



# Jornada Técnica de “Tratamiento y eliminación de contaminantes emergentes de efluentes de estaciones depuradoras urbanas”

## Contaminantes emergentes: problemática, legislación y tratamiento actual

**Daniel Prats Rico**

Catedrático de Ingeniería Química  
Coordinador de Proyectos y Desarrollo del  
Instituto del Agua y de las Ciencias Ambientales



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



Instituto Universitario del Agua  
y de las Ciencias Ambientales

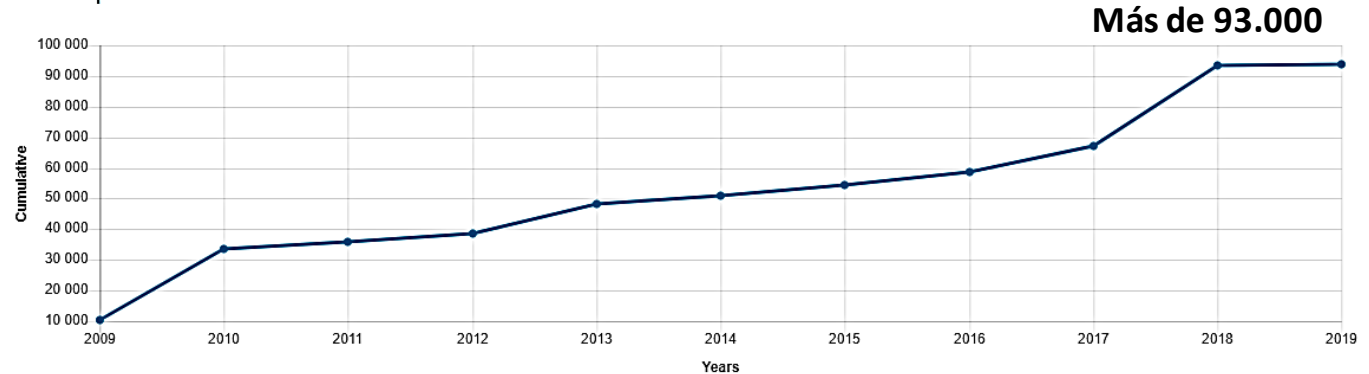
# Contaminantes emergentes ???

Desde principios del siglo XIX **más de 144 millones de sustancias químicas** han sido registradas por el Chemical Abstracts Service (CAS), que es una división de la Sociedad Americana de Química. Muchas de esas sustancias ya no se usan o lo hacen en muy pequeña cantidad, pero otras se siguen usando actualmente en cantidades significativas

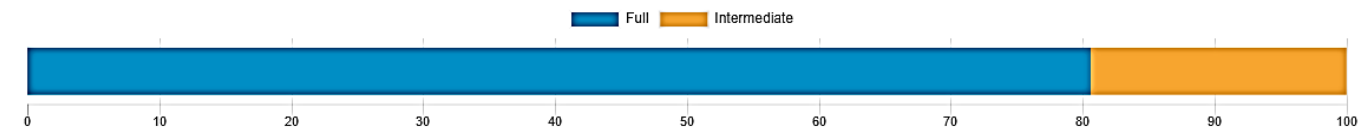


La agencia europea de los productos químicos, ECHA, contiene la información sobre las sustancias químicas que se fabrican e importan en la UE (más de 1 t/año)

Inscripciones



Tipos de registro



**Registro completo:** registros de sustancias que incluyen el conjunto completo de información requerido.

**Registro intermedio:** los productos registrados solo para uso intermedio y en condiciones que evitan la exposición a personas y el medio ambiente, requieren menos datos para el registro.



En EEUU, la **Ley de Control de Sustancias Tóxicas (TSCA)** requiere que la EPA compile, mantenga actualizada y publique una lista de cada sustancia química que se fabrica o procesa, o importa, en los Estados Unidos. El Inventario TSCA enumera actualmente **alrededor de 85,000 productos químicos**.

# Contaminantes emergentes ???



La red NORMAN define las "**sustancias emergentes**" como aquellas que se han detectado en el medio ambiente, pero que actualmente no están incluidas en los programas de monitoreo de rutina a nivel de la UE y cuyo destino, comportamiento y efectos (eco) toxicológicos no se conocen bien.

La **Norman Network** es una red europea de laboratorios de referencia, centros de investigación y organizaciones relacionadas con las **sustancias ambientales emergentes**. Inició sus actividades en septiembre de 2005 con el apoyo financiero de la Comisión Europea y en 2009 se convirtió en permanente. La red Norman ha elaborado una **lista de más de 1.035 sustancias individuales** divididas en 25 clases. Es actualmente la lista más completa recopilada sobre los compuestos de preocupación ambiental.

Por su parte los "**contaminantes emergentes**" los define como contaminantes que actualmente no están incluidos en los programas de monitoreo de rutina a nivel europeo y que pueden ser candidatos para futuras regulaciones, dependiendo de la investigación sobre su (eco) toxicidad, los posibles efectos en la salud, la percepción pública y en el seguimiento de los datos sobre su ocurrencia en los distintos compartimentos medioambientales.

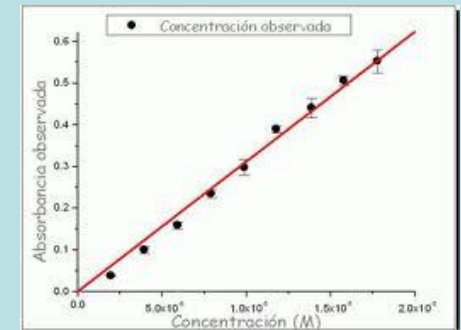
# Efectos negativos de los contaminantes emergentes

La Agencia Europea de Productos Químicos (ECHA) tiene actualizada **una lista de 197 sustancias** extremadamente preocupantes por cumplir con alguna de las características que pueden afectar negativamente al medio ambiente o a las personas

**Presencia ambiental prolongada**



**Capacidad de concentración**



**Toxicidad**

# Presencia ambiental prolongada



Incorporación puntual y resistencia a la degradación fotoquímica, biológica, y/o química.

Incorporación continua aún en pequeñas cantidades

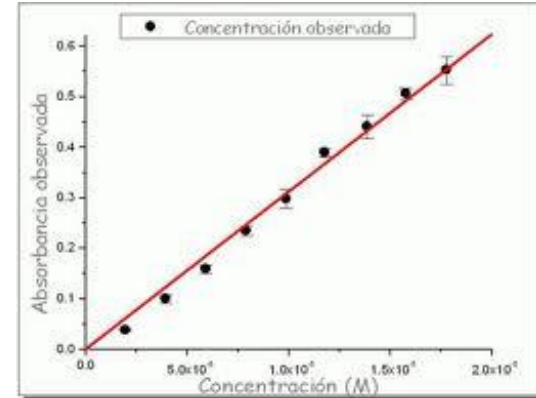
**Capacidad para cambiar entre matrices ambientales (movilidad ambiental)**

# Capacidad de concentración

**Bio-concentración  
en tejidos (por  
ejemplo en grasas)**

**Bio-acumulación  
con el tiempo**

**Bio-magnificación  
en la cadena trófica**



# Toxicidad



**Producen efectos tóxicos en la salud humana y animal. Estos efectos pueden manifestarse a medio y largo plazo. Serán muy preocupantes si se producen a concentraciones iguales o inferiores a los niveles ambientales**

