

Evaluación de la presencia de contaminantes emergentes en otras regiones europeas (A1)

LIFE15-EMPORE “Desarrollo de una metodología eficiente y sostenible para la eliminación de contaminantes emergentes de EDAR’s” (EMPORE-LIFE15 ENV/ES/000598)

Ponente: María de los Ángeles Bernal Romero del Hombre Bueno (Universidad de Alicante)

Autores: Jorge Bellagamba, Mercedes Visca, Muricio Barreto, Héctor García (IHE-Delft, Institute for Water Education, UNESCO)

JORNADA TÉCNICA (12 DE FEBRERO DE 2019):

**TRATAMIENTO Y ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES
EMERGENTES EN EFLUENTES DE ESTACIONES
DEPURADORAS URBANAS**



**LIFE
EMPORE**
Life is water.



LIFE15 ENV/ES/000598

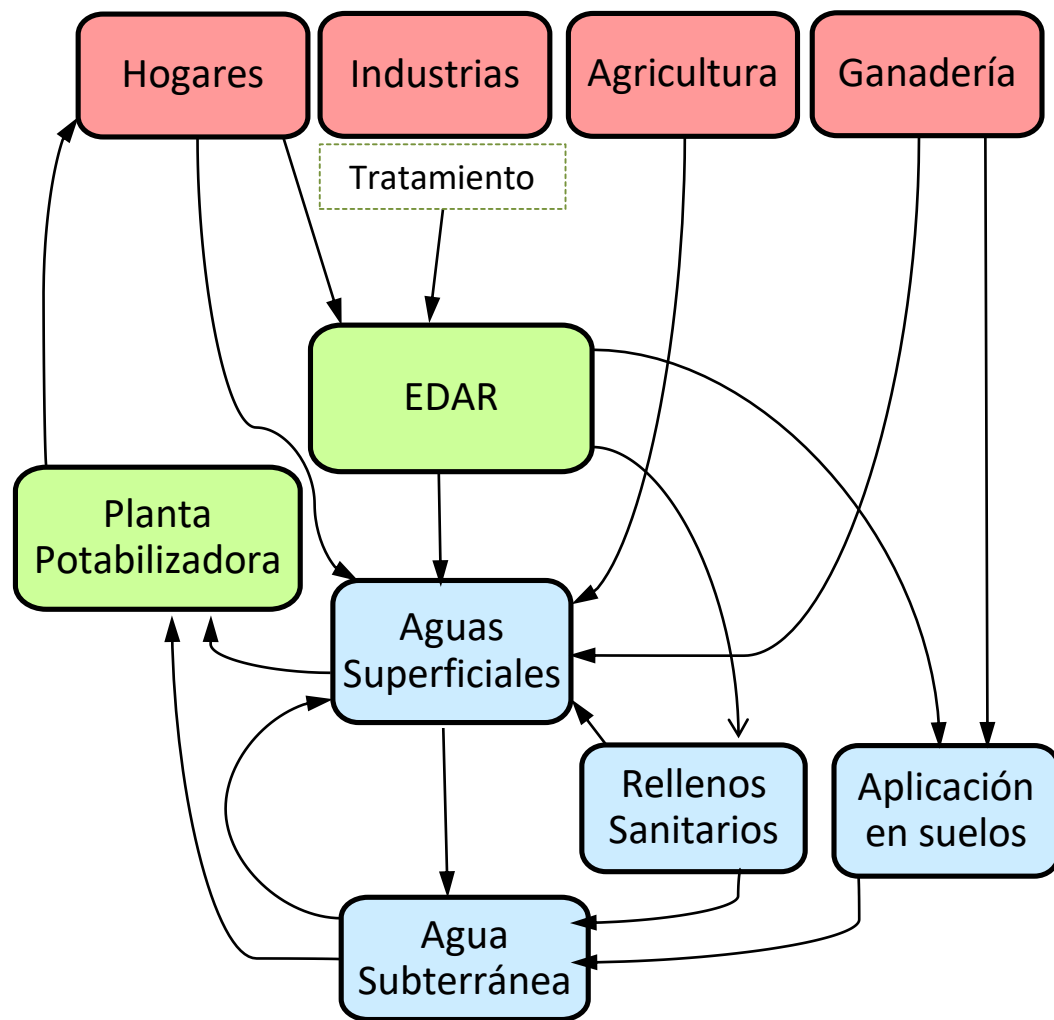
Contenido del Informe

- Fuentes y trayectorias de contaminantes emergentes
- Clases de contaminantes emergentes
- Efectos de los contaminantes emergentes
- Presencia de contaminantes emergentes
- Evaluación del riesgo medioambiental
- Remoción de contaminantes emergentes en plantas de tratamiento convencionales
- Remoción de contaminantes emergentes con procesos avanzados

Contaminantes Emergentes

Contaminantes que actualmente no están incluidos en los programas de vigilancia y eventualmente pueden ser regulados, dependiendo de la investigación sobre su toxicidad, efectos potenciales en la salud y percepción pública (NORMAN-Networks).

