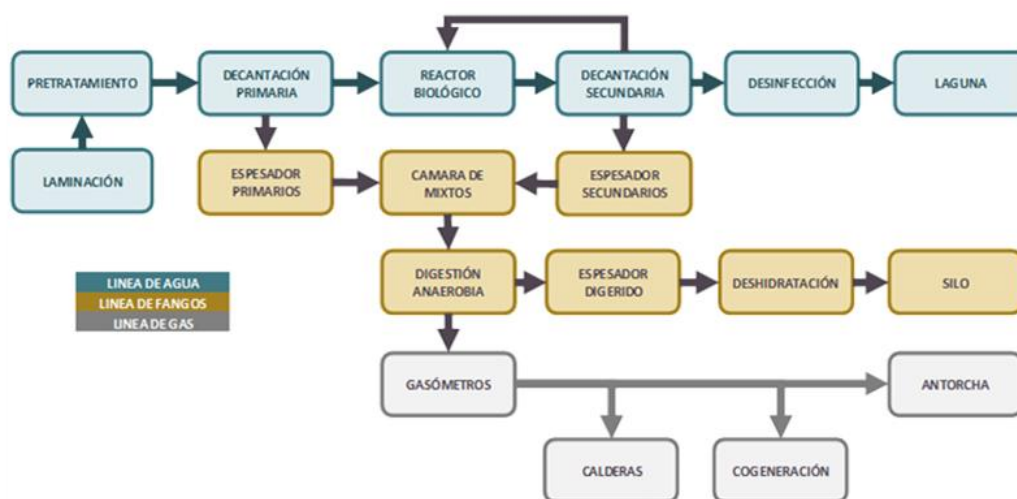


Figura V.36 Diagrama de flujo de procesos incluidos en la EDAR de Cabezo Beaza.

La línea de agua cuenta con un tanque de laminación, que regula el caudal de entrada para evitar sobrecargas hidráulicas. Dispone de un pretratamiento, que consta de una rejilla automática de 10 mm y un tamiz fino de 3 mm, ambos con sistemas de autolimpieza; incluyendo además las etapas de desarenado y desengrasado. Presenta una decantación primaria, donde se elimina en torno al 30 % de la carga contaminante mediante sedimentación gravitatoria. Además, cuenta con un reactor biológico, en el que los microorganismos reducen la materia orgánica y eliminan nitrógeno y fósforo.

Dispone de un sistema de decantación secundaria, que separa por gravedad los lodos biológicos del agua depurada, y un tratamiento terciario, donde se aplican protocolos de desinfección (cloración).

La línea de lodos provoca el espesamiento de los lodos, por gravedad para primarios y por flotación para los secundarios. Cuenta también con una unidad de digestión anaerobia a 35 °C, con producción de biogás. Finalmente, se someten a un proceso de deshidratación, para reducir el contenido de agua antes del transporte o valorización de los lodos.

La línea de gas incorpora gasómetros para el almacenamiento del biogás generado. Dispone de calderas que suministran calor a los digestores mediante combustión de biogás. también cuenta con motores de cogeneración, que producen energía eléctrica para autoconsumo de la EDAR, y una antorcha para la quema controlada del excedente de biogás. La **Figura 5.37** muestra una vista aérea de la instalación.



Figura V.37 Vista aérea de la localización de las líneas de tratamiento en la EDAR de Cabezo Beaza.

Una vez seleccionada la EDAR, se procedió a determinar la ubicación óptima del prototipo dentro del recinto. Se establecieron los siguientes criterios funcionales: (i) el prototipo debía situarse en un área que no interfiriera con las operaciones rutinarias de la planta; ii) debía garantizarse un acceso cómodo y seguro para las tareas de operación y mantenimiento; iii) era necesario disponer de un punto de captación de efluente tratado próximo o dotado de estación de bombeo; iv) se requería acceso a una línea de agua de servicio para limpiezas y apoyo al proceso; v) disponibilidad de suministro eléctrico adecuado; vi) espacio suficiente para permitir la entrada de maquinaria auxiliar si fuera necesario. Tras analizar varias alternativas y valorar conjuntamente estos criterios, se decidió ubicar el contenedor piloto en la zona noreste de la EDAR, junto a los decantadores secundarios (**Figura 5.38**).



Figura V.38 Vista aérea de la ubicación de la planta piloto en la EDAR de Cabezo Beaza.

Como podemos observar en la **Figura 5.38**, esta ubicación reunía condiciones óptimas para la operación del prototipo: i) proximidad al punto de captación del agua tratada y al canal de cloración; ii) acceso directo desde el vial interno, lo que facilita maniobras y transporte de equipos; iii) terreno llano y homogéneo, que redujo significativamente la necesidad de obras civiles adicionales; iv) cercanía a las líneas de suministro eléctrico y agua de servicio.

Para la instalación del prototipo se construyó una losa de hormigón diseñada para soportar el contenedor de 20" (High Cube), cuyo peso total supera las 8 toneladas (**Figura 5.39**). La losa incluye un canalón perimetral destinado a recoger y evacuar correctamente los vertidos de lavado. Asimismo, las fotografías mostradas en la **Figura 5.40** evidencian la excelente accesibilidad a los recursos hídricos (agua industrial), suministro eléctrico y captación del efluente tratado.



Figura V.39 Imágenes de la construcción de losa de hormigón (a) y losa terminada (b).



Figura V.40 Imágenes de la ubicación de los suministros necesarios para la instalación del prototipo en la EDAR de Cabezo Beaza.

El contenedor donde se instalará el piloto semiindustrial, se posiciono sobre la losa de hormigón, próximo a los decantadores secundarios y el vial de acceso y tránsito de la EDAR (**Figura 5.41**).



Figura V.41 Imágenes de la colocación del contenedor sobre la losa de hormigón en la EDAR de Cabezo Beaza.

La conexión del prototipo a la infraestructura de la EDAR requirió la ejecución de acometidas específicas (**Figura 5.42**), que incluyeran tres elementos hidráulicos fundamentales.



Figura V.42 Acometida entrada efluente y drenajes de depuradora al contenedor donde ira el piloto semiindustrial en la EDAR de Cabezo

En primer lugar, la alimentación de aguas residuales tratadas se llevó a cabo mediante una conducción enterrada, instalada en zanja desde el punto de captación hasta la losa de hormigón donde se ubicó la planta piloto, garantizando así un suministro estable y protegido frente a interferencias externas.

En segundo lugar, se habilitó una acometida de agua de servicio, igualmente ejecutada mediante tubería enterrada. Este suministro se emplea en las

operaciones auxiliares del sistema: lavados, limpiezas y alimentación de la línea de cribado rotativo y, dado que el agua industrial disponible en la EDAR presenta parámetros adecuados de calidad, caudal y presión, no fue necesaria la instalación de una línea adicional de agua potable.

Finalmente, se implementó un sistema de drenaje específico, formado por un pozo de sifón conectado a la red de desagüe de la EDAR, destinado a gestionar de forma segura las purgas, reboses y vertidos generados durante la operación rutinaria del prototipo.

Todas las obras civiles, instalaciones de acometidas y preparación del emplazamiento fueron ejecutadas por Hidrogea. La ubicación final del contenedor respondió de manera óptima a los criterios establecidos: mínima interferencia con la operación de la EDAR, disponibilidad de servicios, facilidad de acceso y seguridad operativa.

En cuanto a la acometida eléctrica del prototipo, se ejecutaron dos líneas de alimentación mediante cableado enterrado, diseñadas para garantizar un suministro estable y seguro durante la operación (**Figura 5.43**).



Figura V.43 Acometida eléctrica al contenedor donde ira el piloto semiindustrial en la EDAR de Cabezo Beaza.

La primera línea conecta el cuadro eléctrico principal de la planta piloto con uno de los cuadros de distribución de la EDAR. Esta instalación se realizó empleando un cable de sección $4 \times 6 \text{ mm}^2$ (cuatro conductores de 6 mm^2), protegido mediante un disyuntor termomagnético (TMCB), y permite suministrar hasta 20 A en corriente alterna, valor suficiente para la operación continua del sistema.

La segunda línea se destinó a la red de energía renovable del prototipo, concebida para alimentar los equipos asociados a tecnologías avanzadas de tratamiento: el módulo de fotocátalisis, el sistema de pulsos de luz y la bomba empleada en las operaciones de limpieza. La instalación conjunta de ambas líneas garantiza la segregación adecuada de consumos y la compatibilidad de los diferentes sistemas eléctricos integrados en el piloto.

5.3.3. Ingeniería de diseño e ingeniería de detalle del prototipo a nivel semiindustrial para el tratamiento de aguas.

Las diferentes estructuras fabricadas por separado se montan y conectan dentro de un contenedor marítimo de 20 pies para su traslado definitivo a la EDAR de Cabezo Beaza, para su instalación y puesta en marcha. La planta piloto se estructura en cuatro unidades modulares (etapas) principales (**Figura 5.44**).

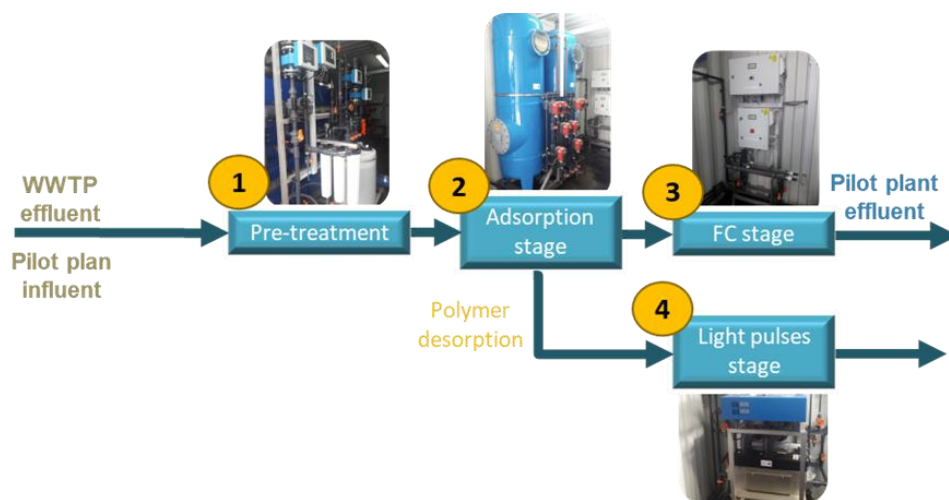


Figura V.44 Etapas de proceso independientes en el piloto semiindustrial.

En primer lugar, se incorpora un sistema de pretratamiento destinado a eliminar la materia orgánica y los sólidos remanentes del efluente (etapa 1, **Figura 5.45 a**).



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura V.45 Imágenes de los equipos del prototipo instalado en la EDAR en el piloto semiindustrial.

A continuación, el agua pretratada pasa a la etapa de adsorción, donde se consigue una eliminación parcial de los CE_s mediante el polímero de CDs (etapa 2, **Figura 5.45 b**). Posteriormente, el efluente atraviesa un proceso de oxidación avanzada fotocatalíticos (etapa 3, **Figura 5.45 c**), cuya función es completar la eliminación de los CE_s que no hayan sido retenidos en la fase anterior.

5.3.3.1. Producción del polímero adsorbente a gran escala

Durante la fase inicial del proyecto se empleó un polímero de β -ciclodextrinas reticulado con epiclorhidrina (β -CDs-EPI), cuya síntesis en el laboratorio resultó adecuada para la etapa de validación, a pequeña escala, permitiendo obtener los parámetros necesarios para el diseño hidrodinámico del prototipo semiindustrial. Sin embargo, cuando se planteó el escalado del material adsorbente hacia volúmenes compatibles con la operación continua del piloto semiindustrial, surgieron limitaciones importantes. La producción interna de polímero estaba restringida a aproximadamente 50 g/día, incluso tras optimizar los procedimientos de síntesis hasta 250 g/día, estábamos muy por debajo de las necesidades reales del sistema.

Se exploró la posibilidad de externalizar la fabricación, pero varios proveedores industriales señalaron que el proceso de entrecruzamiento con EPI implica riesgos asociados a la liberación de especies cloradas durante la apertura del epóxido, lo que obliga a emplear medidas de seguridad adicionales que encarecen y dificultan su producción a gran escala. Este aspecto, unido a la necesidad de garantizar un proceso seguro, reproducible y compatible con la normativa ambiental y laboral, llevó a descartar su escalado industrial, pasando a explorar vías alternativas.

Ante esta situación, se evaluaron las prestaciones de un polímero también basado en ciclodextrinas (β -CD-BDE), cuyo entrecruzamiento con 1,4-butanodiol diglicidil éter (BDE) y posterior funcionalización con 1,4-diazabicyclo [2.2.2]octano (DABCO), no genera compuestos tóxicos ni desprendimiento de cloro durante el proceso de síntesis, lo que lo convierte en una opción más segura y escalable para producción a gran escala. Una vez sintetizado, se llevó a cabo una comparación sistemática entre ambos materiales adsorbentes con el fin de valorar su idoneidad para su uso en el prototipo semiindustrial.

Los resultados mostraron que β -CD-BDE posee propiedades estructurales particularmente ventajosas frente al polímero β -CD-EPI. En primer lugar, su marcado carácter hidrofílico y su alto grado de hinchamiento favorecen la difusión del agua y la accesibilidad de los contaminantes al interior de la matriz polimérica. Además, la presencia de grupos amonio cuaternario confiere al polímero una polaridad elevada y una carga superficial positiva estable, lo que incrementa

notablemente su afinidad por contaminantes emergentes de carácter aniónico, como diversos fármacos y fitosanitarios estudiados.

La comparación realizada sobre muestras de agua enriquecida con paracetamol e ibuprofeno a concentraciones crecientes, con ambos polímeros trabajando *in batch*, con un tiempo de contacto entre el polímero y la disolución de contaminante de 10 minutos (con agitación magnética), mostro los siguientes resultados.

En el caso del paracetamol, el polímero β -CD-BDE muestra un incremento progresivo del porcentaje de eliminación desde el primer punto experimental hasta estabilizarse en torno al 30–32 % (Figura 5.46).