**Algunas sustancias químicas pueden transformarse tras su deposición ambiental en otras más peligrosas**

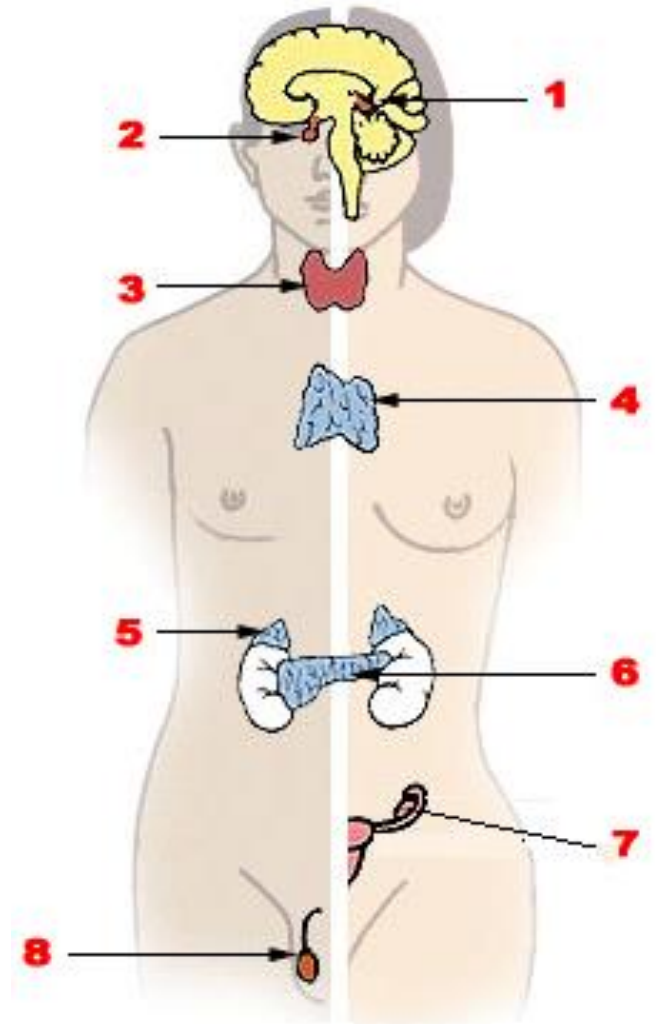
**Los disruptores endocrinos, EDC (Endocrine Disrupting Chemicals), son sustancias de gran preocupación ambiental**

# Contaminantes emergentes de gran preocupación ambiental: disruptor endocrino

Un **alterador o disruptor endocrino** (EDC, Endocrine Disrupting Chemicals), es **una sustancia química**, ajena al cuerpo humano o a la especie animal a la que afecta, **capaz de alterar el equilibrio hormonal**, interrumpiendo algunos procesos fisiológicos controlados por hormonas, o generando una respuesta de mayor o menor intensidad que lo habitual.

## Puede producir:

- Alteraciones en el crecimiento
- Disminución de la fertilidad, pérdida en la eficacia del apareamiento, desmasculinización, feminización
- Alteraciones del sistema inmunitario
- Incremento en la incidencia de diferentes tipos de cáncer





# Muchos países evalúan los EDC

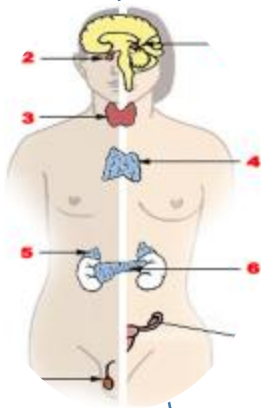
La ONU ha publicado una lista de 45 sustancias químicas que se han identificado EDC o potenciales EDC.

La EU ha publicado una lista de 66 sustancias químicas con evidencia clara de actividad disruptiva endocrina.

La EPA no ha publicado hasta la fecha ninguna lista oficial de disruptores endocrinos confirmados, aunque tiene 109 sustancias en evaluación.

En Japón hay una lista de 67 sospechosos de alteradores endocrinos sometidos a evaluación.

No hay una lista oficial de disruptores endocrinos en China. Es muy probable que establezca criterios similares a la UE, EE. UU. y Japón



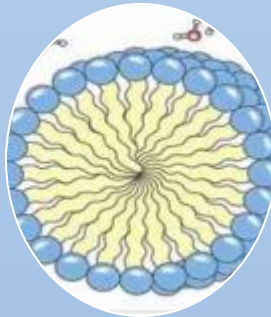
# Las fuentes de contaminantes emergentes son muy amplias y diversas



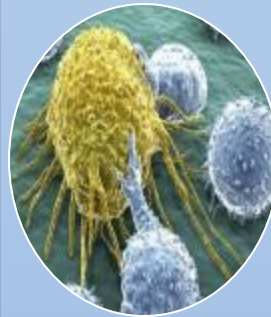
**Medicamentos**  
(anticonceptivos, antibióticos, analgésicos, de uso psiquiátrico, antisépticos, drogas...) y sus metabolitos



**Productos de cuidado personal**  
(perfumes, desodorantes, protectores de piel, ...)



**Tensioactivos y sus metabolitos**



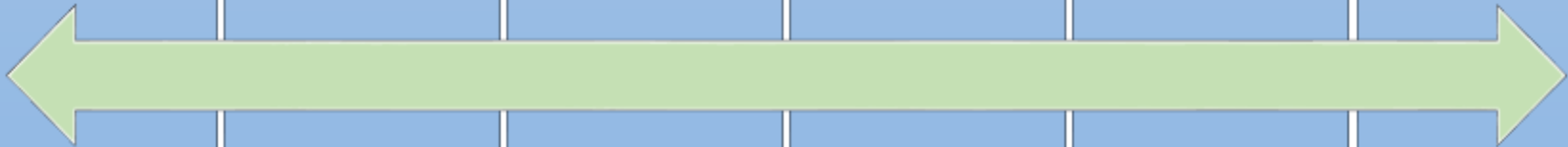
**Plaguicidas y biocidas:**  
insecticidas, herbicidas, fungicidas, nematocidas, acaricidas, alguicidas, rodenticidas, molusquicidas



