

Tratamiento de contaminantes emergentes en sistemas de tratamiento de aguas residuales y lodos.

Autores: Rebeca López Serna, Sara Pérez Elvira, Silvia Bolado, Rubén Irusta, Sheyla Ortiz, David Marín-de-Jesús, Sonia Martínez Paramo, Natalia Hernando, Dimas A. García Guzmán, Esther Posadas, Nereida Pérez Lemus, Alina Díaz Curbelo, Raúl Muñoz y Pedro García-Encina

¹ Dpto. Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Universidad de Valladolid. Calle Doctor Mergelina, s/n. C.P. 47011– Valladolid.

e-mail del autor principal : pedro@iq.uva.es

Resumen

Diferentes compuestos orgánicos procedentes de productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, plastificantes, surfactantes, retardantes de llama, pesticidas,... son emitidos diariamente al medio ambiente, siendo la descarga de aguas residuales procedentes de las plantas de tratamiento una de las principales fuentes de emisión ya que no han sido diseñadas para la eliminación de este tipo de compuestos. Existen algunas evidencias del posible efecto nocivo de estos contaminantes, normalmente denominados contaminantes emergentes (CEs), sobre la salud humana y el medio ambiente. El comportamiento de estos compuestos en los diferentes sistemas de tratamiento se ve fuertemente influido por características como biodegradabilidad o capacidad de sorción, por lo que resulta necesario evaluar su comportamiento en los actuales sistemas de tratamiento y desarrollar nuevos procesos para su eliminación.

Durante los últimos años se ha iniciado en el Grupo una línea de investigación relacionada con el tratamiento de contaminantes emergentes que incluye:

- El estudio de la ocurrencia de 88 productos farmacéuticos, incluyendo diversos antibióticos, antiepilépticos, ansiolíticos, reguladores lipídicos, y de cuidado personal, así como la evaluación del riesgo ambiental de parte de los más relevantes.
- La implementación de métodos automatizados para la caracterización de algunos contaminantes como ibuprofeno, propilparabeno, ácido salicílico, naproxeno, triclosan y diclofenaco mediante técnicas de GC-MS y HPLC-MS,
- El estudio de la degradación de CEs en aguas residuales mediante procesos fotoquímicos empleando TiO₂ como catalizador
- El estudio del comportamiento de algunos de estos compuestos, como antibióticos empleados en producción animal, en tratamientos biológicos (fangos activos o sistemas algas-bacterias),
- La influencia de la presencia de CEs sobre las comunidades biológicas implicadas en los procesos de degradación,
- La adsorción de los CEs sobre fango biológico o biomasa algal y su comportamiento en diferentes procesos de tratamiento y/o valorización de la biomasa generada.

Palabras Clave: aguas residuales, biomasa algal, contaminantes emergentes, evaluación de riesgos, tratamientos foto-químicos.

Resultados

El incremento del uso de sustancias químicas sintéticas durante los últimos años junto a la mejora en la capacidad analítica ha dado lugar a un importante incremento en la determinación de la presencia de diferentes compuestos orgánicos procedentes de productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, plastificantes, surfactantes, retardantes de llama, pesticidas, en todos los compartimentos ambientales y a diferentes niveles de concentración. Los ensayos toxicológicos han demostrado evidencias del posible efecto nocivo de estos contaminantes,

normalmente denominados contaminantes emergentes (CEs), sobre la salud humana y el medio ambiente, aunque en muchos casos no existen datos concluyentes.

La presencia de estos compuestos, o sus productos de degradación, en diferentes compartimentos ambientales implica la necesidad de conocer su comportamiento en los actuales sistemas de tratamiento, así como a buscar sistemas y condiciones de operación que permitan su eliminación del medio ya que las plantas de tratamiento existentes no han sido diseñadas para la eliminación de este tipo de compuestos. El comportamiento de estos productos en los sistemas de tratamiento se va a fuertemente influido por sus características como biodegradabilidad o capacidad de sorción.

Para abordar la problemática generada por estos contaminantes en el medio ambiente, evaluar los riesgos asociados a los mismos y estudiar su comportamiento en los sistemas de tratamiento de aguas residuales, el Grupo de Tecnología Ambiental del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente de la Universidad de Valladolid ha iniciado durante los últimos años una línea de investigación relacionada con la evaluación de algunos contaminantes emergentes y su tratamiento.