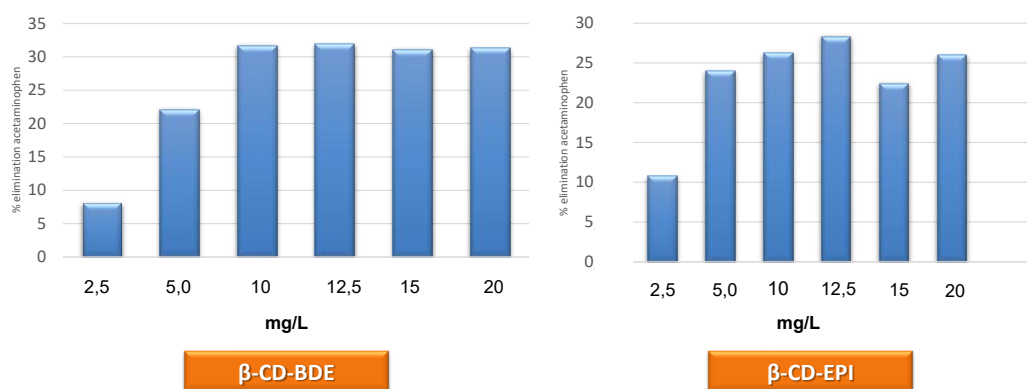


Figura V.46 Comparación de la capacidad de adsorción de ambos polímeros frente a paracetamol.

A partir de ese punto, la eficiencia se mantiene prácticamente constante, lo que indica que el sistema alcanza rápidamente un régimen cercano al equilibrio y que el polímero presenta una capacidad de adsorción relativamente estable en las condiciones ensayadas.

El polímero entrecruzado con EPI presenta porcentajes de eliminación algo menores y más variables. Podemos observar que en este caso la eliminación de paracetamol se sitúa en el intervalo 22–28 %, con un máximo a una concentración de paracetamol de 12,5 mg/L, con una ligera caída posterior. Así, aunque ambos materiales alcanzan valores de adsorción similares, el polímero β -CD-BDE ofrece una eliminación significativamente superior y, sobre todo, más estable, lo que sugiere una mayor afinidad global por el compuesto y una menor sensibilidad a pequeñas variaciones en las condiciones de operación.

Desde el punto de vista mecanístico, esta diferencia puede relacionarse con la mayor polaridad y carga positiva del β -CD-BDE, que favorece interacciones adicionales (electrostáticas y puentes de hidrógeno) con las formas ionizadas o parcialmente ionizadas del paracetamol, mientras que el polímero β -CD-EPI, más neutro e hidrofóbico, depende en mayor medida de interacciones de inclusión de tipo hidrofóbico en la cavidad interna de las CDs.

Las diferencias entre ambos polímeros son mucho más marcadas en el caso del ibuprofeno, un contaminante de carácter claramente aniónico a pH neutro. Así, con β -CD-BDE, el porcentaje de eliminación aumenta de forma muy acusada desde el primer punto experimental (menor concentración de contaminante), hasta el último, pasando de valores en torno al 15 % hasta aproximadamente 85–87 %. Es decir, en las mejores condiciones ensayadas se consigue una eliminación cercana al 90 %, lo que evidencia una afinidad muy elevada entre el ibuprofeno y la matriz polimérica (**Figura 5.47**).

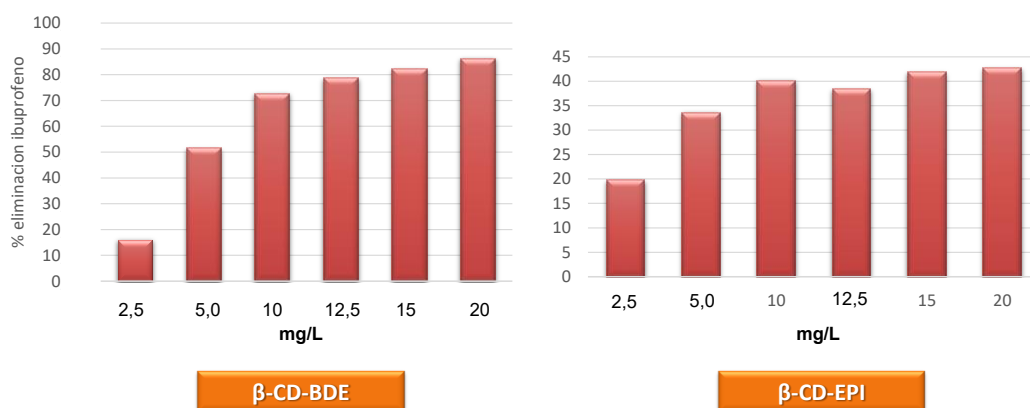


Figura V.47 Comparación de la capacidad de adsorción de ambos polímeros frente a ibuprofeno.

Por el contrario, el polímero EPI sólo alcanza eliminaciones máximas del orden del 40–43 %, incluso en las condiciones más favorables (mayor concentración de ibuprofeno). Aunque la eficiencia mejora respecto a los valores iniciales (18–20 %), el incremento es mucho más limitado.

Esta comparación pone de manifiesto que, para ibuprofeno, β -CD-BDE duplica aproximadamente la eficiencia de eliminación obtenida con el polímero β -CD-EPI. La diferencia es coherente con la naturaleza del material: la presencia de

grupos amonio cuaternario en β -CD-BDE proporciona una carga positiva permanente, lo que favorece interacciones electrostáticas muy intensas con el ibuprofeno, además de posibles interacciones de inclusión en las cavidades hidrofóbicas de las β -CD. En el polímero con EPI, carente de carga positiva, el mecanismo de retención se basa casi exclusivamente en interacciones hidrofóbicas y de inclusión, menos eficientes para un anión aromático y voluminoso como el ibuprofeno.

En cuanto al rendimiento operativo, se observó que el polímero β -CD-BDE presenta cinéticas de adsorción rápidas, con tiempos de equilibrio inferiores a los registrados para el polímero β -CD-EPI, y una capacidad de adsorción comparable o superior según el contaminante evaluado. A continuación, se diseñó un nuevo ensayo en flujo continuo con el fin de validar el comportamiento hidráulico y cinético del polímero β -CD-BDE en condiciones más próximas a la operación real del prototipo semiindustrial. Para ello se empleó el prototipo de laboratorio previamente utilizado en los estudios de escalado (**Figura 5.48**).



Figura V.48 Evaluación de la capacidad de adsorción en flujo del polímero β -CD-BDE frente a ibuprofeno.

Se utilizó ibuprofeno como compuesto modelo, a una concentración inicial de 2 mg/L, preparada en agua destilada. La columna de adsorción de 90 mm de diámetro ($\varnothing$), se cargó con 700 g del polímero β -CD-BDE, previamente hidratado, disponiéndose además una capa de cristal de sílice activada sobre la crepina inferior con el objetivo de asegurar una correcta distribución del flujo y evitar arrastres de partículas.

Las pruebas se llevaron a cabo bajo tres tiempos de contacto seleccionados (1, 2 y 5 minutos), ajustados mediante el control del caudal de alimentación para obtener las velocidades lineales deseadas dentro del régimen de operación en lecho fluidizado. A cada tiempo ensayado, se recogieron muestras del efluente a la salida de la columna y se determinó la concentración residual de ibuprofeno mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), observándose cambios significativos en la intensidad del pico cromatográfico (**Figura 5.49**) correspondiente al ibuprofeno (tiempo de retención de 6,8 min).

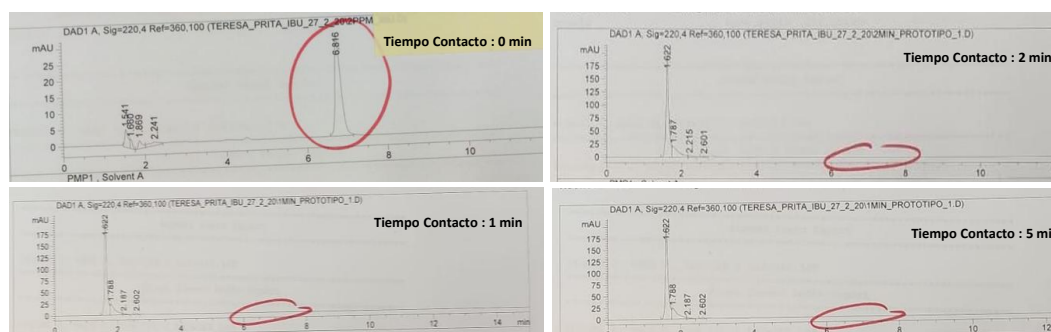


Figura V.49 Concentración de ibuprofeno determinada por HPLC en muestras tomadas a diferentes tiempos de contacto con el polímero trabajando en flujo.

En el cromatograma inicial (tiempo de contacto 0 min) se registró un pico intenso y definido, representativo de la concentración inicial del fármaco en ausencia de interacción con el polímero. Tras solo 1 minuto de contacto, se observó una disminución notable de la señal, evidenciando una eliminación rápida del ibuprofeno incluso a tiempos muy reducidos, lo que indica que el compuesto ha sido retenido por el material adsorbente, no apareciendo a tiempos de 2 y 5 minutos, demostrando que la fase de adsorción alcanza prácticamente su máximo rendimiento en tiempos extremadamente cortos.

Estos resultados confirman que el polímero β -CD-BDE posee una cinética de adsorción muy rápida en flujo continuo, comparable o incluso superior a la observada en los experimentos *in batch*. El comportamiento es coherente con las características fisicoquímicas del polímero, cuya elevada porosidad, grado de hinchamiento y accesibilidad de las cavidades de β -ciclodextrina facilitan una transferencia de masa muy eficiente en condiciones dinámicas.

Además, la respuesta observada contrasta con la del polímero tradicional β -CD-EPI, que requería tiempos de contacto superiores para alcanzar porcentajes

similares de eliminación. Esto refuerza la mejora introducida con el polímero β -CD-BDE, cuyo proceso de síntesis permite obtener materiales más hidrofílicos, menos densos y con mayores volúmenes libres accesibles, favoreciendo tanto la difusión del contaminante como su inclusión en las cavidades.

De igual forma, el proceso de desorción, evaluado en condiciones similares a las optimizadas para el prototipo de laboratorio, mostró que el polímero β -CD-BDE puede regenerarse de manera eficaz durante varios ciclos, manteniendo una fracción sustancial de su capacidad inicial. Aunque la regeneración no es completa debido a la coexistencia de interacciones electrostáticas e inclusiones en cavidades de β -CD, el comportamiento observado resulta suficiente para procesos de operación continua, especialmente si el material se combina con una etapa de oxidación avanzada.

En conjunto, estos resultados justifican la sustitución del polímero β -CDs-EPI por β -CD-BDE para su implementación en el prototipo semiindustrial. El nuevo material no solo evita los problemas de toxicidad y escalabilidad asociados al uso de EPI, sino que además mejora la compatibilidad con las condiciones reales del efluente, aumenta la estabilidad estructural del lecho y ofrece prestaciones de adsorción y regeneración adecuadas para el tratamiento continuo de contaminantes emergentes.

5.3.3.2. Puesta en marcha y validación operativa del prototipo semiindustrial.

Una vez completada la instalación del prototipo en la EDAR, incluyendo las acometidas eléctricas, hidráulicas y de drenaje, se procedió a la puesta en marcha y validación operativa del sistema. Este proceso incluyó la realización de las pruebas de aceptación en fábrica (FAT, del inglés *factory acceptance tests*) adaptadas al entorno de la planta depuradora, con el objetivo de verificar que todos los equipos se encontraban correctamente instalados, interconectados y operativos antes del inicio de la fase experimental.

Las pruebas se estructuraron en tres bloques principales: validación del circuito hidráulico, comprobación del circuito eléctrico y pruebas funcionales del sistema, siguiendo la secuencia que se detalla a continuación.

1. Verificación del circuito hidráulico.

Se llevó a cabo una revisión exhaustiva de todos los elementos hidráulicos del prototipo para garantizar la estanqueidad, correcta disposición y continuidad del flujo en cada línea del proceso. Las tareas incluyeron: i) instalación y comprobación de las tuberías de entrada de agua bruta, salida de agua tratada, rechazo y retorno, verificando cotas, pendientes y uniones; ii) revisión de bridas, enlaces de tres piezas, juntas y accesorios para asegurar la ausencia de fugas o tensiones mecánicas no deseadas; iii) carga del material adsorbente, 75 kg del polímero β -CD-BDE en cada una de las columnas de adsorción, y verificación de su distribución homogénea; iv) colocación de los cartuchos de microfiltración en sus carcasas correspondientes; v) instalación de los módulos de membranas cerámicas en el sistema de ultrafiltración, incluyendo su alineación, comprobación de juntas tóricas y cierre controlado de las bridas.

2. Verificación del circuito eléctrico.

A continuación, se validó el sistema eléctrico, asegurando la correcta alimentación de todos los equipos, la integridad del cuadro de control y la comunicación entre sensores, actuadores y el autómata programable: i) conexión de la acometida eléctrica al cuadro principal y verificación de las tensiones de servicio; ii) interconexión del cuadro de control con los elementos periféricos: bombas, sensores de nivel, válvulas motorizadas, instrumentación, etc.; iii) revisión de los circuitos internos del cuadro conforme a los esquemas eléctricos certificados; iv) ensayo individual del funcionamiento de cada elemento externo (bombas, válvulas, transmisores de presión y caudal, actuadores); v) verificación del sentido de giro de los motores y del suministro a la instalación; vi) programación y ajuste de los elementos electrónicos auxiliares; vii) comprobación de las entradas y salidas digitales y analógicas del autómata que controla el sistema.

3. Validaciones funcionales de puesta en marcha.

Completada la verificación mecánica y eléctrica, se procedió a evaluar el funcionamiento del sistema en condiciones reales, tanto en modo manual como en modo automático, mediante las siguientes actividades: i) ensayos de estanqueidad en todas las líneas del prototipo; ii) puesta en marcha del sistema de pretratamiento (microfiltración y ultrafiltración); iii) evaluación del sistema de adsorción en lecho fluidizado (**Figura 5.50**);



Figura V.50 . Imagen de la torre de adsorción 1, donde podemos observar la elevada capacidad de hinchamiento del polímero al ponerlo en contacto con el influente, en los ensayos de validación funcional del piloto semiindustrial.

iv) comprobación del funcionamiento del reactor de fotocatalisis; v) ejecución del proceso de desorción y verificación del movimiento de la disolución desorbente, tiempos de contacto y transferencia al tanque de rechazo; vi) ejecución de secuencias de funcionamiento en modo manual, ajustando válvulas, tiempos, consignas y caudales; vii) puesta en marcha en modo automático para validar tiempos, actuaciones del autómatas y cambios entre adsorción/desorción; viii) calibración de todos los equipos de medida (presión, caudal, nivel, pH) y ajuste de los puntos de señal; ix) comparación entre los valores teóricos de diseño y los valores de operación reales, verificando el cumplimiento de los parámetros establecidos.

Una vez realizadas las pruebas FAT se procedió a la puesta en marcha del equipo. Las **Figuras 5.51** y **5.52** muestran los valores de operación recogidos en el arranque del sistema.