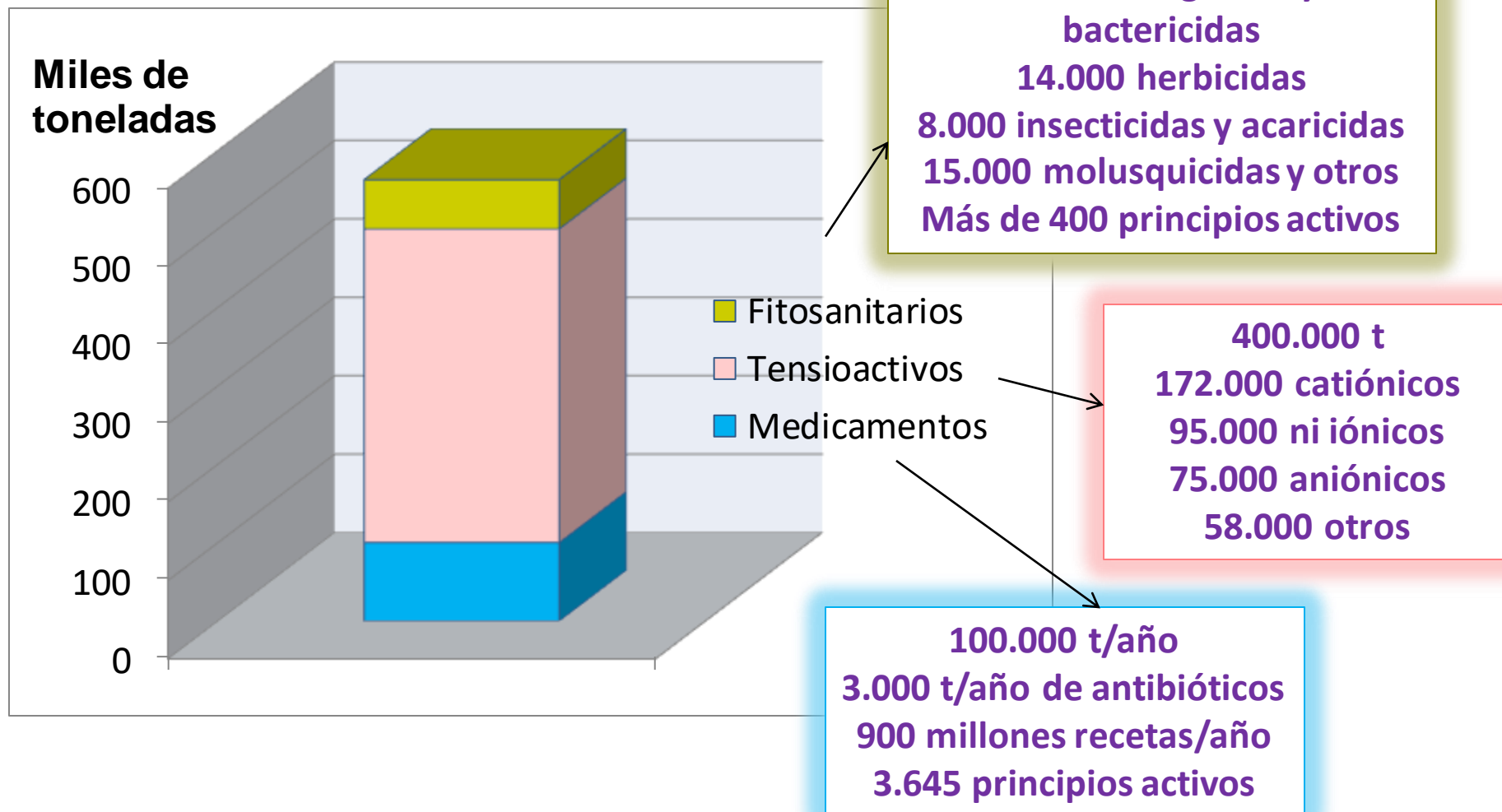
**Productos industriales como**  
plastificantes, agentes quelantes, aditivos de gasolina, retardadores de llama



**Subproductos de desinfección**  
como trihalometanos, derivados bromados



# Ejemplos de consumos en España

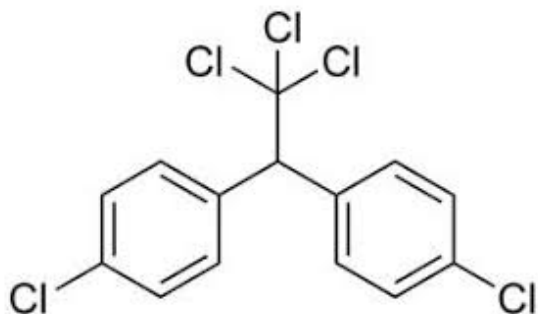


# Evolución de la normativa sobre calidad de aguas



Las **normativas** que rigen la calidad de las aguas evolucionan en función de dos factores: las mejores técnicas de análisis y los estudios sobre los efectos que producen las sustancias que se incorporan al medio ambiente

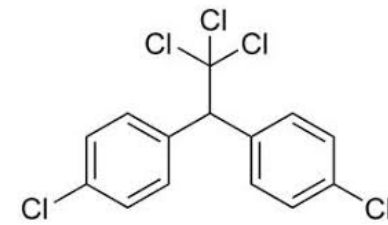
## Historia del DDT



Diclorodifeniltricloroetano

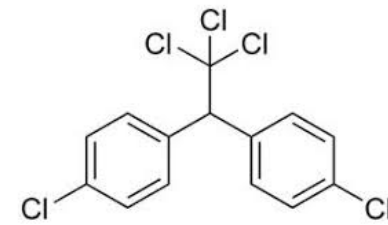


# Historia del DDT



- En 1874, **Othmar Zeidler**, un químico alemán, sintetizó el **DDT**, como parte de sus investigaciones doctorales.
- En 1939, sesenta y cinco años después, **Paul Mueller**, un investigador suizo, "redescubrió" el mismo compuesto. Halló que **el DDT era extremadamente tóxico para los insectos**.
- Durante 1943/44 **detuvo una epidemia de tifus** en Italia.
- Como consecuencia de su empleo, **la segunda guerra mundial fue la primera que ocasionó más muertos por heridas de combate, que por enfermedades contagiosas transmitidas por insectos**.
- Después de la guerra, el DDT fue empleado con efectividad para combatir a los insectos portadores de la malaria, la fiebre amarilla y el tifus. Millones de casas y personas fueron espolvoreadas y fumigadas con el compuesto en enérgicas campañas contra pulgas, moscas y mosquitos. Literalmente, millones de vidas fueron salvadas con esta sustancia. Las estadísticas demuestran que las campañas con DDT en Ceilán redujeron la mortalidad humana en el 34 % en un solo año. Plagas de las cosechas como el gusano del algodón, fueron controladas.
- En 1948, **Paul Mueller fue recompensado con el premio Nobel de Química por su descubrimiento de las propiedades insecticidas del DDT**. EL compuesto estaba en el cénit de su popularidad.

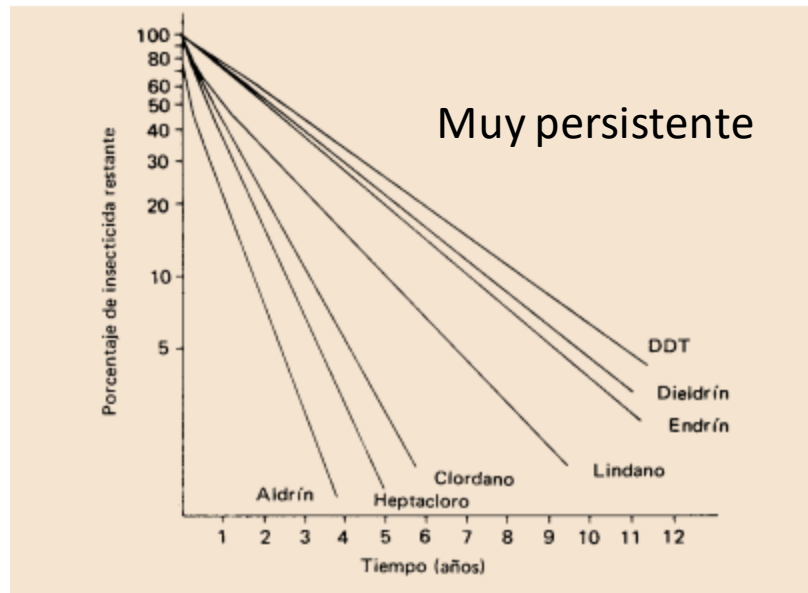
# Historia del DDT



Debido al tremendo éxito del DDT en el control de las plagas, su empleo en grandes cantidades prosiguió a lo largo de los cincuenta y a principios de los sesenta.

En 1964 la producción en EEUU era de alrededor de 56.300 toneladas.

Luego su uso empezó a menguar a medida que lentamente se puso de manifiesto que el DDT, y otros plaguicidas persistentes, estaba causando graves daños a ciertas aves, peces y otras especies que no constituían su objetivo, y que algunos insectos estaban desarrollando inmunidad hacia él.