Fuentes y trayectorias de CE



Fuentes

- Difusa
- Puntuales

Ocurrencia

- Agua
- Suelo
- Aire

Barreras

- Plantas de tratamiento
- Gestión

Transformación

- Química
- Biológica
- Bioacumulación

(Fuente: Petrovic et al. 2016)



Clases de Contaminantes Emergentes

Uso

Fármacos, Detergentes, Desinfectantes, Fragancias, Hormonas, Plastificantes, Insecticidas, Retardantes de llama, etc.

Propiedades

Peso molecular, carga neutra, estructura molecular, hidrofobicidad, biodegradabilidad, etc.

Biodegradabilidad

k_{biol} : constante que indica la velocidad para biodegradar un compuesto hasta alcanzar la mitad de su concentración inicial.

- $k_{\text{biol}} < 0.1 \text{ L/(gSS d)}$ → poco biodegradable
- $0.1 < k_{\text{biol}} < 10 \text{ L/(gSS d)}$ → biodegradable

Hidrofobicidad

Log D o Log K_{ow} (moléculas neutras): indica la potencialidad de un compuesto a ser incorporado en la biomasa considerando su facilidad para ser adsorbido o no en una fase orgánica.

- Log $K_{\text{ow}} < 2.5$ → altamente hidrofílico
- $2.5 < \text{Log } K_{\text{ow}} < 4$ → hidrofobicidad moderada

K_D

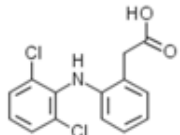
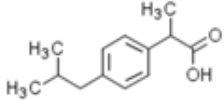
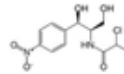
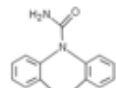
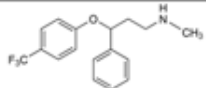
K_D : constante de partición que relaciona la adsorción de un compuesto en el sedimento y en el agua

- Log $K_D < 2.7$ → baja tendencia a ser adsorbido

Clases de Contaminantes Emergentes

Propiedades

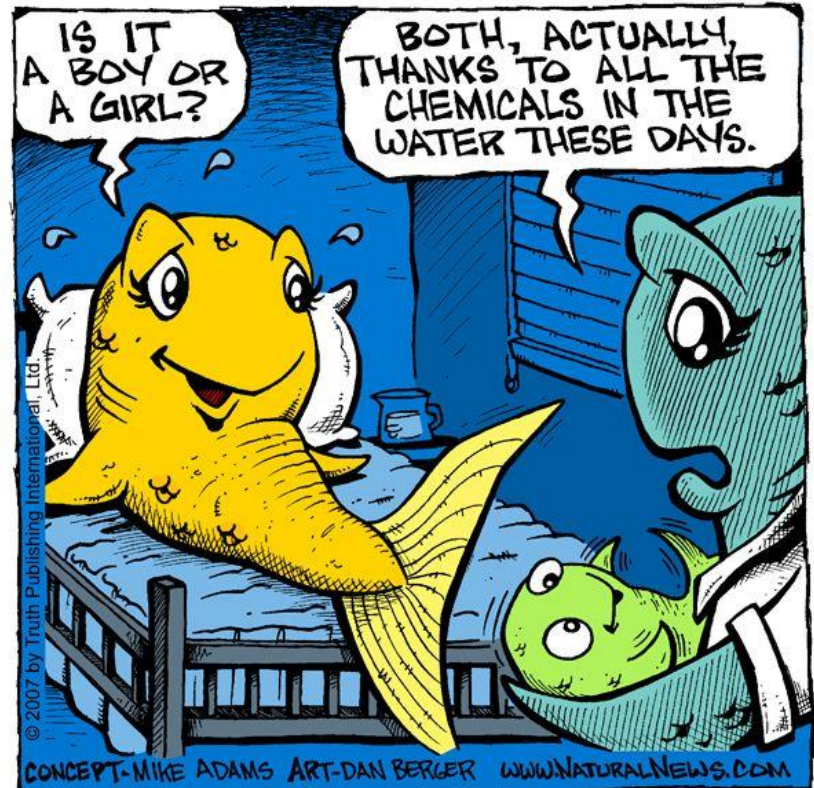
Peso molecular, carga neutra, estructura molecular, hidrofobicidad, biodegradabilidad, etc.