	EQUIPO	UNIDAD	
DIA			16/11/2020
HORA			
TEMPERATURA ALIMENTACION	TT01	°C	24
PH ENTRADA	PH01	ud pH	9,15
TURBIDEZ ENTRADA	TB01	NTU	35,4
CAUDAL ALIMENTACION SISTEMA	FIT01	m³/h	2,9
CAUDAL RECIRCULADO UF	FIT02	m³/h	16,2
CAUDAL RETORNO UF	FIT03	m³/h	2,1
CAUDAL ADSORCIÓN	FI04	m³/h	0,8
TIEMPO CONTACTO	-	MIN	
PRESION ENTRADA µFILTRACION	PI01	BAR	4,6
PRESION SALIDA µFILTRACIÓN	PI02	BAR	3,8
PRESION ENTRADA ULTRAFILTRACIÓN	PIT01	BAR	2,9
PRESION SALIDA ULTRAFILTRACIÓN	PIT02	BAR	0,4
PRESION SALIDA ADSORCIÓN	PIT03	BAR	0,1

Figura V.51 Visualización de los valores de trabajo registrados por el operador en la puesta en marcha del piloto.

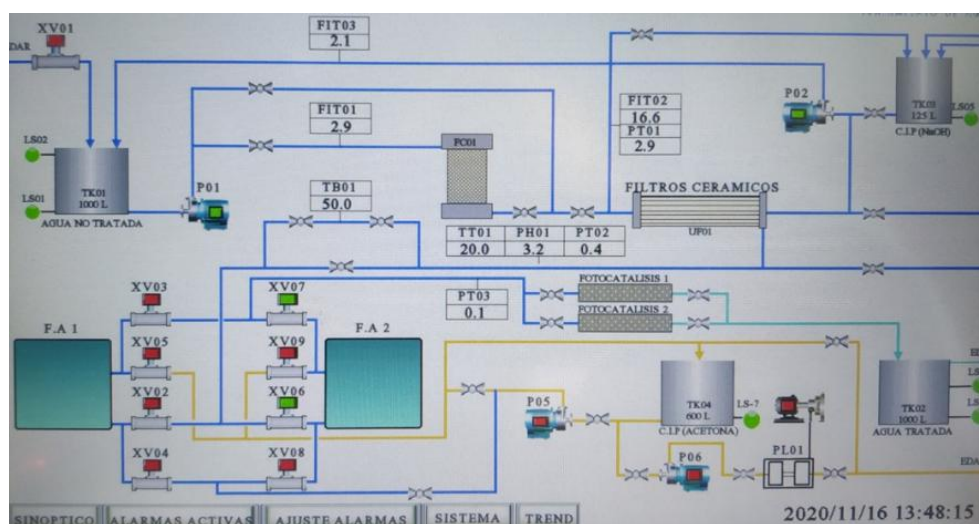


Figura V.52 Imagen del cuadro sinóptico de proceso en funcionamiento automático.

La evaluación del rendimiento del polímero se llevó a cabo el día 1 del ciclo, realizando una secuencia de muestreos temporales mientras el prototipo operaba en flujo continuo. Las muestras se recogieron en puntos estratégicos del sistema, como se especifica en la **Figura 5.53**:

- **SP1:** agua fortificada antes de entrar en el pretratamiento (válvula 1), representando la concentración inicial del contaminante.
- **SP2:** agua tras la ultrafiltración (válvula 2), permitiendo evaluar posibles pérdidas del contaminante en la etapa de pretratamiento.
- **SP3:** muestras tomadas a la salida del tanque de adsorción, donde se encuentra el polímero (válvula 3) a incrementos de 5 minutos (0, 5, 10, 15 y 20 min), permitiendo construir la curva de eliminación en flujo para ibuprofeno.
- **SP4:** muestra tras activar el sistema de fotocatalisis durante 5 min, evaluando su contribución a la eliminación residual de ibuprofeno.

La comparación entre la concentración inicial y la obtenida a diferentes tiempos permitió determinar la cinética de adsorción en condiciones reales de operación, así como diferenciar la contribución del polímero frente a las otras etapas del proceso.

El análisis cromatográfico realizado en las distintas etapas del proceso confirma de manera clara la eficacia del sistema combinado adsorción + fotocatalisis para la eliminación de ibuprofeno del efluente tratado (**Figura 5.54**).

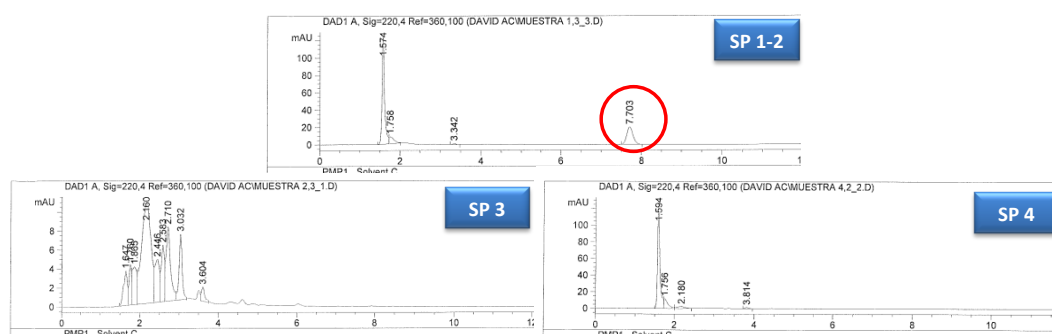


Figura V.54 Concentración de ibuprofeno determinada por HPLC en muestras tomadas en diferentes etapas del piloto semiindustrial instalado en la EDAR.

En las muestras 1 y 2, el cromatograma presenta el pico característico del ibuprofeno alrededor del tiempo de retención esperado (7,7 min), con una señal intensa y bien definida que sirve como referencia de la concentración inicial del contaminante.

Tras el paso del efluente por el lecho adsorbente de β -CD-BDE (muestra SP3), el pico correspondiente a ibuprofeno desaparece por completo, quedando únicamente el ruido basal propio del método. Este resultado demuestra la elevada afinidad del polímero por el fármaco, coherente con su estructura altamente reticulada y con la presencia de cavidades (β -CD) capaces de alojar moléculas hidrofóbicas y de tamaño medio como el ibuprofeno. La combinación de interacciones huésped-hospedador, enlaces de Van der Waals y posibles interacciones iónicas débiles explica la eficiencia observada.

El día 4, tras completar el periodo de adsorción, se procedió a la regeneración del polímero mediante una solución de NaCl a 13 g/L (0,1 M). Esta solución se recirculó a través del lecho adsorbente durante 30 minutos a un caudal de 1.200 L/h, desplazando los contaminantes previamente adsorbidos hacia el tanque de rechazo. Esta etapa permitió evaluar: i) la capacidad de liberación del polímero, ii) la eficiencia del proceso de desorción; y iii) el grado en que el polímero puede ser reutilizado en sucesivos ciclos.

La primera vez que se ejecutó este proceso, el tanque de rechazo fue lavado exhaustivamente para evitar interferencias en la cuantificación.

Estas pruebas se llevaron a cabo recogiendo las corrientes de salida en el tanque de desorción (**Figura 5.53**) y bombeándolas de vuelta al sistema para ser tratada por el sistema de luz pulsada, mediante una bomba capaz de funcionar a caudales más bajos y una tubería de retorno para la recirculación. Como se puede apreciar en la **Figura 5.55**, el sistema de recirculación implementado aumentó efectivamente la degradación de ibuprofeno, que fue del 19 % en el primer ciclo y del 73 % después de transcurridos tres ciclos.

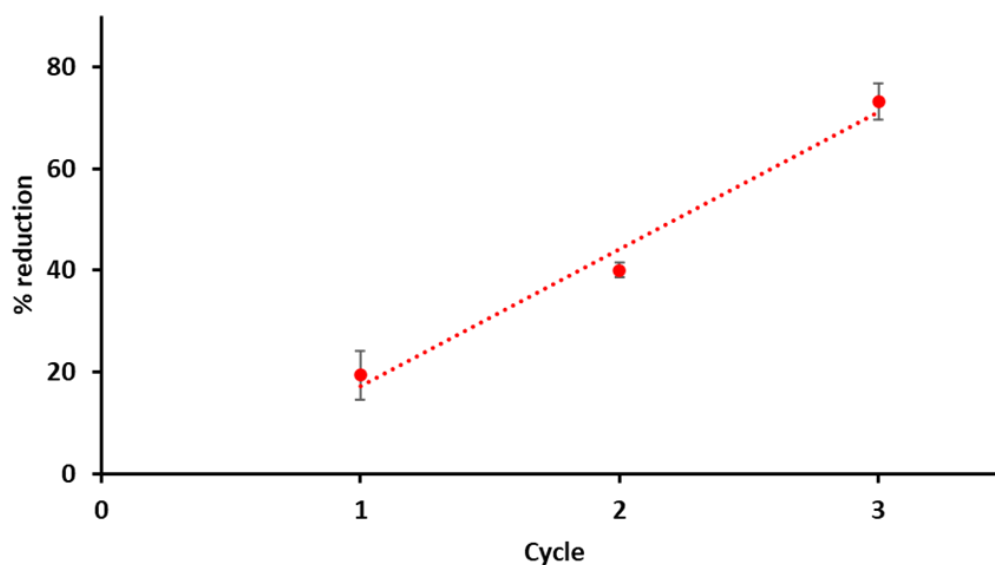


Figura V.55 Porcentaje de eliminación por luz pulsada del ibuprofeno desorbido del polímero con NaCl 0,1 M.

5.3.4.1. Efecto sobre las características fisicoquímicas y microbiológicas del agua

Al objeto de evaluar la eficacia del pretratamiento con MF y UF propuesto, en los puntos de muestreo SP1 y SP2 (antes y después del pretratamiento, respectivamente) se analizaron diferentes parámetros relativos a la calidad fisicoquímica del agua depurada, tales como pH, conductividad eléctrica, DQO, DBO₅, turbidez y sólidos en suspensión, además de los referentes a la calidad microbiológica del agua depurada como: *Coliformes totales*, *E. coli*, y esporas de *Clostridium perfringens*. En la Tabla 5.17 se muestran los datos analíticos de la calidad del agua correspondientes a los puntos de muestreo SP1 y SP2 tomados en seis días distintos.

Tabla V.17 Valores físicoquímicos y microbiológicos del agua antes (punto de muestreo SP1) y después del pretratamiento (punto de muestreo SP2).

Parámetro	Entrada (SP1)	Salida (SP2)
Conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2.467 $\pm$ 160	2.368 $\pm$ 143
Sólidos en suspensión (mg/L)	22 $\pm$ 13	<10
pH	8,1 $\pm$ 0,6	8,0 $\pm$ 1,0
DQO (mg O ₂ /L)	81 $\pm$ 22	52 $\pm$ 13
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	41 $\pm$ 10	24 $\pm$ 8
Turbidez (UNF)	4 $\pm$ 1	<0,1
<i>E. coli</i> (ufc/100 mL)	3.765 $\pm$ 3,543	<10
<i>C. perfringens</i> (ufc/100 mL)	6.400 $\pm$ 7,417	<10
Esporas <i>C. perfringens</i> (ufc/100 mL)	3.975 $\pm$ 3,305	<10

Los resultados reflejan la eficacia del pretratamiento propuesto, ya que se reducen considerablemente los valores de DBO₅, DQO, sólidos en suspensión y sobre todo la contaminación microbiana, antes de que el agua pase al reactor de adsorción. También observamos que el pretratamiento no afecta a la conductividad y al pH del efluente debido a que son tratamientos físicos y los tamaños de retención no afectan a la composición iónica del efluente.

5.3.4.2. Efecto sobre la eliminación de CEs en aguas

Una vez verificada la operatividad del prototipo y la eficacia del proceso de adsorción-desorción empleando ibuprofeno como compuesto modelo, se realizó un ensayo adicional con el objetivo de evaluar el comportamiento del sistema frente a la carga real de CEs presentes en el efluente secundario de la EDAR. Este ensayo permite determinar simultáneamente (i) la concentración real de CE que entra en el sistema y (ii) la capacidad del tratamiento individual de adsorción y el efecto combinado adsorción + fotocátalisis para eliminarlos bajo condiciones reales de operación.

Para ello, se puso en marcha la planta piloto en modo continuo, manteniendo las condiciones hidráulicas y de operación previamente optimizadas. Tras la primera hora de funcionamiento, periodo necesario para asegurar la estabilización del flujo, la saturación inicial del lecho fluidizado y el régimen estacionario del pretratamiento se procedió a la toma de muestras.

Se recogieron muestras por triplicado cada hora, durante tres horas consecutivas, en los siguientes puntos del proceso:

- SP2: El muestreo a la salida del pretratamiento: permite caracterizar la carga contaminante que llega al sistema de adsorción tras la MF y UF, así como evaluar la posible retención parcial de compuestos por estas etapas.
- SP3: A la salida del reactor con polímero adsorbente, tras el paso por el lecho de β -CD-BDE se realiza otra medida para determinar la fracción de contaminantes eliminada exclusivamente por adsorción.
- SP4: A la salida del sistema de fotocátalisis se muestrea de nuevo al objeto de evaluar la capacidad del PAO para eliminar los compuestos no retenidos en la fase de adsorción o liberados por desorción instantánea del polímero.

Este esquema de muestreo (**Figura 5.53**) permite disponer de una visión dinámica de la eficiencia del sistema a lo largo del tiempo, detectar posibles fluctuaciones en la concentración influente y determinar el grado de eliminación aportado por cada una de las etapas del proceso. Asimismo, el muestreo por triplicado asegura la reproducibilidad y solidez estadística de los resultados obtenidos. En la **Tabla 5.18** se muestran los resultados registrados de diferentes CEs en agua de EDAR, antes y después de pasar por el piloto semiindustrial.