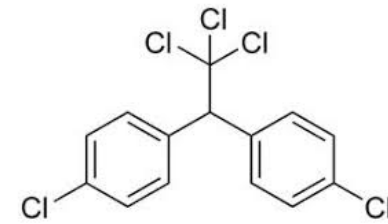
Es relativamente insoluble en agua pero se disuelve bien y tiende a concentrarse en las grasas y aceites de todos los organismos vivos:

Bio-concentración

Bio-acumulación

Bio-magnificación en cadena trófica

# Historia del DDT



Niveles tróficos en los años de consumo elevado



Agua de mar 0,00005 ppm



Algas y plantas 0,04 ppm



Peces herbívoros 0,2-1,2 ppm (40-100 tejidos grasos)



Peces predadores 1-2 ppm (80-2.500 tejidos grasos)



Aves predadoras 3-76 ppm (1.500 en tejidos grasos)

Barnes, J. D., & Reeve, R. N. (1994). Environmental analysis: analytical chemistry by open learning (No. 504: 54 REE).

- Como resultado de la amplificación biológica del DDT y otros hidrocarburos clorados, varias especies de aves de presa han sufrido fracasos reproductivos.
- También se ha visto que los peces presentan respuestas
- En humanos los síntomas en comienzan a partir de 10 mg/ kg, hay convulsiones con 16 mg/kg, y dosis letal con 0.4 g/kg. A largo plazo tiene efecto crónico carcinogénico

El Convenio de Estocolmo sobre los Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) fue auspiciado por el PNUMA, como resultado de largos años de negociación, para obtener compromisos legales de los países para la eliminación de todos los COPs. Fue firmado el 23 de mayo de 2001 y entró en vigor el 17 de mayo de 2004



# Incorporación a la normativa de contaminantes emergentes



Actualmente, la gran mayoría de los EC de preocupación ambiental no están regulados en las aguas de consumo humano ni se han establecido normas de calidad ambiental

Los primeros antecedentes de una política comunitaria en materia medioambiental en la UE datan de 1975, con la entrada en vigor de la **Directiva del Consejo 75/440/CEE**, relativa a la calidad requerida para las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable. En la clasificación de la calidad **se incluyen microcontaminantes (MC) como metales pesados y 3 plaguicidas**

La **Directiva del Consejo 76/464/CEE**, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático, **clasifica distintos contaminantes** o grupos de contaminantes por su **toxicidad, persistencia y bioacumulación** e impone a los estados que los vertidos de las más peligrosas estén siempre sujetas a autorización

En 1991, se aprobó la **Directiva del Consejo 91/271/CEE**, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. En los criterios generales de calidad de aguas tratadas **no se incluyen MC**.

La **Directiva 98/83/CE** del Consejo, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano **introduce una serie de MC individuales**



# Incorporación a la normativa de contaminantes emergentes



La **Directiva 2000/60/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo, denominada **Directiva Marco del Agua**, tiene como objetivo fundamental el mantenimiento y preservación del buen estado de las aguas y ecosistemas acuáticos. **Decisión 2455/2001/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo en la que se establece **la primera lista de 33 sustancias (o grupos de sustancias) prioritarias**, calificándose algunas como “**peligrosa prioritaria**”

**Reglamento (CE) no 1907/2006** del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (**REACH**). **REACH es un procedimiento para evaluar y autorizar las condiciones de uso de las sustancias químicas de mayor preocupación ambiental**. También se crea la Agencia Europea de Productos Químicos (**ECHA**), que debe identificar todas las propiedades y los riesgos de las sustancias.

La **Directiva 2008/105/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo, establece **normas de calidad ambiental (NCA)**, para las 33 sustancias prioritarias identificadas anteriormente y otros 8 contaminantes que ya estaban regulados en la UE. Las NCA establecen la concentración media anual y la concentración máxima admisible en aguas continentales.

# Incorporación a la normativa de contaminantes emergentes



La **Directiva 2013/39/UE** del Parlamento Europeo y del Consejo, **amplía el número de sustancias prioritarias a 45** y se dan las NCA para las mismas, indicando que **las NCA deben tenerse en cuenta por vez primera en los planes hidrológicos de cuenca para el período 2015 a 2021**. Así mismo **prevé el establecimiento de una lista dinámica de observación de sustancias** respecto de las que deben recabarse datos de seguimiento a nivel de la Unión para verificar o no si las sustancias emergentes son prioritarias

La **Decisión de Ejecución (UE) 2015/495** de la Comisión establece la primera lista de observación con **10 contaminantes o grupos de contaminantes emergentes**

La **Decisión de Ejecución (UE) 2018/840** de la Comisión en la que se indica que a lo largo de 2017, la Comisión analizó los datos obtenidos durante el primer año de seguimiento de las sustancias recogidas en la primera lista de observación. Sobre la base de este análisis, concluyó que hay suficientes datos de seguimiento de alta calidad sobre 4 sustancias, se retira otra sustancia de la lista por falta de criterios fiables y comparables y se incluyen 3 sustancias nuevas, creándose la segunda lista de observación con **8 contaminantes o grupos de contaminantes emergentes**

# Incorporación a la normativa de contaminantes emergentes



En la **propuesta de Reglamento Europeo (COM(2018) 337 final)** relativo a los **requisitos mínimos para la reutilización del agua**, los compuestos de interés emergente se consideran en el contexto del marco de gestión de riesgos (Anexo II de la propuesta). Así, uno de los requisitos a tener en cuenta en la evaluación de riesgos es **cumplir las normas de calidad ambiental para sustancias prioritarias y otros contaminantes** establecidas en la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo. Además, la propuesta incluye una cláusula de revisión para actualizar los requisitos mínimos con los últimos conocimientos científicos.

La **propuesta de Directiva (COM/2017/0753 final)** del Parlamento Europeo y del Consejo relativa a la **calidad de las aguas destinadas al consumo humano** (versión refundida) incluye como nuevos parámetros los productos de la desinfección clorato y clorito (0,25 mg /L) y ácidos haloacéticos (total 80 µg/L), compuestos perfluorados (0,1 µg/l para cada uno y de 0,5 µg/l para el total), los disruptores endocrinos  $\beta$ -estradiol (0,001 µg/L), nonilfenol (0,3 µg/L) y bisfenol A (0,01 µg/L), y la microcistina (1.0 µg/L)

# Rutas de contaminantes emergentes en el agua





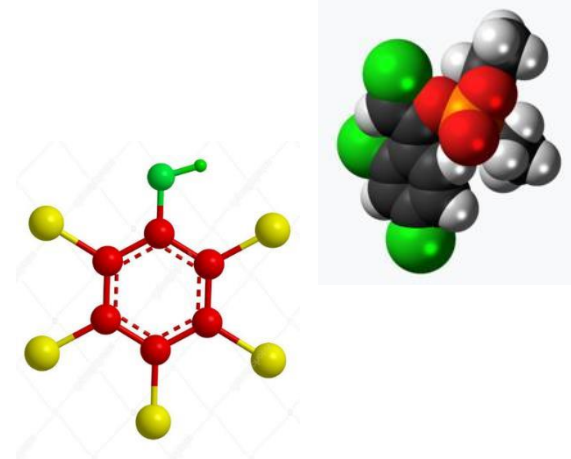
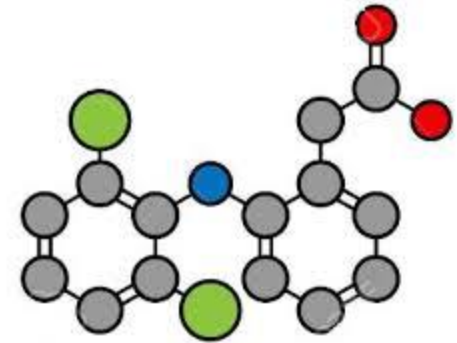
# Posibles tratamientos de contaminantes emergentes presentes en aguas