Pharmaceutical	MW	Chemical formula	pK _a	Log K _{ow}	S _w 25°C (mg l ⁻¹)	Log K _d	k _{biol} (L gSS ⁻¹ d ⁻¹)	Charge at pH 7	Molecular structure
Diclofenac CAS # 15307-86-5	296	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	4.15	4.51/0.7	4.52	1.2	<0.04-1.2 ≤0.1 ≤0.1 <0.002-<0.1	Negative	
Ibuprofen CAS # 15687-27-1	206	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	4.51	3.97/0.45	41.05	0.9	1.5-20 21-35 9-22 1.33->3	Negative	
Chloramphenicol CAS # 56-75-7	323	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₅	5.5	1.14	388.5			Neut./Neg.	
Carbamazepine CAS # 298-46-4	236	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	13.9	2.45	17.66	0.1	≤0.1 <0.03-<0.06 <0.005-<0.008	Neutral	
Fluoxetine CAS # 54910-89-3	309	C ₁₇ H ₁₈ F ₃ NO	9.5	4.05	38.35	0.7	5-9	positive	
Estradiol CAS # 50-28-2	272	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	10.27	3.94	81.97	2.4-2.8	175-460 280-950	Neutral	

Efectos de los contaminantes

- **Antibióticos:** Resistencia a antibióticos
- **Desinfectantes:** Genotoxicidad, citotoxicidad
- **Retardantes de llama:** Disrupción endócrina
- **Productos de cuidado personal:** Resistencia endócrina
- **Pesticidas:** Disrupción endócrina
- **Plastificantes:** Disrupción endócrina, cáncer
- **Hormonas reproductivas:** Disrupción endócrina
- **Solventes:** Disrupción endócrina, daño respiratoria, cáncer
- **Esteroides:** Disrupción endócrina

COUNTERTHINK



FACT: PHARMACEUTICALS DESTROY
AQUATIC ECOSYSTEMS.

Presencia de contaminantes emergentes en EDAR europeas

- ✓ La presencia de contaminantes emergentes (CEs) en el influente/efluente de las EDAR se debería analizar tanto en la fracción líquida como en la sólida. Sin embargo, hay muy pocos trabajos que analizan la presencia de compuestos en lodos.
- ✓ Los compuestos presentes en los influentes de las EDAR, así como su concentración, pueden apreciablemente variar de unas plantas a otras, dependiendo de: tipo de agua residual, regulación local, climatología, hábitos de la población, etc.

Presencia de CEs en EDAR europeas (Fuente: Verlicchi et al. 2012)

Clase terapéutica	Compuestos farmacéuticos	Número de publicaciones	Concentración promedio en el influente bruto	Concentración promedio en el efluente
			µg/L	µg/L
Analgésicos/Antiinflamatorios	Diclofenaco	36	1	0,8
	Ibuprofeno	43	37	3,6
Antibióticos	Cloranfenicol	3	1	0,05
	Carbamazepina	31	1,2	1,04
	Fluoxetina	8	0,54	0,24
Hormonas	Estradiol	11	0,25	0,01
	Estrona	12	0,08	0,03
	Etinilestradiol	10	0,02	0,003
Surfactantes	Octilfenol	1	0,75	0,07
Ftalatos	DEHP	1	0,018	0,0016

Presencia de CEs en masas de agua europeas

- ✓ A partir de la información disponible en la red Norman, se ha elaborado un mapa por países europeos en el que se muestra la presencia de 532 CEs en aguas superficiales y subterráneas.