Tabla V.18 Resultados de diferentes contaminantes emergentes en agua de EDAR, antes y después de pasar por el piloto semiindustrial

Compuesto	Masa monoisotópica	Rango lineal (ng/L)	SP2 (antes de CDs)		SP3 (después de CDs)		E1	SP4 (después de POA)		E2
			Media	SD	Media	SD	(%)	Media	SD	(%)
Alprazolam	308,0829	0,1-1000	17,21	1,24	10,65	0,67	38,16	9,95	0,78	42,18
Amantadine	151,1361	5-1000	302,26	27,96	186,563	18,65	38,28	177,707	25,65	41,21
Atenolol	266,1631	0,1-1000	245,29	18,94	200,63	3,18	18,20	175,48	9,68	28,46
Azithromycin	748,5085	5-1000	399,60	7,85	208,90	32,31	47,72	183,96	13,56	53,96
Benzeilecgonina	289,1314	0,25-1000	1,86	0,58	1,12	0,09	39,78	0,78	0,18	57,94
Benzotriazole	119,0483	1-1000	883,93	73,66	215,09	15,37	75,67	182,74	2,16	79,33
Bezafibrate	361,1081	1-1000	39,88	1,40	19,51	2,88	51,09	17,19	0,82	56,89
Bromazepam	315,0007	5-1000	8,01	0,62	5,70	1,40	28,88	6,53	0,65	18,56
Carbamazepine	236,0950	0,1-1000	213,18	9,52	171,96	5,95	19,34	167,48	4,63	21,44
Carbamazepine_epoxide	252,0899	5-1000	91,03	24,68	37,97	3,32	58,29	27,96	3,83	69,29
Citalopram	324,1638	0,1-1000	138,56	14,48	111,46	1,00	19,56	112,09	3,88	19,11
Clarithromycin	747,4768	0,5-1000	12,92	0,51	9,81	1,19	24,08	8,80	1,64	31,84
Climbazole	292,0979	0,1-1000	128,31	3,08	98,16	3,08	23,50	91,44	6,25	28,73
Codeina	299,1521	1-1000	130,67	15,62	77,33	1,90	40,82	78,51	5,12	39,91
Cotinine	176,0950	0,5-1000	263,77	35,38	181,23	8,27	31,29	181,08	16,51	31,35
Crotamiton	203,1310	0,25-1000	3,58	0,30	1,24	0,22	65,38	0,86	0,26	76,00
Desamino_oxo_Lamotrigine	255,9919	5-1000	246,72	22,76	208,32	14,87	15,57	214,70	4,12	12,98
Diazepam	284,0717	0-1000	57,46	12,31	29,17	2,84	49,24	30,06	4,64	47,69
Diltiazem	414,1613	1-1000	17,24	5,09	1,01	0,98	94,15	0,38	1,17	97,80
Dimethylxanthine	180,0647	5-1000	43,90	7,48	17,61	3,42	59,89	16,27	4,12	62,93
Fluconazole	306,1041	5-1000	250,02	11,84	197,58	12,76	20,98	186,69	13,14	25,33

			SP2 (antes de CDs)		SP3 (después de CDs)		E1	SP4 (después de POA)		E2
Compuesto	Masa monoisotópica	Rango lineal (ng/L)	Media	SD	Media	SD	(%)	Media	SD	(%)
Hydroxychloroquine_sulfate	335,1764	1-1000	16,47	3,27	11,00	1,02	33,20	11,49	1,42	30,26
Lamotrigine	255,0079	1-1000	397,96	58,86	140,64	19,96	64,66	134,69	35,36	66,15
Lamotrogine_N2-oxide	271,0028	1-1000	29,18	6,09	22,64	2,60	22,43	20,08	2,31	31,21
Lidocaine	234,1732	0,5-1000	286,60	16,49	227,32	6,51	20,69	208,15	4,02	27,37
Lincomycin	406,2138	1-1000	47,61	3,80	21,87	3,01	54,07	20,61	4,40	56,72
Lorazepam	320,0119	0,05-1000	417,63	19,00	334,13	13,92	19,99	327,46	10,32	21,59
Metadona	309,2093	0,05-1000	42,09	8,68	8,33	1,46	80,22	3,47	0,34	91,75
Metformin	129,1015	1-1000	742,46	34,61	384,80	19,99	48,17	337,70	34,96	54,52
Metoprolol	267,1834	0,1-1000	17,15	1,61	13,94	0,70	18,68	14,12	0,98	17,63
Metronidazole	171,0644	0-1000	25,02	1,36	11,67	0,54	53,34	11,31	1,28	54,79
Midazolam	325,0782	0,25-1000	1,22	0,18	0,72	0,18	40,91	0,71	0,17	41,94
Morphine	285,1365	0,5-1000	12,64	1,19	n.d.		100,00	n.d.		100,00
N-acethyl_sulfamethoxazole	295,0627	1-1000	221,29	19,17	31,13	3,49	85,93	34,69	5,59	84,32
N-methyl_Lamotrigine	269,0235	0,1-1000	29,18	4,24	21,35	0,43	26,81	20,33	0,49	30,32
Norfluoxetine	295,1184	1-1000	87,71	4,73	49,31	2,85	43,78	35,79	5,53	59,19
O-desmethylvelafaxine	263,1885	1-1000	698,41	98,83	528,79	32,65	24,29	404,02	9,95	42,15
Oxazepam	286,0509	0,25-1000	361,69	14,59	276,91	6,74	23,44	241,97	24,90	33,10
Propranolol	259,1572	0,1-1000	133,01	6,53	101,08	1,87	24,00	86,52	5,13	34,95
Propyphenazone	230,1419	0,05-1000	107,57	13,55	55,89	4,56	48,04	49,42	5,06	54,06
Rosuvastatin	481,1683	1-1000	642,21	183,01	50,89	12,90	92,08	30,90	21,07	95,19
Sitagliptin	407,1181	0.5-1000	386,29	14,57	217,81	12,33	43,61	193,65	15,42	49,87
Sotalol	272,1195	0.1-1000	80,42	2,58	31,88	5,66	60,36	29,84	3,57	62,89

			SP2 (antes de CDs)		SP3 (después de CDs)		E1	SP4 (después de POA)		E2
Compuesto	Masa monoisotópica	Rango lineal (ng/L)	<i>Media</i>	<i>SD</i>	<i>Media</i>	<i>SD</i>	(%)	<i>Media</i>	<i>SD</i>	(%)
Sulfamethoxazole	253,0521	1-1000	664,25	89,32	455,91	17,96	31,37	436,44	25,74	34,30
Tramadol	263,1885	0,5-1000	934,69	70,79	668,03	17,98	28,53	649,27	23,30	30,54
Trimethoprim	290,1379	1-1000	82,20	4,73	56,93	1,63	30,74	40,34	1,58	50,92
Venlafaxine	277,2042	5-1000	877,40	56,93	564,22	25,41	35,69	449,04	28,16	48,82

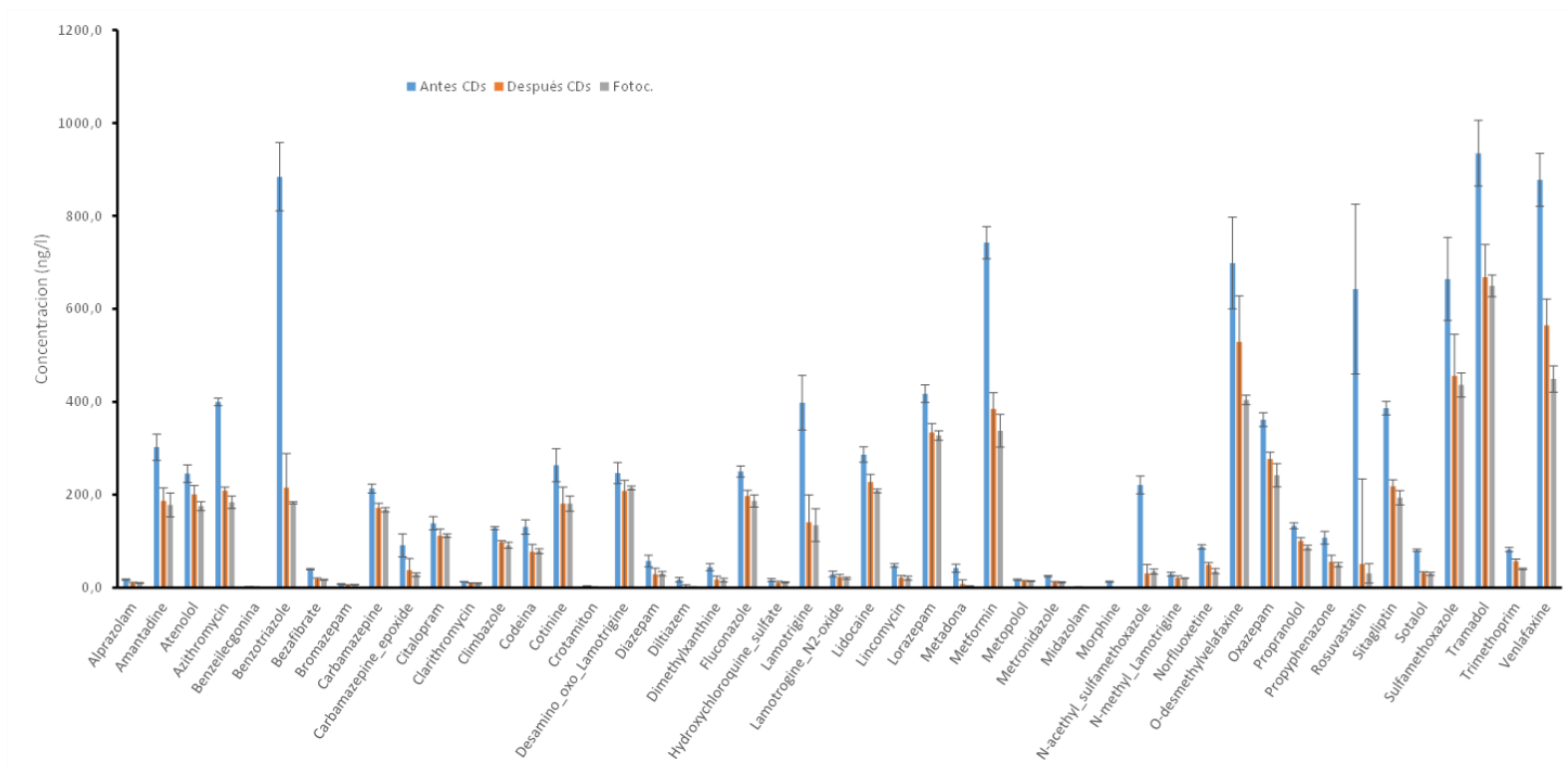


Figura V.56 . Niveles de concentración de CE's registrados después del pretratamiento (SP2), después del proceso de adsorción (SP3) y de después de fotocatalisis

El análisis comparativo de los tres puntos de muestreo (SP2, agua pretratada; SP3, tras la adsorción con el polímero de CDs; SP4, tras la fotocátalisis) permite cuantificar la contribución individual de cada etapa del sistema híbrido (**Figura 5.56**). Los datos muestran que el material adsorbente basado en CDs proporciona una reducción inicial significativa de la carga de CEs, mientras que la fotocátalisis actúa como una etapa de limpieza adicional, reforzando la eliminación en compuestos parcialmente retenidos por el polímero. Como podemos observar en la **Tabla 5.18**, la etapa de adsorción produjo reducciones significativas en una amplia gama de contaminantes, especialmente en aquellos de menor polaridad o con mayor afinidad por las cavidades del polímero. Algunos ejemplos representativos se muestran a continuación:

- Benzotriazol: reducción del 76 % ($883,9 \rightarrow 215,1$ ng/L), confirmando la elevada afinidad del polímero por este tipo de compuestos aromáticos.
- N-acetyl-sulfametoxazol: reducción del 86 % ($221,3 \rightarrow 31,1$ ng/L), uno de los mejores rendimientos observados.
- Rosuvastatina: eliminación superior al 92 % ($642,2 \rightarrow 50,9$ ng/L).
- Lamotrigina: reducción del 65 % ($398,0 \rightarrow 140,6$ ng/L).
- O-desmetilvenlafaxina: reducción del 24 %, moderada pero consistente ($698,4 \rightarrow 528,8$ ng/L).
- Citalopram: descenso del 20 % ($138,6 \rightarrow 111,5$ ng/L).
- Tramadol: reducción del 29 % ($934,7 \rightarrow 768,0$ ng/L).

Este patrón refleja que el polímero β -CD-BDE presenta una eficacia notable para compuestos aromáticos medianamente hidrofóbicos, mientras que la eliminación es limitada en fármacos muy hidrofílicos (ej., metformina o metronidazol) o de bajo peso molecular, cuya afinidad por la cavidad de la ciclodextrina es reducida.

En general, más del 70% de los compuestos detectados se redujeron entre un 20 y un 90%, validando la idoneidad del polímero como primera barrera de eliminación.

Tras la etapa de adsorción, el tratamiento de fotocátalisis proporciona una depuración adicional, aunque con una magnitud dependiente del tipo de compuesto como se describe a continuación:

- Amantadina: : eliminación del 41 % ($302,3 \rightarrow 177,7$ ng/L).

- Azitromicina: eliminación del 54 % (399,6 → 184,0 ng/L).
- Carbamazepina: eliminación del 21 % (213,2 → 167,5 ng/L).
- Climbazol: eliminación del 29 % (128,3 → 91,4 ng/L).
- Sitagliptina: eliminación del 45 %. 386,3 → 193,7 ng/L).
- O-desmethylvenlafaxina: eliminación del 43 % (698,4 → 404,0 ng/L).

En varios compuestos (ej., benzotriazol, cotinina, citalopram), la fotocatálisis produjo reducciones menores o estabilizadas, lo cual indica que, la mayor parte del compuesto ya había sido retenido por el polímero. La molécula presenta baja fotoreactividad bajo las condiciones aplicadas. En otros casos, como tramadol, el valor SP4 fue muy similar a SP3, lo que sugiere la necesidad de incrementar el tiempo de residencia o la potencia del módulo fotocatalítico para especies menos oxidables.

En conjunto, la secuencia adsorción + fotocatálisis permite reducir fuertemente la concentración de la mayoría de CEs en la primera etapa, eliminar adicionalmente fracciones remanentes mediante oxidación avanzada, minimizar la presencia de productos de transformación, al actuar la fotocatálisis sobre el agua residual del proceso de desorción y sobre el efluente post-adsorción.

El comportamiento observado confirma que el reactor de CDs actúa como etapa principal de eliminación, mientras que la fotocatálisis opera como etapa de limpieza adicional, imprescindible para alcanzar valores finales más cercanos a la eliminación completa de compuestos parcialmente adsorbibles o fotolábiles.

5.3.4.3. Ensayos de estabilidad

Por último, se llevó a cabo un estudio en el piloto semiindustrial, donde se fueron tomando muestras semanalmente, durante un año, procediendo además de evaluar la calidad fisicoquímica y microbiológica del agua tras pasar por el prototipo, a determinar la capacidad de eliminación de CEs.

Los resultados confirman la estabilidad operativa del material adsorbente de CDs y la contribución del proceso fotocatalítico de oxidación avanzada.

En todas las campañas de muestreo, independientemente de la estación del año y del tipo de fitosanitario, el reactor de CDs mostró una eficiencia del 100 %, eliminando completamente las trazas detectadas en el influente. Este comportamiento confirma la elevada afinidad de las CDs por moléculas de carácter

hidrofóbico o semipolar, así como la robustez del proceso de adsorción frente a variabilidad estacional en la composición del agua residual tratada.