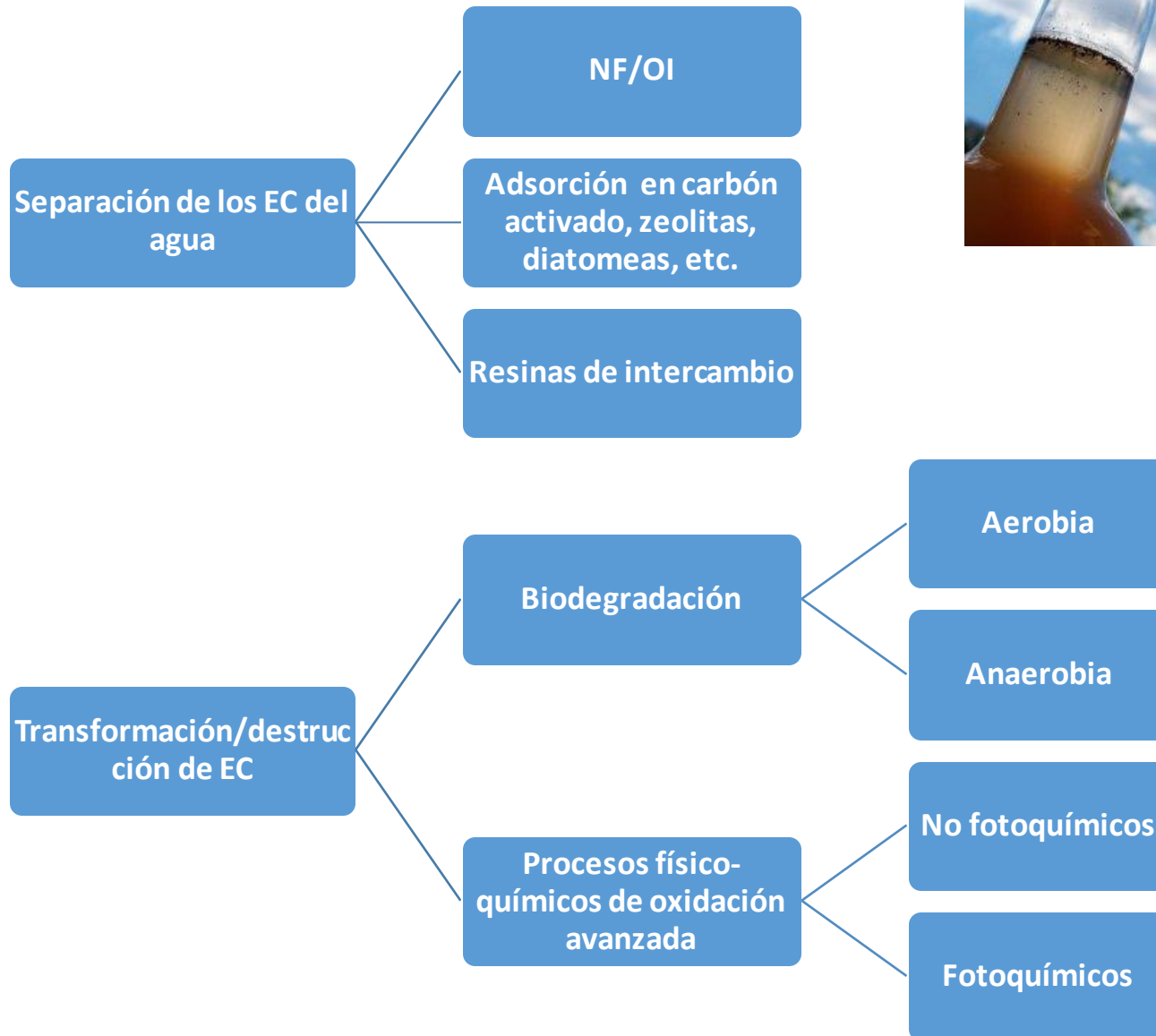
La enorme variedad de contaminantes emergentes, su heterogeniedad y su distinto comportamiento y propiedades, implica que sean muy diversas las técnicas apropiadas para su reducción o eliminación

Características como peso molecular, estructura molecular, solubilidad, carga electrostática, polaridad, afinidad por el agua, biodegradabilidad y otras, pueden orientar sobre las técnicas más apropiadas para su tratamiento.

En general, para contaminantes orgánicos se debe procurar su biodegradación u oxidación química hasta compuestos no tóxicos, y para contaminantes inorgánicos y metales pesados su transformación a no tóxicos y su separación del medio acuoso

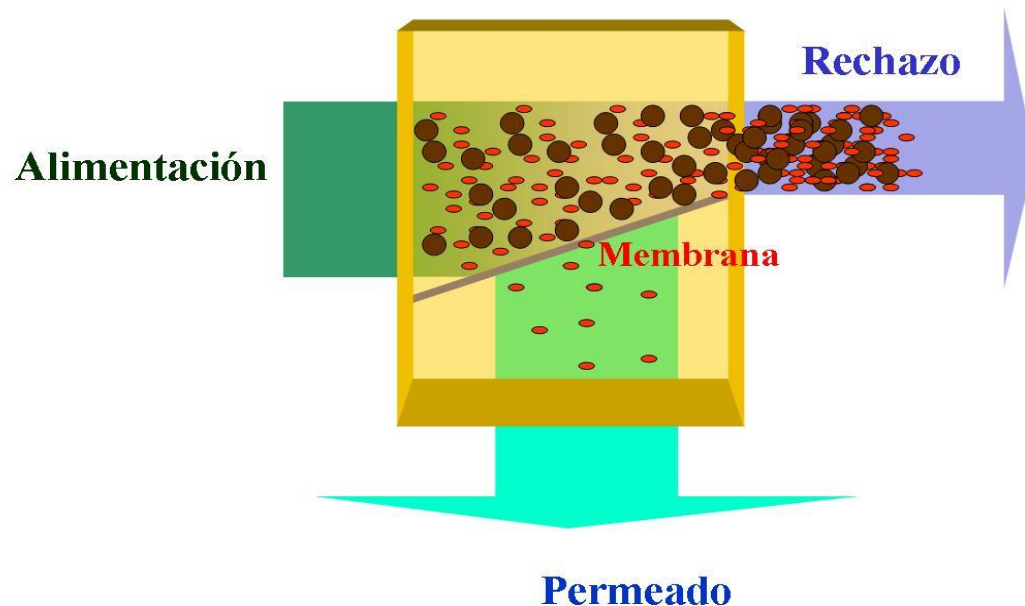


# Tipos de tratamientos



# Procesos de membranas

Son procesos físicos no destructivos que separan los microcontaminantes del agua mediante el paso selectivo de la misma a través de membranas semipermeables.