Extracto del mapa de CEs en Europa realizado a partir de datos de la red Norman

Substance	Austria	Belgium	Bulgaria	Croatia	Cyprus	Czech Rep.	Denmark	Finland	France	Germany	Greece	Hungary	Int. Waters	Italy	Netherlands	Norway	Portugal	Romania	Serbia	Slovakia	Slovenia	Spain	Sweden	Switzerland
Diclofenac																								
Ibuprofen																								
Chloramphenicol																								
Carbamazepine																								
Fluoxetine																								
Estradiol																								
Estrone																								
Ethinylestradiol																								

Rojo: CEs evaluados y detectados a concentraciones medioambientalmente relevantes;

Verde: CEs evaluados y a concentraciones medioambientalmente no relevantes;

Blanco: Datos no disponibles

Presencia de CEs en masas de agua europeas

Substance	CAS No.	Austria	Belgium	Bulgaria	Croatia	Cyprus	Czech Rep.	Denmark	Finland	France	Germany	Greece	Hungary	Int. Waters	Italy	Netherlands	Norway	Portugal	Romania	Serbia	Slovakia	Slovenia	Spain	Sweden	Switzerland	Ukraine	UK
Decabromodiphenyl ethane	84852-53-9																										
<i>Drug of abuse</i>																											
Amphetamine	300-62-9																										
Methamphetamine	537-46-2																										
Cocaine	50-36-2																										
Dihydrocodeine	125-28-0																										
Heroin	561-27-3																										
Morphine	57-27-2																										
Oxycodone	76-42-6																										
<i>Drug of abuse (metabolite)</i>																											
Benzoyllecgonine (Cocaine)	519-09-5																										
<i>Flame retardants</i>																											
1,1,1-Trichloro-2,2-dihydroxyethane (Chloral hydrate)	302-17-0																										
1,2-benzisothiazol-3(2H)-one	2634-33-5																										
1,2,5,6,9,10-Hexabromocyclododecane	3194-55-6																										
1,3-Dichloropropene	542-75-6																										
1,4-Dichlorobenzene	106-46-7																										
2,4-Dihydroxybenzophenone	131-56-6																										
2,4-Dinitrophenol	51-28-5																										
3,4,5,6-Dibenzo-2H-1,2-oxaphosphorin-2-oxide	35948-25-5																										
4-(1,2-Dibromoethyl)-1,2-dibromocyclohexane	3322-93-8																										
Hexabromobenzene	87-82-1																										
Hexachlorocyclopentadiene	77-47-4																										
Octabromodiphenyl ethers	32536-52-0																										
Pentabromoethylbenzene	85-22-3																										
Pentabromotoluene	87-83-2																										

Riesgo ambiental de la presencia de CEs

- ✓ Existen diversos procedimientos para detectar el riesgo ambiental de la presencia de un contaminante.
 - ❑ Método basado en la evaluación de la exposición al CE y en la evaluación de la dosis/efecto para detectar los compuesto con mayor riesgo de contaminación.

$$\text{Risk Quotient (RQ)} = \frac{\text{Predicted Environmental Concentration (PEC)}}{\text{Predicted no effect concentration (PNEC)}}$$

PNEC: concentración del contaminante bajo la cual es muy probable que no ocurran efectos muy dañinos.

PEC: concentración de una sustancia en el medioambiente (medida o predicha).

Table 1-14 Risk of pesticides in conventional WWTP effluent.

	PEC ng/L	PNEC Algae ng/L	PNEC Daphnia ng/L	PNEC Fish ng/L	RQ Algae	RQ Daphnia	RQ Fish
<i>Triazines</i>							
atrazine	124	59	6900	4500	2,1	0,02	0,03
cyanazine	---	200	49000	10000	---	---	---
desethylatrazine	22,7	100	6900	4500	0,2	0,00	0,01
deisopropylatrazine	38,8	50	3765	47250	0,8	0,01	0,00
simazine	169	40	1100	90000	4,2	0,15	0,00
terbutylazine	20	12	21200	2200	1,7	0,00	0,01
<i>Phenylureas</i>							
chlortoluron	98,2	24	67000	20000	4,1	0,00	0,0
diuron	127	2,7	12000	4300	47,0	0,01	0,0
isoproturon	13,2	13	507000	37000	1,0	0,00	0,0
linuron	---	16	120	3150	---	---	---