A diferencia de los fitosanitarios, los compuestos farmacéuticos mostraron una mayor heterogeneidad en su comportamiento, tanto en su frecuencia de detección como en su grado de eliminación. Siete compuestos fueron recurrentes: 4-aminoantipirina, carbamazepina, ciprofloxacina, diclofenaco, ketoprofeno, ofloxacina y venlafaxina, mientras que el resto apareció de manera esporádica o no fue detectado.

El reactor de CDs mostró eficiencias muy elevadas para varios de ellos, destacando diclofenaco (92 % de eliminación) y ketoprofeno (87 % de eliminación), lo cual confirma la capacidad del polímero para retener moléculas aromáticas de tamaño medio y con cierto grado de hidrofobicidad.

Sin embargo, otros fármacos presentaron resistencias importantes al proceso de adsorción, como ofloxacina (32 % de eliminación) y venlafaxina (18,5 % de eliminación).

Estos valores reducidos pueden atribuirse a su alta polaridad, la presencia de grupos ionizables o estructuras químicas con baja afinidad por la cavidad de la β -CD, fenómenos ya descritos en estudios previos sobre interacción fármaco-CD.

Variabilidad estacional del rendimiento del sistema híbrido:

La eficacia global del conjunto Adsorción + PAO también mostró variaciones según la estación del año, lo que refleja los cambios naturales en la composición del efluente y en la concentración de CEs.

En invierno, la eliminación global tras la adsorción con CDs es del 47,3 % y tras el PAO es del 90 %. El rendimiento en invierno fue el más elevado, posiblemente debido a una menor carga orgánica competidora y temperaturas que favorecen la estabilidad de los complejos CD-contaminante.

En primavera la eliminación tras el paso por las CDs fue del 30,6 % y del 70,6 % al pasar por el PAO. La disminución respecto al invierno indica un incremento de compuestos hidrofílicos o interferentes en el agua tratada, lo que reduce la eficiencia de adsorción y aumenta la relevancia de la fotocatalisis.

En verano, la eliminación tras la adsorción con CDs fue del 29,7 % y tras el PAO fue del 73,5 %. El comportamiento es similar al de primavera, lo que sugiere

que la mayor carga de materia orgánica disuelta (propia de temperaturas elevadas) reduce la capacidad de adsorción y la fotooxidación compite con mayor presencia de radicales no deseados.

Interpretación global del comportamiento anual.

Los resultados anuales permiten extraer varias conclusiones clave:

La adsorción mediante CDs es altamente efectiva para fitosanitarios y para un amplio abanico de fármacos, especialmente aquellos con mayor hidrofobicidad o peso molecular moderado.

Existen fármacos estructuralmente resistentes al proceso de adsorción, lo que reduce el rendimiento medio del sistema y pone de relieve la necesidad de una etapa complementaria.

La fotocatalisis contribuye de manera decisiva a la eliminación de compuestos poco adsorbibles y permite recuperar eficiencias globales superiores al 70–90 %, dependiendo de la estación.

La combinación CD + PAO constituye un sistema robusto, capaz de tratar con éxito la variabilidad estacional y composicional del efluente de una EDAR real.

La repetida eliminación del 100 % de los fitosanitarios confirma la solidez del polímero y su estabilidad tras ciclos continuos de operación, adsorción y desorción.

Evaluación global de la eficacia del tratamiento terciario propuesto.

Los datos recopilados en la **Tabla 5.19** muestran el comportamiento del tratamiento terciario propuesto —basado en un proceso combinado de adsorción y fotocatalisis— frente a una amplia variedad de CEs presentes en aguas residuales tratadas. El análisis comparativo de las concentraciones iniciales (SP2) y finales (SP4) para tres muestras independientes permite evaluar la eficacia del sistema, identificando patrones de eliminación consistentes y tendencias operativas relevantes.

De manera general, se observa que el tratamiento presenta altas eficiencias de eliminación para un número significativo de compuestos, con porcentajes superiores al 80 % en diversos casos (por ejemplo, 4-hidroxiclofenaco,

diclofenaco, diltiazem, fipronil y sus metabolitos, rosuvastatina y sulfatiazol). Muchos de estos compuestos se caracterizan por su elevada persistencia en tratamientos convencionales, lo que resalta el potencial del sistema combinado propuesto para abordar sustancias de difícil eliminación.

Asimismo, se identifican eficiencias intermedias, generalmente entre el 30 % y el 70 %, en compuestos de alta solubilidad o estructura química resistente, como amantadina, hidroclorotiazida, carbamazepina epóxido o ácido salicílico. En estos casos, la eliminación sostenida entre las distintas muestras sugiere una buena estabilidad del proceso, aunque con margen de optimización en condiciones reales.

Por otro lado, algunos contaminantes presentan reducciones más modestas, inferiores al 25 % en varios casos (p. ej., alprazolam, acridona, benzotriazol en determinadas condiciones, citalopram o estrona). Estos resultados pueden asociarse a mecanismos de baja afinidad hacia los materiales adsorbentes, limitada fotodegradación bajo las condiciones empleadas o fenómenos competitivos relacionados con la matriz del agua residual.

La **Figura 5.57**, que representa el porcentaje de eliminación global por compuesto, permite visualizar de manera clara la distribución de eficiencias del proceso. Estos resultados confirman la existencia de tres grupos principales:

1. Compuestos altamente eliminados (>80 %), que muestran una clara sensibilidad al proceso combinado;
2. Compuestos con eliminación moderada (aprox. 30–70 %), cuyo comportamiento refleja una adsorción o fotodegradación parcial;
3. Compuestos de baja eliminación, que requieren ajustes adicionales del tratamiento o la incorporación de procesos complementarios.

En conjunto, estos resultados evidencian que el sistema terciario propuesto proporciona una eliminación significativa de una amplia gama de CEs mostrando una eficacia especialmente notable para compuestos farmacéuticos, fitosanitarios y metabolitos cuya presencia en efluentes tratados constituye un desafío ambiental relevante. Además, también se evidencia la robustez operativa y potencial de aplicación práctica. No obstante, la variabilidad observada entre compuestos sugiere la necesidad de adaptar ciertas condiciones de operación o explorar materiales y parámetros adicionales para maximizar la eficiencia en los contaminantes menos afectados.

Tabla V.19 Porcentajes de eliminación de CE's del proceso combinado de adsorción y fotocatalítico del tratamiento terciario propuesto

Compuesto	Muestra 1 (ng/L)			Muestra 2 (ng/L)			Muestra 3 (ng/L)		
	SP2	SP4	Eliminación (%)	SP2	SP4	Eliminación (%)	SP2	SP4	Eliminación (%)
4-Hydroxiclofenac	422,983	74,723	82	434,950	0,000	100	464,368	0,000	100
AcesulfameK	295,011	186,133	37	428,123	110,672	74	302,569	107,875	64
Acridone	23,278	15,448	34	24,039	17,146	29	20,042	17,756	11
Alprazolam	12,557	9,631	23	13,917	9,719	30	11,943	10,718	10
Amantadine	302,26	124,554	59	289,034	121,184	58	333,072	146,509	56
Atenolol	35,180	28,698	18	36,311	26,657	27	36,759	30,303	18
Azithromycin	121,009	96,178	21	226,168	95,086	58	399,60	132,538	67
Benzotriazole	3080,233	492,710	84	3299,555	436,428	87	2839,088	368,470	87
Bezafibrate	67,606	48,211	29	70,494	45,727	35	58,793	50,349	14
Bisphenol A	2219,136	1260,476	43	3233,669	1791,203	45	2131,566	1202,965	44
BP1	117,527	72,669	38	98,614	63,511	36	99,141	63,747	36
BP4	1579,926	1423,281	10	1675,268	1475,974	12	1543,660	1349,541	13
Bromazepam	5,430	4,759	12	5,060	4,636	8	5,282	4,754	10
Caffeine	84,910	65,486	23	101,191	88,192	13	151,018	95,018	37
Carbamazepine	150,555	124,720	17	165,391	114,092	31	151,421	122,004	19
Carbamazepine_epoxide	64,645	36,477	44	76,139	22,552	70	66,345	19,871	70
Citalopram	24,693	19,206	22	25,412	20,093	21	28,199	22,773	19
Climbazole	105,188	73,663	30	125,303	63,538	49	106,010	67,717	36
Codeina	13,023	10,515	19	14,068	7,765	45	12,338	6,185	50
Cotinine	53,994	42,096	22	61,532	48,595	21	67,623	42,357	37
Desamino_oxo_Lamotrigine	238,031	202,391	15	279,376	213,152	24	248,039	220,550	11

Compuesto	Muestra 1 (ng/L)			Eliminación (%)	Muestra 2 (ng/L)			Eliminación (%)	Muestra 3 (ng/L)			Eliminación (%)
	SP2	SP4			SP2	SP4			SP2	SP4		
Diazepam	74,036	69,158		7	71,630	52,247		27	64,401	49,425		23
Diclofenac	3906,595	109,205		97	3817,079	84,163		98	4570,817	106,145		98
Diltiazem	2,360	0,000		100	2,463	0,000		100	2,000	0,000		100
Dimethylxanthine	62,329	11,860		81	82,761	29,067		65	103,175	40,389		61
Estrone	6,801	6,240		8	6,953	5,967		14	6,049	5,155		15
Fipronil	13,705	4,777		65	15,360	1,431		91	14,302	1,020		93
Fipronil_Desulfinyl	2,479	0,684		72	3,763	0,535		86	3,833	0,735		81
Fluconazole	121,714	91,602		25	132,151	85,457		35	108,684	95,109		12
Fluconazole isomer	156,358	110,163		30	136,206	102,001		25	147,927	107,313		27
Gemfibrozil	2826,976	1915,030		32	3314,614	2288,568		31	2872,832	1301,809		55
Hydrochlorothiazide	1412,774	667,920		53	1489,220	559,103		62	1361,905	543,899		60
Lamotrigine	613,738	523,372		15	665,561	516,829		22	681,641	507,439		26
Lamotrogine_N2-oxide	29,732	17,401		41	22,264	13,749		38	19,675	15,444		22
Lidocaine_hydrochloride	199,555	143,761		28	207,832	149,792		28	189,153	163,392		14
Lorazepam	186,040	150,395		19	220,505	145,172		34	180,755	152,242		16
Losartan	27,990	22,120		21	26,241	20,850		21	28,115	22,240		21
Metadona	2,551	1,716		33	4,930	0,831		83	3,442	0,979		72
Metoprolol	8,904	7,864		12	10,055	8,213		18	9,024	6,849		24
Midazolam	0,823	0,551		33	0,911	0,499		45	0,618	0,279		55
N-methyl_Lamotrigine	4,817	4,308		11	4,410	4,118		7	5,097	3,912		23
O-desmethylvelafaxine	1982,462	1478,530		25	2135,482	1365,888		36	1808,950	1231,698		32
Oxazepam	201,252	142,640		29	239,944	135,746		43	202,652	132,064		35
Phenytoin	97,682	73,129		25	102,595	67,687		34	96,535	57,652		40

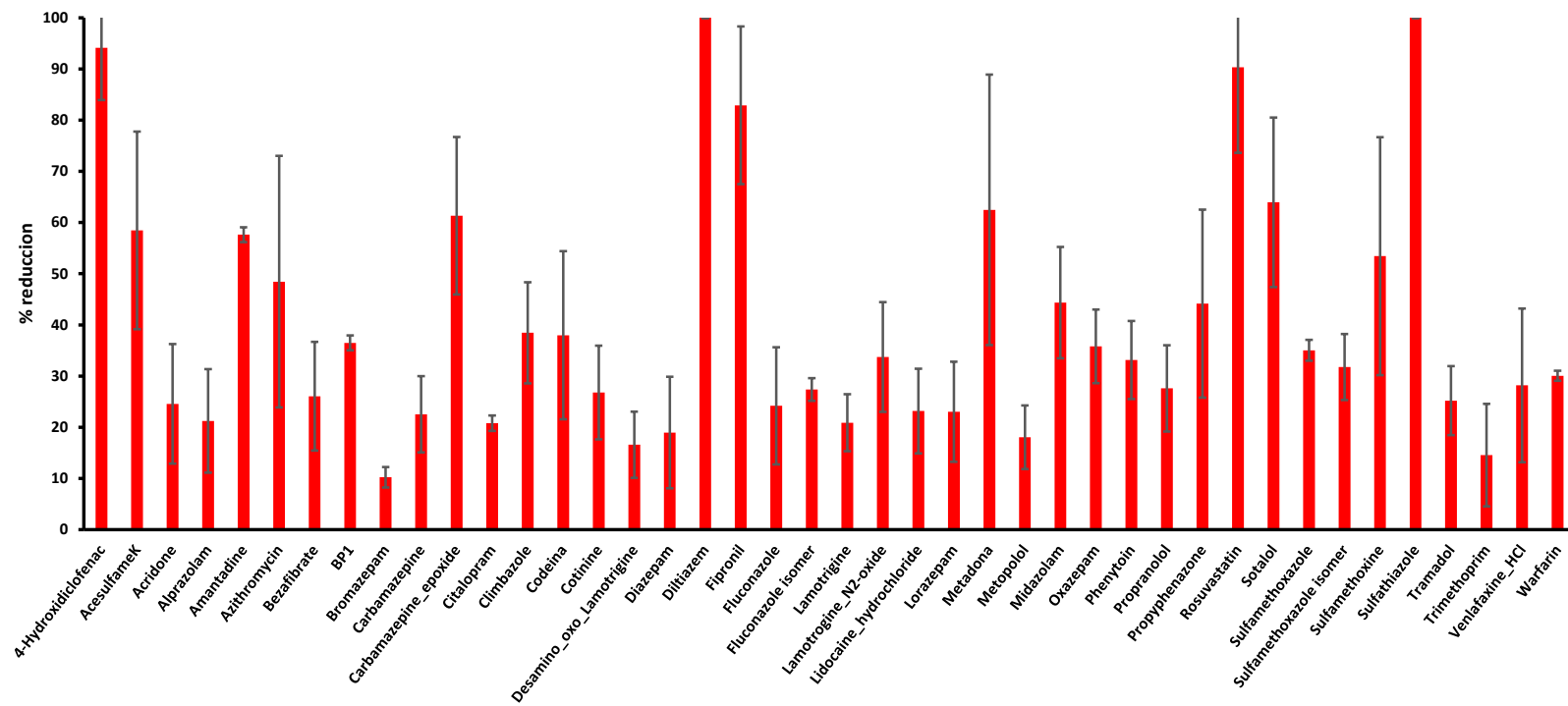


Figura V.57 Porcentajes de eliminación de CEs global del tratamiento terciario propuesto.