La membrana discrimina entre moléculas o partículas dependiendo de su tamaño, forma o estructura química, de sus propiedades, y de las propiedades de la membrana

# Procesos de membranas

Tipos de procesos	Mecanismo de separación	Tamaño de poro ( $\mu\text{m}$ )	Peso molecular separado (Da)	Presión de operación (bares)
Ósmosis inversa	Solución-difusión	< 0,001	<200	> 10
Nanofiltración	Cribado y difusión	0,01-0,001	200-1.000	> 5
Ultrafiltración	Cribado	0,1-0,01	1.000-100.000	2-10
Microfiltración	Cribado	0,1-20	> 100.000	< 2

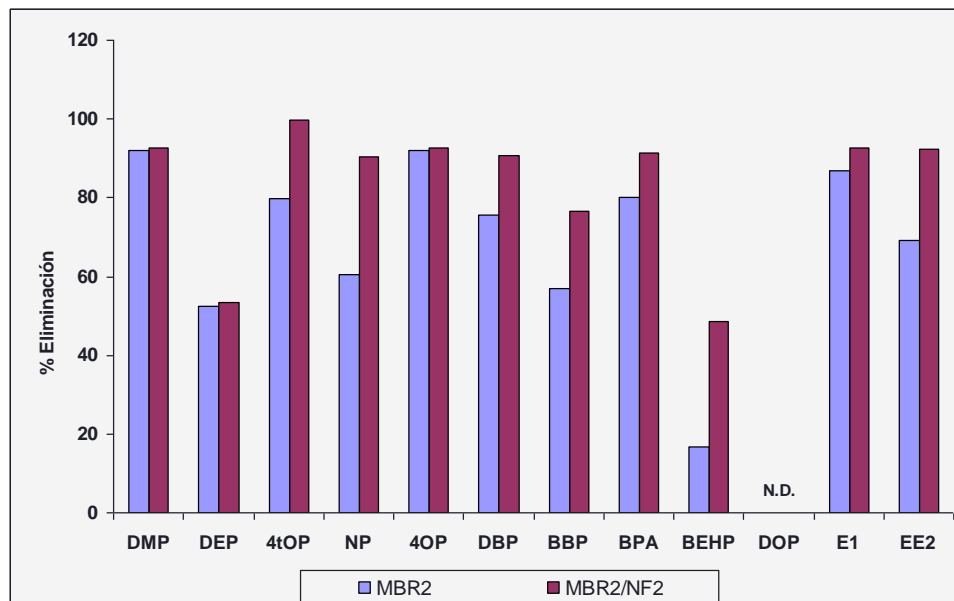
Características apropiadas para la eliminación de microcontaminantes emergentes





# Procesos de membranas

Ejemplo. Comparación entre la eliminación mediante MBR (con membrana UF de 0,08  $\mu\text{m}$ ) y mediante MBR + NF (PM corte 200-300 Da)



DMP- Dimetil ftalato  
DEP- Dietil ftalato  
4-tOP- 4-*terc*-octilfenol  
NP- Nonilfenol  
4-OP- 4-Octilfenol  
DBP- Dibutil ftalato  
BBP- Bencilbutil ftalato  
BPA- Bisfenol A  
BEHP- Bis-[2-etil-hexil] ftalato  
DOP- Di-n-octil ftalato  
E1- Estrona  
EE2- 17- $\alpha$ -etinilestradiol

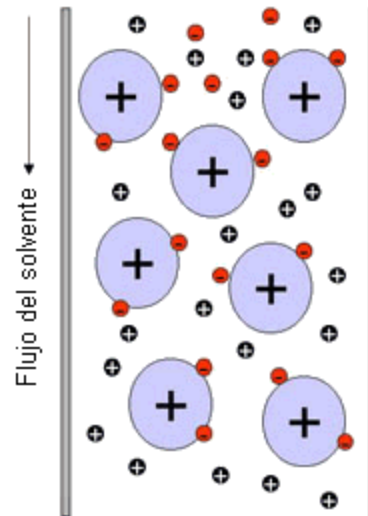
Fuente: Instituto del Agua y de las Ciencias Ambientales. Universidad de Alicante.

**La mayoría de los contaminantes emergentes se eliminan bien con membranas de NF (con ~0,9 nm de tamaño de poro, o ~ 200 Da de PM de corte)**

# Procesos de adsorción e intercambio iónico

Son procesos en los que el contaminante queda retenido en fase sólida. En general, los compuestos con elevado peso molecular y baja solubilidad se absorben más fácilmente.

La presencia de otros compuestos orgánicos en la solución competirán por los lugares de adsorción disponibles. Por tanto son procesos poco selectivos

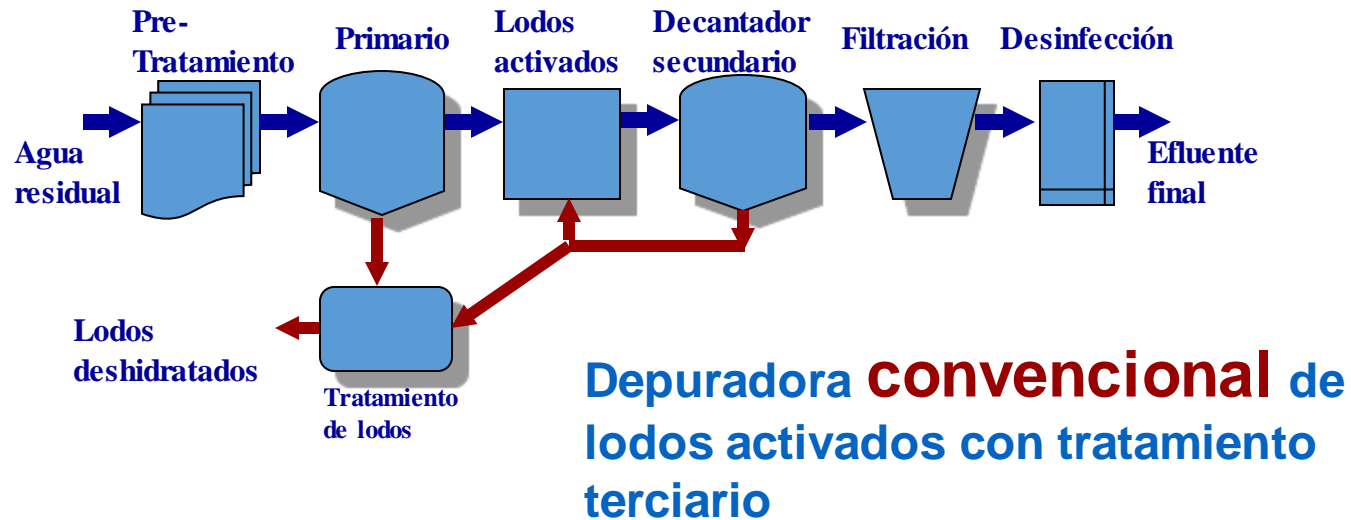


Como aspectos importantes hay que citar la regeneración y la gestión de los sólidos agotados, que en ocasiones se pueden tratar como residuos peligrosos.