Riesgo ambiental de la presencia de CEs

Clase	Compuesto	Concentración promedio en el influente	Concentración promedio en el efluente	PNEC	RQ en el efluente
		μ/L	μ/L	μ/L	-
Fármacos	Ibuprofeno	37	3,6	1,65	2,2
	Ácido mefenámico	1,1	0,63	0,43	1,5
	Amoxilina	0,24	0	0,0037	2,7
	Azitromicina	0,4	0,16	0,15	1,1
	Claritromicina	1,3	0,29	0,07	4,1
	Eritromicina	1,8	0,7	0,02	35
	Ofloxacina	5,1	0,45	0,016	28,1
	Sulfametoxazol	0,92	0,28	0,027	10,4
	Tetraciclina	0,33	0,14	0,09	1,6
	Fenofibrato	N/D	0,11	0,1	1,1
	Ácido fenóbrico	0,21	11	7,6	1,4
	Gemfibrozil	2,4	0,93	0,9	1
	Diazepam	22	9,1	2	4,6
	Fluoxetina	0,54	0,24	0,05	4,8
Pesticidas		μ/L	μ/L	μ/L	-
	Atrazina	1,24	124	59	2,1
	Simazina	7,27	169	40	4,2
	Terbutilazina	20,6	20	12	1,7
	Clortoluron	3,94	98,2	24	4,1
	Diuron	93	127	2,7	47
	Isoproturón	N/D	13,2	13	1
	Diazinón	133	281	3100	281

Remoción de contaminantes emergentes en plantas convencionales

Parámetros que influyen en las eficiencias de remoción de CEs en EDAR convencionales:

- Concentración de la biomasa (SSV)
- Tiempo de retención de lodos o edad celular
- Tiempo de retención hidráulico
- pH
- Temperatura
- Oxígeno disuelto

Remoción de contaminantes emergentes en plantas convencionales

Eliminación

Table 3-2 Removal efficiencies of Pharmaceutical compounds in Conventional WWTP. Modified from Verlicchi, et al., 2012

Class by use	Name of substance	Average concentration raw influent (µg/L)	Average concentration effluent (µg/L)	Average Percentage removal efficiencies in WWTP with CAS (%)
Analgesic/anti-inflammatories	Diclofenac	1	0,8	29
	Ibuprofen	37	3,6	87
Antibiotics	Chloramphenicol	1	0,05	95
Psychiatric drugs	Carbamazepine	1,2	1,04	18
	Fluoxetine	0,54	0,24	56
Hormones	Estradiol	0,25	0,01	80
	Estrone	0,08	0,03	76
	Ethinylestradiol	0,02	0,003	78

Mecanismos de eliminación

Table 3-3 Fractions with respect to the influent mass load of selected PhCs removed during secondary biological treatment, sorbed to sludge and discharged with secondary effluent. Modified from Verlicchi, et al. 2012.

Compound	Sludge age (days)	Bio transform (%)	Sorption onto sludge (%)	Effluent (%)
Diclofenac	4-60	5-45	<5	55-95
	6	25	<5	70-75
	16	10	5	85
	<20	5	0	95
	>50	10-30	0	70-90
Ibuprofen	4-60	90-100	<5	0-10
	2	<5	<5	95-100
	<20	35-40	0	60-65
	>50	95	0	5
Chloramphenicol	6	0	0	100
Fluoxetine	<20	80	0	20
	>50	90	0	10
Estradiol	10-30	85-99	<5	<15
Estrone	10-30	35-97	≤5	5-60

Remoción de contaminantes emergentes por procesos avanzados

- Oxidación con ozono
- Oxidación avanzada UV/peróxido de hidrógeno
- Procesos de membranas (MBR, nanofiltración y ósmosis inversa)
- Procesos de adsorción en carbón activado (granular-CAG y en polvo-CAP)

Oxidación por ozono

Eficiencias de eliminación con ozono [Extraído de Wang y Wang (2016)]

Compuesto	Concentración inicial	Fuente de agua	Condiciones ozonización	Eficiencia de remoción (%)
Estrona	5-20 mg/l	Agua	0.38 mg/min for 12 min, pH 6.5	>95
	5 mg/l	Agua ultrapura	1.31 mg/min for 60 min, pH 6.5	100
17-b Estradiol	5-20 mg/l	Agua	0.38 mg/min for 8 min, pH 6.5	100
Ibuprofeno	1 mg/l	Agua ultrapura	12 g/l for 20 min, pH 9, 25 °C	99
	0.1-10 mg/l	Agua ultrapura	160 mg/l for 20 min, pH 9, 25 °C	99
Diclofenaco	8 mg/l	Agua ultrapura	0.8-80 mg/l for 40 min, pH 7.0, 20 °C	100
	30 mg/l	Agua ultrapura	20 mg/l for 20 min, pH 7.0, 20 °C	100
Fluoxetina	50 mg/l	Agua ultrapura	30 mg/l for 20 min, 0.02 mM H ₂ O ₂	86
Carbamazepina	278 µg/l	Agua potable	2 mg/l for 10 min, pH 7.3,	100
	15 mg/l	Agua	0.22 mM, pH 3-7, 25 °C	100
	10 mg/l	Agua ultrapura	3.5 mg/l for 60 min, pH 6,7,8,15 °C	100
	11 mg/l	Agua ultrapura	1.2 g/l for 30 min, pH 7.0	100