5.3.5. Optimización y mantenimiento del prototipo

Una vez evaluada la eficacia y el rendimiento de los procesos propuestos en el prototipo se deben tener en cuenta los condicionantes operacionales y el mantenimiento prioritario para el funcionamiento de la instalación.

El sistema consiguió operarse de manera continua en modo automático correctamente tras nueve meses de operación y ajuste de parámetros. Estos valores son habituales en sistemas piloto y más cuando la variabilidad del efluente es tan elevada, por tanto, consideramos el sistema válido para el propósito propuesto. Si bien, en el transcurso de las operaciones el sistema se ha sometido a labores de mantenimiento centradas en la frecuencia del cambio de los filtros de cartuchos de MF (filtros de disco de 25 μm), limpieza de las membranas cerámicas de la UF, y frecuencia de limpieza de las lámparas UV del proceso de fotocátalisis. Las columnas de adsorción también requieren mantenimiento, sobre todo cuando se produce un aumento de la pérdida de carga entre la entrada y salida mayor a un bar de presión, entonces es necesario realizar un proceso de lavado de arrastre para esponjar, descompactar el material adsorbente. En nuestro caso al trabajar en lecho fluidizado debemos comprobar que en la parte superior de los filtros no se ha compactado el adsorbente obstruyendo las crepinas de salida.

VI – CONCLUSIONES

VI. CONCLUSIONES

Los estudios desarrollados en la presente Tesis Doctoral han dado lugar a las siguientes conclusiones:

1. En relación a la evaluación del proceso de adsorción en condiciones de laboratorio, se determinó que el polímero de β -CDs-EPI es rápido. La cinética acelerada en fase inicial demostró el potencial del material para aplicaciones de alto caudal en sistemas de flujo continuo.
2. Igualmente, se demostró que el proceso de adsorción se ajustó de manera excelente al modelo de pseudo-segundo orden, lo que indicó que el mecanismo predominante es la quimisorción, la cual implica la formación de enlaces químicos entre el contaminante y la superficie del adsorbente.
3. Los ensayos de laboratorio pusieron de manifiesto que el equilibrio de adsorción se describió de forma óptima mediante el modelo de isoterma de Freundlich, lo que sugiere un mecanismo de adsorción multicapa sobre una superficie heterogénea, y el análisis termodinámico, a través del factor de separación del modelo de Langmuir, confirmó que el proceso de adsorción es favorable.
4. La evaluación de ciclos consecutivos de adsorción-desorción en condiciones *in batch*, demostró la robustez del polímero de β -CDs-EPI. La capacidad de mantener una capacidad de adsorción elevada tras la regeneración con tampón acetato es clave para la viabilidad económica y operativa en aplicaciones a gran escala, prolongando la vida útil del adsorbente y alineando el proceso con los principios de la economía circular.
5. Los parámetros fundamentales obtenidos en los ensayos *in batch* (cinética, equilibrio y capacidad de adsorción) sirvieron como base para el diseño conceptual del prototipo en flujo continuo. Esto incluyó la definición del rango operativo, la estimación del volumen de adsorbente requerido y la secuencia de trabajo (adsorción, regeneración y enjuague).
6. Al respecto de la validación del prototipo de adsorción en flujo continuo los ensayos demostraron que el proceso de adsorción debe realizarse en modo

lecho fluidizado. Los resultados obtenidos trabajando en modo filtración produce continuas paradas por compactación del adsorbente, siendo esto incompatible con un proceso en continuo.

7. Las velocidades de flujo no deben superar los 12 m/h. Velocidades superiores producen un desequilibrio en el lecho colapsando la parte superior del reactor y por consiguiente llevando el proceso a parada.
8. Las alturas de columna de lecho deben estar comprendidas entre 500-800 mm. Trabajar con alturas que sobrepasen estos valores obliga a elevar las medidas de altura útil del reactor incrementando costes y operatividad al proceso
9. El proceso de retrolavado se cancela al trabajar en lecho fluidizado. La finalidad del retrolavado es esponjar el adsorbente asegurando que todo el polímero entre en contacto con el efluente optimizando el proceso, al encontrarse el lecho continuamente en movimiento este paso del proceso deja de ser necesario.
10. La adsorción se optimiza con tiempos de contacto entre 3-5 minutos. Los resultados obtenidos en las pruebas de adsorción evidencian que con 5 minutos de tiempo de contacto los niveles de adsorción conseguidos son óptimos. Aumentar este tiempo no supone una mejora del rendimiento en cuanto a la adsorción y si provocaría un aumento de costes del sistema.
11. El rendimiento de la adsorción varía en función del tipo de compuesto y del número de estos presentes en el efluente. Como en todos los procesos de adsorción la interacción adsorbente/adsorbato es fundamental en el resultado de esta. Los resultados obtenidos en las pruebas han demostrado que el mismo compuesto sometido al proceso de adsorción en solitario tienen un rendimiento mucho mayor que cuando compite con otros CE's en el proceso y que el rendimiento del proceso depende significativamente de la estructura molecular de estos.
12. La evaluación en condiciones de flujo continuo, incluso bajo el efecto de la matriz del efluente, confirmó la viabilidad funcional del sistema. A pesar de la competencia por la materia orgánica, el polímero mantuvo una retención significativa de contaminantes, estableciendo la adsorción como una etapa de limpieza final eficaz.

13. El protocolo de enjuague combinado (lento y rápido) fue esencial para minimizar los efectos acumulativos del agente desorbente entre ciclos y asegurar la reproducibilidad y la estabilidad operativa del adsorbente en el sistema de flujo continuo.
14. En relación al prototipo a escala semiindustrial en una EDAR real, se completó exitosamente la ingeniería de diseño y detalle, lo que llevó a la construcción e instalación del prototipo híbrido a escala semiindustrial.
15. La calidad del efluente influye notablemente en el rendimiento de la adsorción y la eliminación de los CEs. Para que el proceso obtenga unos resultados óptimos el efluente debe de tener unas buenas características fisicoquímicas. El tratamiento terciario en la EDAR es fundamental para que el proceso sea viable y las directivas europeas ya están marcando el camino con las nuevas directrices y el calendario a seguir. Para conseguir la eliminación de CEs se introduce la obligatoriedad del tratamiento cuaternario que se implementará de manera progresiva en EDARs.
16. Un tratamiento basado en microfiltración con membranas cerámicas consigue reducir la DQO, los sólidos suspendidos totales, la turbidez y la eliminación de *E. coli*, *C. perfringens* y sus esporas. Los resultados confirman la necesidad del tratamiento terciario con anterioridad a la adsorción para mejorar la calidad físicoquímica del efluente permitiendo mejorar los resultados de la adsorción.
17. Con respecto a la eficacia del prototipo en condiciones reales de operación en la EDAR, los resultados pusieron de manifiesto que el sistema híbrido demostró un rendimiento global robusto y elevado. El reactor de CDs actuó como la etapa principal de eliminación. La fase de fotocátalisis se reveló un paso de limpieza final esencial, proporcionando una eliminación adicional para los compuestos menos adsorbibles y eliminando fracciones remanentes.
18. El sistema alcanzó la operación continua y estable en modo automático tras un periodo de nueve meses de ajuste de parámetros. Las directrices de mantenimiento esenciales para la continuidad operativa incluyen el cambio periódico de los filtros de microfiltración, la limpieza de las membranas de ultrafiltración y de las lámparas UV, y la aplicación de un protocolo de

lavado de arrastre en las columnas de adsorción por si la pérdida de carga aumenta.

VII - LIMITACIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

VII. LIMITACIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Las limitaciones encontradas en el proceso de validación del prototipo han estado centradas principalmente en dos categorías:

1. Calidad y adecuación del efluente.

A mayor calidad del efluente mejor resultado de adsorción, esta premisa se ve reflejada significativamente en nuestro estudio, ya que a valores altos de DBO₅, DQO, sólidos en suspensión, contaminación microbiológica y materia orgánica en el efluente peores son los resultados obtenidos.

Esto era predecible antes de comenzar el proceso de validación, pero los resultados obtenidos nos han dejado claro que no trabajar con un efluente adecuado limita notablemente los resultados. Como ya anticipa la directiva UE 2024/3019 las EDARs deben adecuarse progresivamente a mejorar la calidad de sus aguas depuradas mediante tratamientos terciarios que permitan obtener una mejora del efluente depurado en estas. Será entonces cuando las EDARs estén preparadas para instalar estos sistemas de eliminación de contaminantes emergentes y el proceso pueda automatizarse e integrarse de manera viable.

2. Características del polímero.

El proceso de elección del polímero no solo es complejo por tener que encontrar un compuesto con buenos rendimientos en la adsorción, es complejo por el trabajo y la búsqueda necesaria para conseguir un equilibrio en su síntesis que haga que el polímero utilizado se acerque a la idoneidad en el proceso seleccionado.

Las limitaciones detectadas no son pocas en este punto, a nivel industrial los sistemas de adsorción en flujo continuo están diseñados en columnas donde el fluido pasa a través de distribuidores con una luz de paso de 200 μm en adelante, además para optimizar el proceso las velocidades de trabajo deben ser elevadas y los tiempos de contacto cortos siendo todos estos condicionantes dependientes de las características del polímero. Por tanto, debemos encontrar un polímero con:

- Tamaño de partícula superior a 200 μm . De esta manera se podrán integrar los polímeros de ciclodextrinas como adsorbentes convencionales sin modificar los equipos existentes en el mercado

- Velocidades de trabajo altas, para optimizar la instalación de equipos. Esta relación nos permitirá mejorar la relación caudal tratado por unidad de superficie instalada.
- Buen rendimiento con bajos tiempos de contacto. Nos permitirá tratar mayor caudal de efluente para un mismo volumen de adsorbente.
- Capacidad de hinchamiento. Necesitamos encontrar un polímero en el que su relación hinchamiento vs capacidad de adsorción sea buena pero que no actúe como un gel que se compacte y sature los lechos de trabajo. Encontrar este equilibrio sería un avance notable en este tipo de tratamientos ya que nos permitiría trabajar en modo filtración y aumentar las velocidades de trabajo con una mejora global del proceso.

Se deberá trabajar por tanto en adecuar las capacidades del polímero al trabajo en flujo continuo. Hemos demostrado que el proceso es válido, pero si queremos que sea una opción como tratamiento de afino en una EDAR debemos optimizar el proceso para que sea tanto técnica como económicamente viable.

VIII - REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abujazar, M. S. S., Karaağaç, S. U., Amr, S. S. A., Alazaiza, M. Y., & Bashir, M. J. (2022). Recent advancement in the application of hybrid coagulants in coagulation- flocculation of wastewater: A review. *Journal of Cleaner Production*, 357, 131133. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131133>
- Adejumoke, A., Babatunde, A., Abimbola, O., Tabitha, A., Adewumi, D., & Toyin, O. (2018). Water pollution: Effects, prevention, and climatic impact. *Water Challenges in an Urbanizing World*, 33, 33-47. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72018>
- Almeida-Naranjo, C. E., Guerrero, V. H., & Villamar-Ayala, C. A. (2023). Emerging Contaminants and Their Removal from Aqueous Media Using Conventional/Non-Conventional Adsorbents: A Glance at the Relationship between Materials, Processes, and Technologies. *Water*, 15(8), 1626. <https://doi.org/10.3390/w15081626>
- Alshehri, H. S. (2025). Recent Advances in Nanomaterial-Based Wastewater Treatment: A Sustainable Approach. *Polish Journal of Environmental Studies*. <https://doi.org/10.15244/pjoes/205261>
- Anekwe, J., Abou-Elwafa Abdallah, M., & Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants*, 3. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>
- Arman, N. Z., Salmiati, S., Aris, A., Salim, M. R., Nazifa, T. H., Muhamad, M. S., & Marpongahtun, M. (2021). A Review on Emerging Pollutants in the Water Environment: Existences, Health Effects and Treatment Processes. *Water*, 13(22), 3258. <https://doi.org/10.3390/w13223258>
- Arroyave, J. M., & Avena, M. (2020). Determining rate coefficients for ion adsorption at the solid/water interface: better from desorption rate than from adsorption rate. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22, 11695-11703. <https://doi.org/10.1039/D0CP00993H>
- Barman, M. K., Bhattarai, A., & Saha, B. (2023). Applications of ion exchange resins in environmental remediation. *Vietnam J. Chem.*, 61(5), 629- 644. <https://doi.org/10.1002/vjch.202300027>
- Bilensoy, E. (2011). *Cyclodextrins in Pharmaceuticals, Cosmetics, and Biomedicine: Current and Future Industrial Applications*. <https://doi.org/10.1002/9780470926819>
- Bu, F., Gao, B., Yue, Q., Liu, C., Wang, W., & Shen, X. (2019). The combination of coagulation and adsorption for controlling ultra-filtration membrane fouling in water treatment. *Water*, 11(1), 90. <https://doi.org/10.3390/w11010090>
- Ceccone, C., Iudici, M., Ginepro, M., Zanetti, M., Trotta, F., & Bracco, P. (2023). Dextrin- Based Adsorbents Synthesized via a Sustainable Approach for the Removal of Salicylic Acid from Water. *Nanomaterials*, 13(20), 2805. <https://doi.org/10.3390/nano13202805>

- Cesteros, L., Ramírez, C., Peciña, A., & Katime, I. (2006). Poly(ethylene glycol- β -cyclodextrin) gels: Synthesis and properties. *Journal of Applied Polymer Science - J Appl Polym Sci*, 102, 1162-1166. <https://doi.org/10.1002/app.24390>
- Chon K, Lee S, Cho J. Removal of pharmaceuticals and personal care products by microfiltration, ultrafiltration and nanofiltration membranes: a comparative study. *J Membr Sci*. 2023;676:121648. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62657-8.00010-0>
- Crini, G. (2014). Review: Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 97(9), 1061–1085. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>
- Crini, G., & Grégorio, S. (2013a). Cyclodextrin-based materials for water purification: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 11(1), 1–18. <https://doi.org/10.1007/s10311-012-0384-5>
- Crini, N., & Grégorio, C. (2013a). Environmental applications of water-insoluble β -cyclodextrin-epichlorohydrin polymers. *Progress in Polymer Science*, 38, 344–368. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.06.005>
- de Souza, T. C., Carvalho, C. R., & Rosa, R. S. (2022). Occurrence and fate of pharmaceuticals in effluent and sludge from a wastewater treatment plant in Brazil. *Science of the Total Environment*, 708, 134908. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134908>
- Decisión de Ejecución (UE) 2015/495 de la Comisión de 20 de marzo de 2015 por la que se establece una lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas, de conformidad con la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo. Disponible en: <https://www.boe.es/doue/2015/078/L00040-00042.pdf>
- Decisión de Ejecución (UE) 2018/840 de la Comisión de 5 de junio de 2018 por la que se establece una lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas, de conformidad con la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, y se deroga la Decisión de Ejecución (UE) 2015/495 de la Comisión. Disponible en: <https://www.boe.es/doue/2018/141/L00009-00012.pdf>
- Decisión de Ejecución (UE) 2020/1161 de la Comisión de 4 de agosto de 2020 por la que se establece una lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas, de conformidad con la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo. Disponible en: <https://www.boe.es/doue/2020/257/L00032-00035.pdf>
- Decisión de Ejecución (UE) 2022/1307 de la Comisión de 22 de julio de 2022 por la que se establece una lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas, de conformidad con la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo. Disponible en: <https://www.boe.es/doue/2022/197/L00117-00120.pdf>
- Decisión de Ejecución (UE) 2025/439 de la Comisión de 28 de febrero de 2025 por la que se establece una lista de observación de sustancias a efectos de

- seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas, de conformidad con la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo. Disponible en: <https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/agua/temas/estado-y-calidad-de-las-aguas/contaminantes-emergentes-1/lista-de-observaci%C3%B3n/L00001-00006.pdf>
- Dharwal, M., Parashar, D., Shehu Shuaibu, M., Garba, S., Abubakar, S., & Baba Bala, B. (2020). Water pollution: Effects on health and environment of Dala LGA, Nigeria. *Materials Today: Proceedings*, 49, 3036-3039. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.496>
- Diniz, V., Cunha, D. G. F., & Rath, S. (2023). Adsorption of recalcitrant contaminants of emerging concern onto activated carbon: A laboratory and pilot-scale study. *Journal of Environmental Management*, 325, 116489. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116489>
- Directiva (UE) 2020/2184 del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2020 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. Disponible en: <https://www.boe.es/doue/2020/435/L00001-00062.pdf>
- Directiva (UE) 2024/3019 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 27 de noviembre de 2024, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/es/ALL/?uri=CELEX:32024L3019>
- 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, 85/513/CE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/2807/CEE del Consejo, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE. Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=uriserv%3AOJ.L.2008.348.01.0084.01.SPA&toc=OJ%3AL%3A2008%3A348%3ATOC>
- Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del consejo de 12 agosto de 2013 por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas. Disponible en: <https://www.boe.es/doue/2013/226/L00001-00017.pdf>
- Directiva 91/271/CEE del Consejo, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1991/271/oj?locale=es>
- Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/TXT/?uri=CELEX%3A32000L0060>
- Domènech, X., Jardim, W., & Litter, M. (2004). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Colección Documentos*.
- Eaktsang, N., Suma, Y., Mahiphot, J., & Thammasittirong, A. (2022). Contamination of antibiotics in effluent from municipal wastewater treatment plant. *Burapha Science Journal*, 27(2), 123–135. <https://scijournal.buu.ac.th/index.php/sci/article/view/3600>

- Elmoutez, S., Abushaban, A., Necibi, M. C., Sillanpää, M., Liu, J., Dhiba, D., Chehbouni, A., & Taky, M. (2023). Design and operational aspects of anaerobic membrane bioreactor for efficient wastewater treatment and biogas production. *Environmental Challenges*, 10, 100671. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2022.100671>
- Europea, C. (2021). Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones. La senda hacia un planeta sano para todos Plan de Acción de la UE: «Contaminación cero para el aire, el agua y el suelo». Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/HTML/?uri=CELEX:52021DC0400>
- Europea, C. (2019). *El Pacto Verde Europeo*. Retrieved 30/09/2025 Disponible en: https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en?prefLang=es&ettrans=es
- Feng, W., Deng, Y., Yang, F., Miao, Q., & Ngien, S. K. (2023). Systematic Review of Contaminants of Emerging Concern (CECs): Distribution, Risks, and Implications for Water Quality and Health. *Water*, 15(22), 3922. <https://doi.org/10.3390/w15223922>
- Fenyvesi, É., Barkács, K., Gruiz, K., Varga, E., Kenyeres, I., Zárar, G., & Szente, L. (2020). Removal of hazardous micropollutants from treated wastewater using cyclodextrin bead polymer - A pilot demonstration case. *J Hazard Mater*, 383, 121181. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121181>
- Filali-Meknassi, Y., Tyagi, R., Surampalli, R., Barata, C., & Riva, M. (2004). Endocrine- Disrupting Compounds in Wastewater, Sludge-Treatment Processes, and Receiving Waters: Overview. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 8. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-025X\(2004\)8:1\(39\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-025X(2004)8:1(39))
- García, J., García-Galán, M. J., Day, J. W., Boopathy, R., White, J. R., Wallace, S., & Hunter, R. G. (2020). A review of emerging organic contaminants (EOCs), antibiotic resistant bacteria (ARB), and antibiotic resistance genes (ARGs) in the environment: Increasing removal with wetlands and reducing environmental impacts. *Bioresource Technology*, 307, 123228. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123228>
- Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., et al. (2015). Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*, 3(1), 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>
- Gómez-Morte, M., Gabaldón-Hernández, J. A., Pellicer, J. A., Vílchez, A., & Núñez- Delgado, A. (2021). Adsorption mechanism-based screening of cyclodextrin polymers for adsorption and separation of pesticides from water. *Journal of Hazardous Materials*, 402, 123504. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123504>
- Gong, W., Bai, L., & Liang, H. (2024). Membrane-based technologies for removing emerging contaminants in urban water systems: Limitations, successes, and future improvements. *Desalination*, 590, 117974. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117974>

- Guillossou, R., Le Roux, J., Mailler, R., Soares Pereira-Derome, C., Gasperi, J., Rocher, V.,... & Barber, L. (2020). Influence of dissolved organic matter on the removal of 12 organic micropollutants from wastewater effluent by powdered activated carbon adsorption. *Water Research*, 172, 115487. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115487>
- Harley, K. G., Berger, K. P., Kogut, K., Parra, K., Lustig, R. H., Greenspan, L. C., Calafat, A. M., Ye, X., & Eskenazi, B. (2019). Association of phthalates, parabens and phenols found in personal care products with pubertal timing in girls and boys. *Human Reproduction*, 34(1), 109–117. <https://doi.org/10.1093/humrep/dey337>
- Heindel, J. J., Blumberg, B., Cave, M., Machtinger, R., Mantovani, A., Mendez, M. A., Nadal, A., Palanza, P., Panzica, G., Sargis, R., Vandenberg, L. N., & vom Saal, F. (2017). Metabolism disrupting chemicals and metabolic disorders. *Reproductive Toxicology*, 68, 3–33. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2016.10.001>
- Ho, L., Grasset, C., Hoefel, D., Dixon, M. B., Leusch, F. D., Newcombe, G., Saint, C. P., & Brookes, J. D. (2011). Assessing granular media filtration for the removal of chemical contaminants from wastewater. *Water Res*, 45(11), 3461–3472. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.005>
- <https://doi.org/10.3390/polym11061003>
- Jagadeesh, N., & Sundaram, B. (2023). Adsorption of pollutants from wastewater by biochar: A review. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 9, 100226. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100226>
- Jesus, F., Domingues, E., Bernardo, C., Pereira, J. L., Martins, R. C., & Gomes, J. (2022). Ozonation of Selected Pharmaceutical and Personal Care Products in Secondary Effluent—Degradation Kinetics and Environmental Assessment. *Toxics*, 10(12), 765. <https://doi.org/10.3390/toxics10120765>
- Ji, J., Kakade, A., Yu, Z., Khan, A., Liu, P., & Li, X. (2020). Anaerobic membrane bioreactors for treatment of emerging contaminants: A review. *Journal of Environmental Management*, 270, 110913. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110913>
- Jiang, T., Wu, W., Ma, M., Hu, Y., & Li, R. (2024). Occurrence and distribution of emerging contaminants in wastewater treatment plants: A globally review over the past two decades. *Science of The Total Environment*, 951, 175664. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.175664>
- Joss, A., Keller, E., Alder, A. C., Göbel, A., McArdell, C. S., Ternes, T., & Siegrist, H. (2005). Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research*, 39(14), 3139–3152. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.031>
- Jung, C., Weiner, C., Huhn, V., Klöppel, A., Hübner, U., Oswald, S. E., & Petri, R. (2022). Assessment of pharmaceuticals in various sewage treatment plants and effluent-receiving streams in Korea. *Water*, 15(22), 3897. <https://doi.org/10.3390/w15223897>
- Kamaraj, M., Babu, P. S., Shyamalagowri, S., Pavithra, M. K. S., Aravind, J., Kim, W., & Govarthan, M. (2024). β -Cyclodextrin polymer composites for the removal of pharmaceutical substances, endocrine disruptor chemicals, and

- dyes from aqueous solution: A review of recent trends. *Journal of Environmental Management*, 351, 119830. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119830>
- Kim, H., Choi, Y., & Kim, S. D. (2025). Pesticides in wastewater treatment plant effluents in the Yeongsan River Basin, Korea: Occurrence and environmental risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 494, 138660. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2025.138660>
- Köck-Schulmeyer, M., Villagrasa, M., López de Alda, M., Céspedes-Sánchez, R., Ventura, F., & Barceló, D. (2013). Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. *Science of the Total Environment*, 458-460, 466-476. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.010>
- Kolihova, A., Trokhymenko, H., Melnychuk, S. & Gomelya, M. (2019). Treatment of Wastewater Containing a Mixture of Heavy Metal Ions (Copper-Zinc, Copper- Nickel) using Ion-Exchange Methods. *J. Ecol. Eng.*, 20(11), 146–151. <https://doi.org/10.12911/22998993/112746>
- Kumari, S., Chowdhry, J., Kumar, M., & Chandra Garg, M. (2024). Zeolites in wastewater treatment: A comprehensive review on scientometric analysis, adsorption mechanisms, and future prospects. *Environmental research*, 260, 119782. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119782>
- Lauretta, R., Sansone, A., Sansone, M., Romanelli, F., & Appetecchia, M. (2019). Endocrine disrupting chemicals: Effects on endocrine glands. *Frontiers in Endocrinology*, 10, 178. <https://doi.org/10.3389/fendo.2019.00178>
- Li, X., Shen, X., Jiang, W., Xi, Y., & Li, S. (2024). Comprehensive review of emerging contaminants: Detection technologies, environmental impact, and management strategies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 278, 116420. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.116420>
- Liaquat, I., Munir, R., Abbasi, N. A., Sadia, B., Muneer, A., Younas, F., Sardar, M. F., Zahid, M., & Noreen, S. (2024). Exploring zeolite-based composites in adsorption and photocatalysis for toxic wastewater treatment: Preparation, mechanisms, and future perspectives. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 349, 123922. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.123922>
- Lin, L., Yang, H., & Xu, X. (2022). Effects of Water Pollution on Human Health and Disease Heterogeneity: A Review. *Frontiers in Environmental Science*, 10, Article 880246. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.880246>
- Liu, C., Crini, G., Wilson, L. D., Balasubramanian, P., & Li, F. (2024). Removal of contaminants present in water and wastewater by cyclodextrin-based adsorbents: A bibliometric review from 1993 to 2022. *Environmental Pollution*, 348, Article 123815. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.123815>
- Liu, D. H., & Lipták, B. G. (Eds.). (2020). *Wastewater treatment*. CRC Press.
- Liu, H., Cai, X., Wang, Y., & Chen, J. (2011). Adsorption mechanism-based screening of cyclodextrin polymers for adsorption and separation of pesticides from water. *Water Res*, 45(11), 3499-3511. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.004>

- Liu, Q., Zhou, Y., Lu, J., & Zhou, Y. (2020). Novel cyclodextrin-based adsorbents for removing pollutants from wastewater: A critical review. *Chemosphere*, 241, 125043. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125043>
- Liu, X., Hao, Q., Fan, M., & Teng, B. (2024). Carbonaceous adsorbents in wastewater treatment: From mechanism to emerging application. *Science of The Total Environment*, 955, 177106. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.177106>
- López del Pino, S. J., & Martín Calderón, S. (2017). *UF1666 - Depuración de aguas residuales* [Libro electrónico]. Editorial Elearning, S.L.
- López-Vázquez, C. M., Cervantes Carrillo, F. J., Buitrón Méndez, G., & Hernández García, H. A. (Eds.). (2017). *Tratamiento biológico de aguas residuales: Principios, modelación y diseño*. IWA Publishing.
- Lucas, M. S., & Peres, J. A. (2025). Industrial wastewater treatment by coagulation–flocculation–decantation and advanced oxidation processes: A review. *Water*, 17(13), 1934. <https://doi.org/10.3390/w17131934>
- Luo, J., Zhou, B., Xue, N., Han, Y., Liu, W., & He, T. (2025). Interaction of Layer-by-Layer Nanofiltration Membranes and PFAS: Filtration after Adsorption. *Environ Sci Technol*, 59(29), 15481-15492. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5c04092>
- Lv, S., Sun, T., Zhang, J., Li, Y., Zhang, S., & Gao, G. (2025). Adsorption behavior and mechanism of aqueous organic contaminants on β -cyclodextrin polymer. *Environ Res*, 275, 121435. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2025.121435>
- Malato, S., Fernandez-Ibanez, P., Maldonado, M., Blanco Galvez, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and Disinfection of Water by Solar Photocatalysis: Recent Overview and Trends. *Catalysis Today*, 147, 1-59. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>
- Matesun, J., Petrik, L., Musvoto, E., Ayinde, W., & Ikumi, D. (2024). Limitations of wastewater treatment plants in removing trace anthropogenic biomarkers and future directions: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 281, 116610. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.116610>
- Matsuo, T., Hanaki, K., Takizawa, S., & Satoh, H. (Eds.). (2001). *Advances in water and wastewater treatment technology: Molecular technology, nutrient removal, sludge reduction, and environmental health*. Elsevier.
- Mesquita, D. P., Quintelas, C., & Ferreira, E. C. (2023). Fate and occurrence of microplastics in wastewater treatment plants. *Environmental Science: Advances*, 2, 1616–1628. <https://doi.org/10.1039/D3VA00167A>
- Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment A critical review. *Water research*, 139, 118–131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>
- Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review. *Water research*, 139, 118–131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>