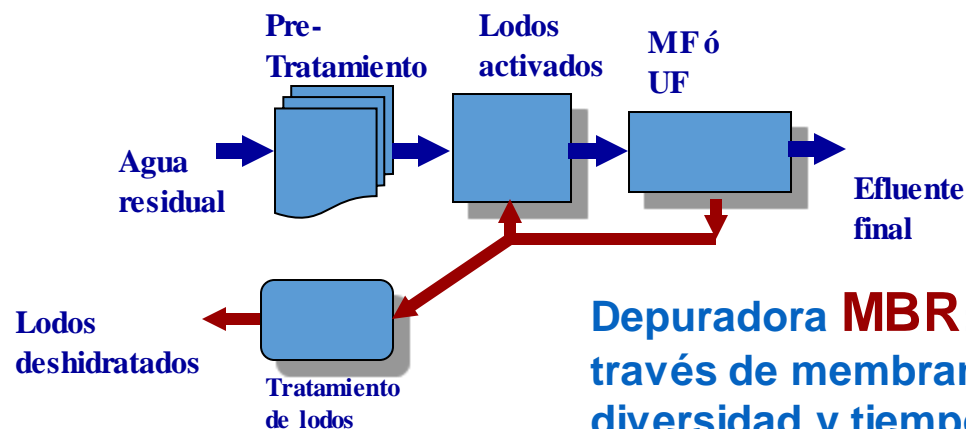
# Biodegradación

Con los procesos biológicos se pueden conseguir **eliminaciones desde 20% hasta prácticamente el 100%, dependiendo del contaminante**. Para contaminantes totalmente refractarios las eliminaciones se producen por adsorción/retención en los fangos

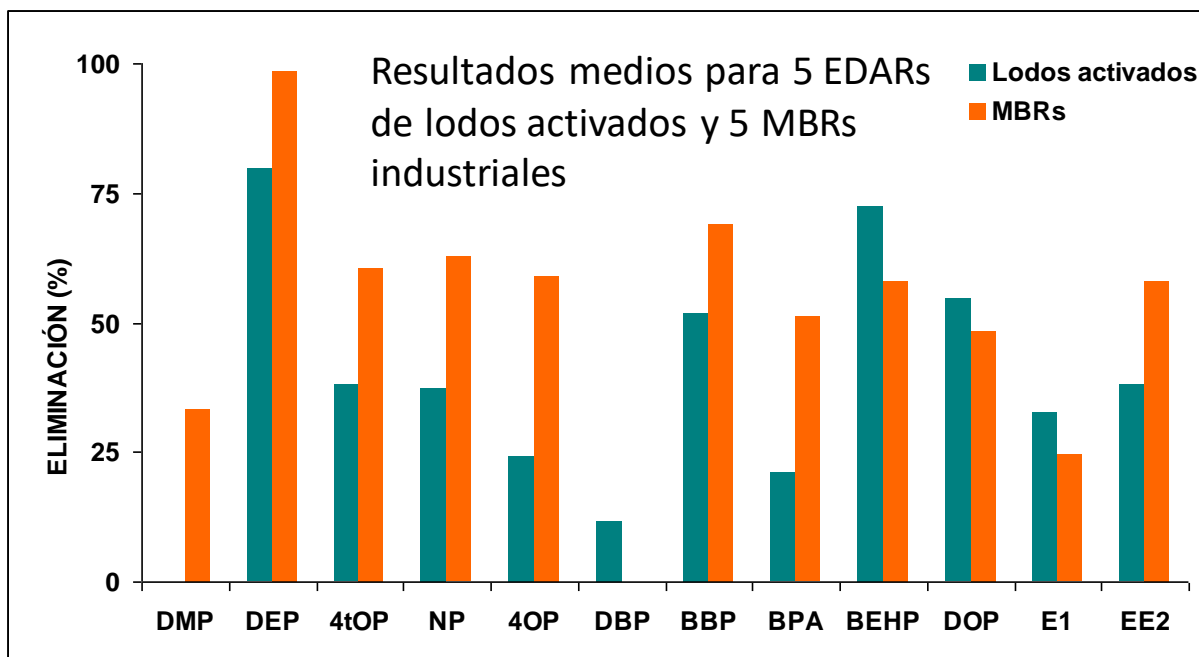
El tratamiento de aguas residuales mediante procesos biológicos es de obligado cumplimiento para la gran mayoría de aguas residuales que se generan. En consecuencia el conocimiento de la biodegradación de ECs es de gran interés



# Biodegradación



Depuradora **MBR**: filtración permeado a través de membranas; mayor concentración, diversidad y tiempo de residencia de los lodos activos



DMP- Dimetil ftalato  
 DEP- Dietil ftalato  
 4-tOP- 4-*terc*-octilfenol  
 NP- Nonilfenol  
 4-OP- 4-Octilfenol  
 DBP- Dibutil ftalato  
 BBP- Bencilbutil ftalato  
 BPA- Bisfenol A  
 BEHP- Bis-[2-etil-hexil] ftalato  
 DOP- Di-n-octil ftalato  
 E1- Estrona  
 EE2- 17- $\alpha$ -etinilestradiol

# Biodegradación anaerobia

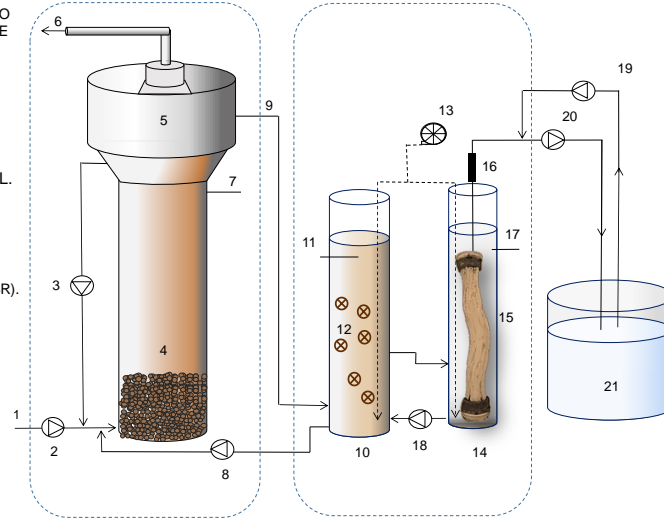
Muchos Ecs son eficazmente eliminados en procesos anaerobios

A. REACTOR ANAEROBIO DE MANTO DE FANGOS DE FLUJO ASCENDENTE (UPFLOW ANAEROBIC SLUDGE BLANKET REACTOR – UASB).

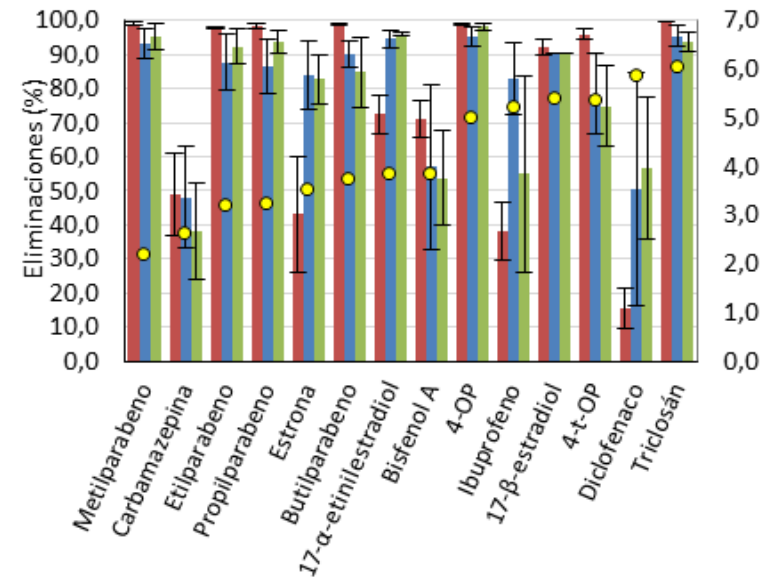
1. Influyente sintético.
2. Bomba de alimentación.
3. Bomba de recirculación.
4. Manto de lodo granular.
5. Dispositivo separador trifásico G-S-L.
6. Biogás.
7. Sensor de temperatura.
8. Bomba de recirculación de fango.
9. Efluente UASB (sobrenadante).