Procesos avanzados de oxidación

Eficiencias de eliminación con procesos de oxidación avanzada [Extraído de Wang y Wang (2016)]

Compuesto	Concentración inicial	Fuente de Agua	Condiciones	Eficiencia de remoción (%)
Estrona	50 µg/l	Agua desionizada	350 µW/cm ² , 25°C, 50 min, H ₂ O ₂ = 15 mg/l	>60
17-b Estradiol	50 µg/l	Agua desionizada	350 µW/cm ² , 25°C, 120 min, H ₂ O ₂ = 15 mg/l	>90
	1.0 µg/l	Agua ultrapura	500 mJ/cm ² ; pH 6.5, H ₂ O ₂ = 10 mg/l	>99
	10 mg/l	Agua ultrapura	2.09x10 ⁻⁵ Einstein cm ⁻² s ⁻¹ , 30°C, pH 7.1, H ₂ O ₂ = 100 mg/l, 15 min	99.6
	46.7 mM	Agua desionizada	2.12 w/cm ² , H ₂ O ₂ = 1 mM, 60 min	100
Ibuprofeno	112 ng/l	Aguas residuales	550 w/m ² , 17 °C, pH 2.5, H ₂ O ₂ = 50 mg/l, 30 min	100
	95.82 µM	Nanopure water	7.2x10 ⁻⁵ E s ⁻¹ , 25°C, pH 7.0, H ₂ O ₂ = 1 mM, 3 min	100
Diclofenaco	1 mg/l	Agua destilada	UV 254 nm, 25 °C, pH 5, 30 min, H ₂ O ₂ = 11 mM	100
	~90 ng/l	Aguas residuales	2768 mJ/cm ² ; room temperature, pH 6.5, H ₂ O ₂ = 1.72 g/l, 15 min	100
	518 ng/l	Aguas residuales	550 w/m ² , 17 °C, pH 2.5, H ₂ O ₂ = 50 mg/l, 30 min	100
	31.4 µM	Agua desionizada	2.12 w/cm ² , H ₂ O ₂ = 1 mM, 60 min	100
Carbamazepina	5 mg/l	Agua ultrapura	1.0 g BiPO ₄ , pH 0.5, 200 °C, 60 min,	72.4
	1 mg/l	Agua destilada	UV 254 nm, 25 °C, pH 5, 30 min, H ₂ O ₂ = 11 mM	>40
	~95 ng/l	Aguas residuales	2768 mJ/cm ² ; room temperature, pH 6.5, H ₂ O ₂ = 1.72 g/l. 15 min	100
	263 ng/l	Aguas residuales	550 w/m ² , 17 °C, pH 2.5, H ₂ O ₂ = 50 mg/l, 30 min	100
	1.0 µg/l	Agua ultrapura	500 mJ/cm ² ; pH 6.5, H ₂ O ₂ = 10 mg/l	>99

Carbón activado

Eficiencias de eliminación con carbón activado [Extraído de Wang y Wang (2016)]

Compuesto	Adsorbente	Concentración inicial	Fuente de agua	Eficiencia de remoción (%)
Estrona	CAP (5 mg/l)	100 ng/l	Agua superficial	~72
Estradiol	CAP (5 mg/l)	100 ng/l	Agua superficial	~80
Ibuprofeno	CAP (5 mg/l)	100 ng/l	Agua superficial	~15
Diclofenaco	CAP (5 mg/l)	100 ng/l	Agua superficial	~40
Carbamazepina	CAP (5 mg/l)	100 ng/l	Agua superficial	~70





Duration.



Partners.



CONSOMAR s.a.
ingenieros consultores



LABORATORIOS
TECNOLÓGICOS
de LEVANTE



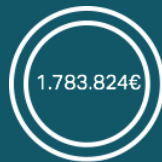
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



IHE
DELFT

AIDIMME
INSTITUTO TECNOLÓGICO
METALMECÁNICO, MUEBLE, MADERA, EMBALAJE Y AFINES

Budget.



EU financial
contribution 1.030.407 €

Financial contribution.

EMPORE (ref. LIFE15 ENV/ES/000598) is co-financed by LIFE+2015 Call.
The LIFE Programme is the EU's funding instrument for the environment
and climate action.



LIFE15 ENV/ES/000598



www.life-empore.org