- Murcia-Salvador, A., Pellicer, J., Fortea, M., Gómez-López, V., Rodríguez López, M. I., Núñez-Delicado, E., & Gabaldon, J. (2019). Adsorption of Direct Blue 78 Using Chitosan and Cyclodextrins as Adsorbents. *Polymers*, 11.
- Nagy, Z. M., Molnár, M., Fekete-Kertész, I., Molnár-Perl, I., Fenyvesi, É., & Gruiz, K. (2014). Removal of emerging micropollutants from water using cyclodextrin. *Sci Total Environ*, 485-486, 711-719. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.003>
- Nimibofa Ayawei, A., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of Chemistry*, Article 3039817. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- Okoye, C. O., Okeke, E. S., Okoye, K. C., Echude, D., Andong, F. A., Chukwudozie, K. I., Okoye, H. U., & Ezeonyejiaku, C. D. (2022). Occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products (PPCPs) and pesticides in African water systems: A need for timely intervention. *Heliyon*, 8(3), e09143. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09143>
- Olea, N., & Fernández, M. (2007). Endocrine disruption. *Journal of Epidemiology & Community Health*, 61(5), 372–373. <https://doi.org/10.1136/jech.2006.047860>
- ONU (2014). *El agua: Fuente de vida 2005-2015. Programa de ONU-Agua para la vida.* Disponible en: https://sinia.minam.gob.pe/sites/default/files/siar-puno/archivos/public/docs/boletin_el_agua_fuente_de_vida.pdf
- Paíga, P., Figueiredo, S., Correia, M., André, M., Barbosa, R., Jorge, S., & Delerue-Matos, C. (2025). Occurrence of 97 pharmaceuticals in wastewater and receiving waters: Analytical validation and treatment influence. *J. Xenobiot.*, 15(3), 78. <https://doi.org/10.3390/jox15030078> MDPI+1
- Pellicer, J. A., Rodríguez-López, M. I., Fortea, M. I., Hernández, J. A. G., Lucas-Abellán, C., Mercader-Ros, M. T., & Ferrándiz, M. (2018). Removing of Direct Red 83:1 using α - and HP- α -CDs polymerized with epichlorohydrin: Kinetic and equilibrium studies. *Dyes and Pigments*, 149, 736–746. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.11.032>
- Pellicer, J. A., Rodríguez-López, M. I., Fortea, M. I., Lucas-Abellán, C., Mercader-Ros, M. T., López-Miranda, S., Gómez-López, V. M., Semeraro, P., Cosma, P., Fini, P., Franco, E., Ferrándiz, M., Pérez, E., Ferrándiz, M., Núñez-Delicado, E., & Gabaldón, J. A. (2019). Adsorption Properties of β - and Hydroxypropyl- β - Cyclodextrins Cross-Linked with Epichlorohydrin in Aqueous Solution. A Sustainable Recycling Strategy in Textile Dyeing Process. *Polymers (Basel)*, 11(2). <https://doi.org/10.3390/polym11020252>
- Pereira, M. F. R., Soares, S. F., Órfão, J. J., & Figueiredo, J. L. (2003). Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. *Carbon*, 41(4), 811-821. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00406-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00406-2)
- Petrovic, M., Gonzalez, S., & Barcelo, D. (2003). Analysis and Removal of Emerging Contaminants in Wastewater and Drinking Water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22, 685-696. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)01105-1](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01105-1)
- Ramis Cirujeda, J. (2019). *Aguas residuales urbanas* [Libro electrónico]. Editorial Elearning, S.L.

- Real Decreto 3/2023, de 10 de enero, por el que se establecen los criterios técnico-sanitarios de la calidad del agua de consumo, su control y suministro. Disponible en: <https://www.boe.es/buscar/pdf/2023/BOE-A-2023-628-consolidado.pdf>
- Real, F. J., Acero, J. L., & Matamoros, E. (2024). Removal of neonicotinoids present in secondary effluents by ferrate(VI)-based oxidation processes. *Environmental science and pollution research international*, 31(20), 29684–29694. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-33167-3>
- Rehman, S., Usman, Z., Aldraihem, M., Rehman, N., Rehman, I., & Ahmad, G. (2018). Endocrine disrupting chemicals and impact on male reproductive health. *Translational Andrology and Urology*, 7(3), 490–503. <https://doi.org/10.21037/tau.2018.05.17>
- Renard, E., Deratani, A., Volet, G., & Sebillé, B. (1997). Preparation and characterization of water soluble high molecular weight β -cyclodextrin-epichlorohydrin polymers. *European Polymer Journal*, 33(1), 49–57. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(96\)00123-1](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(96)00123-1)
- Rizzi, V., Romita, R., Gómez-López, V., Gubitosa, J., Gabaldon, J., Gorbe, M., Gómez-Morte, T., Cosma, P., & Fini, P. (2022). The synergistic action of cyclodextrin-based adsorbent and advanced oxidation processes for sulfamethoxazole removal from water. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03895-x>
- Rodgers, K. M., Udesky, J. O., Rudel, R. A., & Brody, J. G. (2018). Environmental chemicals and breast cancer: An updated review of epidemiological literature informed by biological mechanisms. *Environmental Research*, 160, 152–182. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.08.045>
- Romita, R., Rizzi, V., Semeraro, P., Gubitosa, J., Gabaldon, J., Gorbe, M., Gómez-López, V., Cosma, P., & Fini, P. (2019). Operational parameters affecting the atrazine removal from water by using cyclodextrin based polymers as efficient adsorbents for cleaner technologies. *Environmental Technology & Innovation*, 16, 100454. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100454>
- Salama, Y., Chennaoui, M., Sylla, A., Mountadar, M., Rihani, M., & Assobhei, O. (2014). Review of wastewater treatment and reuse in Morocco: Aspects and perspectives. *International Journal of Environmental Pollution Research*, 2(1), 9–25.
- Santamaría, L., Vicente, M. A., Korili, S. A., & Gil, A. (2020). Progress in the removal of pharmaceutical compounds from aqueous solution using layered double hydroxides as adsorbents: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104577. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104577>
- Schaefer, A., Nghiem, L., & Waite, T. (2003). Removal of the Natural Hormone Estrone from Aqueous Solutions Using Nanofiltration and Reverse Osmosis. *Environmental Science & Technology*, 37, 182–188. <https://doi.org/10.1021/es0102336>
- Sette Ramalho, R. (2021). *Tratamiento de aguas residuales* (D. Jiménez Beltrán & F. De Lora Soria, Trads.) [Libro electrónico]. Reverté.
- Shah, M. P., & Rodriguez-Couto, S. (Eds.). (2021). *Wastewater treatment reactors: Microbial community structure*. Elsevier.

- Shekhar, C., Khosya, R., Sharma, A. K., Thakur, K., Mahajan, D., Kumar, R., Kumar, S., & Sharma, A. K. (2025). A systematic review on health risks of water pollutants: classification, effects and innovative solutions for conservation. *Toxicology research*, 14(1), tfaf014. <https://doi.org/10.1093/toxres/tfaf014>
- Sherje, A. P., Dravyakar, B. R., Kadam, D., & Jadhav, M. (2017). Cyclodextrin-based nanosponges: A critical review. *Carbohydrate Polymers*, 173, 37–49. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.086>
- Syafrudin, M., Kristanti, R. A., Yuniarto, A., Hadibarata, T., Rhee, J., Al-Onazi, W. A., Algarni, T. S., Almarri, A. H., & Al-Mohaimed, A. M. (2021). Pesticides in Drinking Water-A Review. *International journal of environmental research and public health*, 18(2), 468. <https://doi.org/10.3390/ijerph18020468>
- Szejtli, J. (1998). Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. *Chemical Reviews*, 98(5), 1743–1754. <https://doi.org/10.1021/cr970022c>
- T., Ying, G., Brooks, B. W., Hou, D., Helbling, D. E., Sun, J., Qiu, H., Vogel, T. M., Zhang, W., Gao, Y., Simpson, M. J., ... Tiedje, J. M. (2024). Emerging contaminants: A One Health perspective. *The Innovation*, 5(4), 100612. <https://doi.org/10.1016/j.xinn.2024.100612>
- Tixier, C., Singer, H. P., Oellers, S., & Müller, S. R. (2003). Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters. *Environmental Science & Technology*, 37(6), 1061–1068. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/es025834r>
- Umar M. (2022). From Conventional Disinfection to Antibiotic Resistance Control-Status of the Use of Chlorine and UV Irradiation during Wastewater Treatment. *International journal of environmental research and public health*, 19(3), 1636. <https://doi.org/10.3390/ijerph19031636>
- United Nations. (2021). *Sustainable development goals: 17 goals to transform our world*. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/>
- Utzeri, G., Matias, P. M., Murtinho, D., & Valente, A. (2022). Cyclodextrin-Based Nanosponges: Overview and Opportunities. *Frontiers in Chemistry*, 10, 859406. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.859406>
- Vanzo, E. (1991). *Cyclodextrin polymer beads*. U.S. Patent No. 5,075,432. United States Patent and Trademark Office.
- Vanzo, E. (1991). *Cyclodextrin polymer beads*. World Intellectual Property Organization. WO1991/001721.
- Vecino, X., & Reig, M. (2022). Wastewater Treatment by Adsorption and/or Ion-Exchange Processes for Resource Recovery. *Water*, 14(6), 911. <https://doi.org/10.3390/w14060911>
- Vela, N., Calín, M., Yáñez-Gascón, M. J., Garrido, I., Pérez-Lucas, G., Fenoll, J., & Navarro, S. (2018). Photocatalytic oxidation of six pesticides listed as endocrine disruptor chemicals from wastewater using two different TiO₂ samples at pilot plant scale under sunlight irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 353, 271–278. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.11.040>

- Vela, N., Calín, M., Yáñez-Gascón, M.J. *et al.* (2019). Removal of Pesticides with Endocrine Disruptor Activity in Wastewater Effluent by Solar Heterogeneous Photocatalysis Using ZnO/Na₂S₂O₈. *Water Air Soil Pollut* 230, 134. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4185-y>
- Vélaz, I., Isasi, J. R., Sanchez, M., Uzqueda, M., & Ponchel, G. (2007). Structural characteristics of some soluble and insoluble α -cyclodextrin polymers. *Journal of Inclusion Phenomena*, 57, 65-68. <https://doi.org/10.1007/s10847-006-9221-z>
- Velázquez-Martínez, L. F., Rodríguez-Checa, B., & García-Merino, M. (2024). Removal and elimination of pharmaceuticals in water using zeolites in diverse adsorption processes ... *Environmental Science and Pollution Research*, 31, 63427–63457. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-35204-7>
- Vieno, N., Tuhkanen, T., & Kronberg, L. (2006). Removal of Pharmaceuticals in Drinking Water Treatment: Effect of Chemical Coagulation. *Environmental technology*, 27, 183-192. <https://doi.org/10.1080/09593332708618632>
- Wang, F., Xiang, L., Leung, K. S.-Y., Elsner, M., Zhang, Y., Guo, Y., Pan, B., Sun, H., An,
- Wang, Q., Zietzschmann, F., Hofman-Caris, C. H. M., Jiang, N., Schuster, J., Wang, Z., Yu, J., Yang, M., & Rietveld, L. C. (2022). Unraveling competition versus adsorbability of dissolved organic matter against organic micropollutants onto activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 292, Article 120942. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120942>
- Wei, F., Zhu, Y., He, T., Zhu, S., Wang, T., Yao, C., Yu, C., Huang, P., Li, Y., Zhao, Q., & Song, W. (2022). *Insights into the pH-dependent adsorption behavior of ionic dyes on phosphoric acid-activated biochar*. *ACS Omega*, 7(52), 46288–46302. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04799>
- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., & Wert, E. (2005). Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environ Sci Technol*, 39(17), 6649-6663. <https://doi.org/10.1021/es0484799>
- Wintgens, T., Gallenkemper, M., & Melin, T. (2002). Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology. *Desalination*, 146, 387-391. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00519-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00519-2)
- Wintgens, T., Salehi, F., Hochstrat, R., & Melin, T. (2008). Emerging Contaminants and Treatment Options in Water Recycling for Indirect Potable Use. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 57, 99-107. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.799>
- World Health Organization. (2020). *State of the world's sanitation: An urgent call to transform sanitation for better health, environments, economies and societies*. United Nations Children's Fund (UNICEF) & World Health Organization. <https://www.who.int/publications/i/item/9789240014473>
- Wu, T., Yang, S. S., Zhong, L., Pang, J. W., Zhang, L., Xia, X. F., Yang, F., Xie, G. J., Liu, B. F., Ren, N. Q., & Ding, J. (2023). Simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal: What have we done so far and

- how do we need to do in the future?. *The Science of the total environment*, 856(Pt 1), 158977. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158977>
- Yadav, S., Sharma, N., Dalal, A. *et al.* (2025) Cutting-edge regeneration technologies for saturated adsorbents: a systematic review on pathways to circular wastewater treatment system. *Environ Monit Assess* 197, 215. <https://doi.org/10.1007/s10661-025-13657-8>
- Yang, R.T. (2003). Frontmatter. In *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, R.T. Yang (Ed.). <https://doi.org/10.1002/047144409X.fmatter>
- Zeng, L., Chen, Y., Zhang, Q., Guo, X., Peng, Y., Xiao, H., Chen, X., & Luo, J. (2015). Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by cross-linking chitosan/rectorite nano-hybrid composite microspheres. *Carbohydr Polym*, 130, 333-343. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.015>
- Zhang, K.-D., Tsai, F.-C., Ma, N., Xia, Y., Liu, H., Guo, X., Yu, X.-Y., Jiang, T., & Chang, C.-J. (2017). Removal of azo dye from aqueous solution by host-guest interaction with β -cyclodextrin. *Desalin. Water Treat*, 86, 174-182. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21187>
- Zhang, Y., Cai, X., Xiong, W., Jiang, H., Zhao, H., Yang, X., Li, C., Fu, Z., & Chen, J. (2014). Molecular Insights into the pH-Dependent Adsorption and Removal of Ionizable Antibiotic Oxytetracycline by Adsorbent Cyclodextrin Polymers. *PloS one*, 9, e86228. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0086228>
- Zheng, S., Xia, S., Han, S., Yao, F., Zhao, H., & Huang, M. (2019). β -Cyclodextrin-loaded minerals as novel sorbents for enhanced adsorption of Cd(2+) and Pb(2+) from aqueous solutions. *Sci Total Environ*, 693, 133676. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133676>
- Zhou, X., Li, Z., Zheng, T., Yan, Y., Li, P., Odey, E. A., Mang, H. P., & Uddin, S. M. N. (2018). Review of global sanitation development. *Environmental International*, 120, 246–261. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.07.047>
- Ziani, K., Ioniță-Mîndrican, C. B., Mititelu, M., Neacșu, S. M., Negrei, C., Moroșan, E., Drăgănescu, D., & Preda, O. T. (2023). Microplastics: A Real Global Threat for Environment and Food Safety: A State of the Art Review. *Nutrients*, 15(3), 617. <https://doi.org/10.3390/nu15030617>