B. BIORREACTOR DE MEMBRANAS (MBR).

10. Tanque aerobio.
11. Sensor de T. y O.D.
12. Biosoportos.
13. Soplane O.D.
14. Tanque de membranas.
15. Módulo membranas microfiltración.
16. Sensor PTM.
17. Sensor de nivel licor-mezcla.
18. Bomba recirculación fango aerobio.
19. Bomba de retrolavado.
20. Bomba de permeado.
21. Depósito de permeado.



Porcentajes de eliminación ( $\pm$ SD) de microcontaminantes obtenidos a diversas cargas



■ E1: Lorg alta ■ E2: Lorg media ■ E3: Lorg baja ● log kow

# Procesos de oxidación avanzada, POA

Los POA se basan en la aplicación de un agente oxidante ( $O_3$ ,  $H_2O_2$ , ...) combinado con un agente catalítico ( $TiO_2$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , ...) y la posibilidad de utilizar una fuente de energía, como radiación UV, para generar radicales de alto poder oxidante, generalmente  $OH^\cdot$ , que oxidan a la materia orgánica

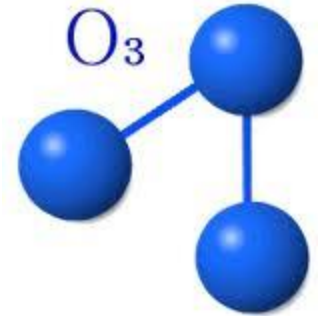


Figura 1.13: Publicaciones desde el año 1990 sobre POAs (fuente: scopus; subject all fields; palabras clave: ((AOP OR AOPs OR "advanced oxidation") AND WASTEWATER). Fecha: 09.01.17)



# Procesos de oxidación avanzada, POA

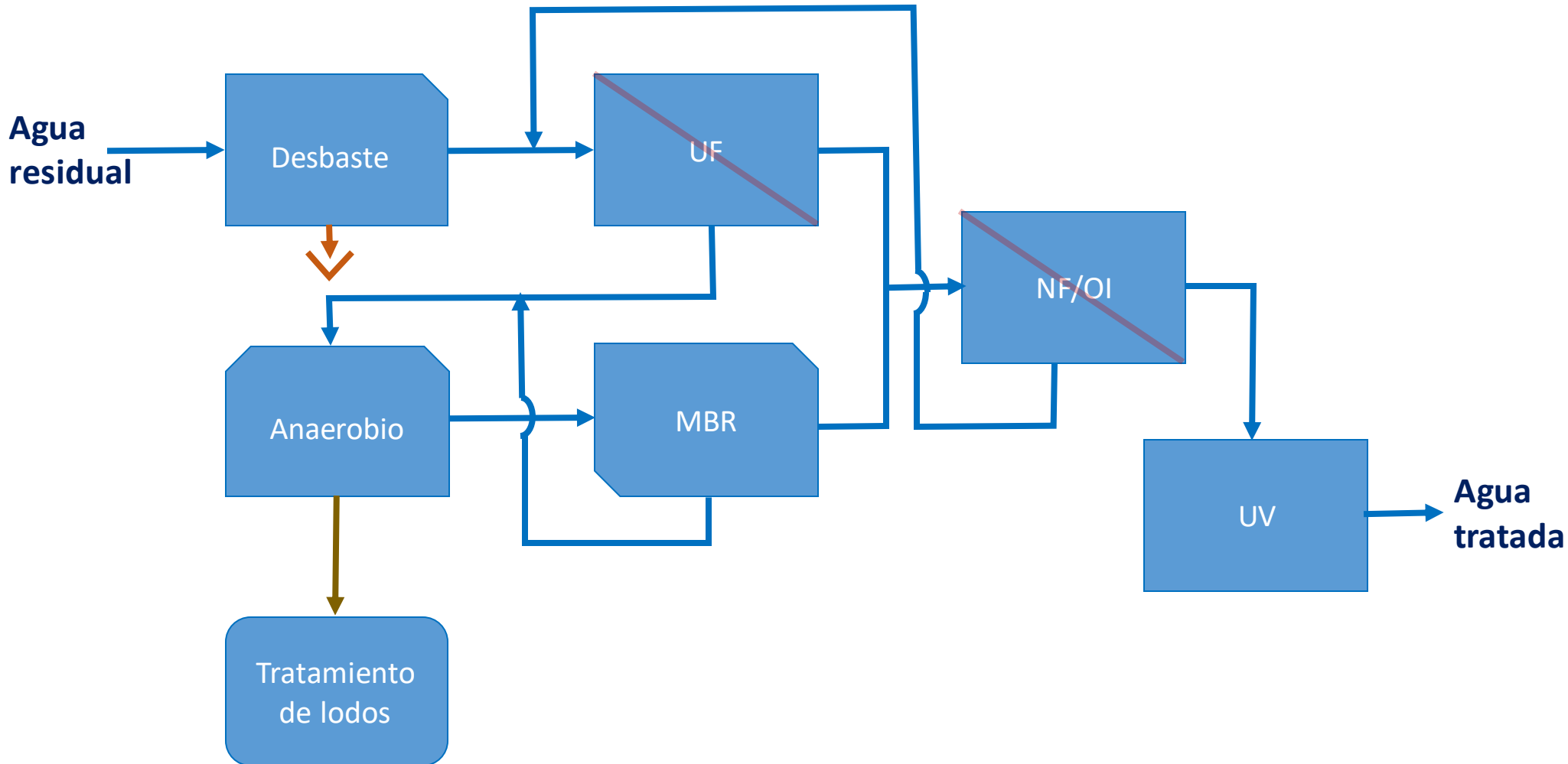
Es posible aplicar múltiples combinaciones entre los procesos

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos	
	Tipo de proceso	Rango de longitudes de onda de radiación (nm)
Ozonización en medio alcalino (O <sub>3</sub> /HO <sup>-</sup> )	Fotólisis del agua con ultravioleta de vacío (UVV)	<190
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	UV/peróxido de hidrógeno (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	<280
Fenton y procesos relacionados (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	UV/ozono (UV/ O <sub>3</sub> )	280-315
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton y procesos relacionados	UV-Visible hasta 450
Radiólisis y y tratamiento con haces de electrones	Hierro cero-valente y UV	UV
Plasma no térmico (descarga corona)	Fotocatálisis heterogénea con TiO <sub>2</sub>	UV hasta 380-400
Ultrasonido, descarga electrohidráulica		
Oxidación con aire húmedo		
Oxidación con agua sub/y supercrítica		
Hierro cero-valencia		
Ferrato		

Su principal inconveniente es que son muy poco selectivos, y en aguas residuales la materia orgánica susceptible de oxidación es varios órdenes de magnitud superior a la ECs presentes

Fuente: I Litter, M., & Quici, N. (2010). Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. Recent Patents on Engineering, 4(3), 217-241.

# Propuesta para depuración-regeneración-eliminación ECs en aguas residuales





Los desafíos en los próximos años serán comprender mejor los contaminantes de interés emergente, sus concentraciones en el medio ambiente y sus efectos tóxicos en los organismos para lograr una mejor gestión de los riesgos para la salud humana y el medio ambiente. En esta era de restricciones presupuestarias, la reducción de la financiación de la investigación se está apuntando como un medio para ahorrar dinero, pero esta es una perspectiva miope que podría tener consecuencias costosas en términos de impacto ambiental, pérdida de biodiversidad y, en última instancia, consecuencias para la salud de los seres humanos.

Sauvé, S., & Desrosiers, M. (2014). A review of what is an emerging contaminant. *Chemistry Central Journal*, 8(1), 15.