La valoración del efecto de estos compuestos sobre el medio ambiente se ha llevado a cabo mediante la estimación del potencial de persistencia, bioacumulación y ecotoxicidad (PBT) de 88 productos farmacéuticos, incluyendo diversos antibióticos, antiepilépticos, ansiolíticos, reguladores lipídicos, y de cuidado personal. Empleando metodologías basadas en modelos de relaciones cuantitativas estructura-actividad QSAR. Estos datos junto a la ocurrencia permitieron calcular los índices OPBT, generando listas de priorización de estos compuestos (Pavan and Worth, 2008). A partir de esos datos se determinó que las hormonas, antidepresivos, reguladores de lípidos en sangre y compuestos de higiene personal fueron los compuestos, de entre los estudiados, que presentaron un mayor índice de preocupación, aunque cuando se incluye la ocurrencia resultan ser los medios de contraste de rayos X, los inhibidores de la bomba de protones y algunos antibióticos los que se incluyen entre los más peligrosos (Ortiz et al, 2017).

La evidencia sobre los efectos adversos sobre el medio ambiente y las personas hace que cada vez sea más importante su consideración en los estudios de análisis de ciclo de vida (ACV), para lo que resulta necesario conocer los factores de caracterización (FC) de estos compuestos, lo que permite determinar la toxicidad relativa de una sustancia en diferentes categorías de los ACV como es la toxicidad humana o la ecotoxicidad en aguas. La determinación de los FC para diferentes ECs se llevó a cabo a partir de datos de propiedades físico-químicas, velocidades de degradación, bioacumulación, ecotoxicidad y efectos sobre la salud humana obtenidos de datos experimentales, bases de datos o estimados mediante el software EPI SuiteTM and the USEtoxTM. A partir de estos estudios se determinó que los bloqueantes del receptor de angiotensina (valsartan, irbesartan), reguladores lipídicos en sangre (simvastatin atorvastatin), omeoprazol, y antidepresivos (sertraline) son los productos farmacéuticos con los valores de CFs de salud humana más elevados para todos los compartimentos ambientales, mientras que el omeoprazol y los antibióticos (clarithromycin, ciprofloxacín), antidepresivos (paroxetine, sertraline), y parabenos los que tienen los mayores CFs ecotoxicológicos.

Para poder evaluar el comportamiento de los CEs en los sistemas de tratamiento es necesario el desarrollo de metodologías analíticas que permitan su identificación y cuantificación en diferentes matrices ambientales. Las técnicas de análisis de estos contaminantes se han venido realizando mediante cromatografía de líquidos con detector de masas en tándem (LC-MS/MS) o cromatografía de alta presión (UHPLC). Sin embargo, estas técnicas requieren una instrumentación sofisticada que no está al alcance de muchos laboratorios; y aunque una parte importante de estos compuestos son polares y no pueden analizarse fácilmente por GC, la técnica de GC-MS puede ser válida para su determinación en matrices ambientales tras una derivatización de las muestras (López-Serna et al, 2013). La microextracción en fase sólida mediante inmersión directa es la técnica más aplicada actualmente para la extracción de contaminantes en muestras ambientales, y las últimas mejoras van dirigidas hacia su uso de forma automática.

La puesta a punto del método ha permitido la cuantificación de 12 ECs. En la Figura 1. Se muestran un cronograma representativo de una muestra de agua dopada con $4 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada contaminante. (López-Serna et al, 2018)

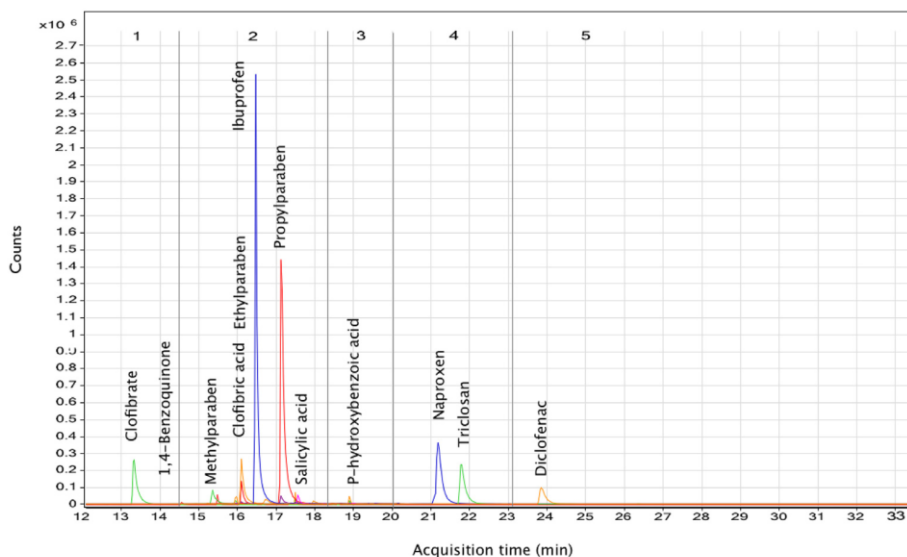


Figura 1. Cromatograma de muestra acuosa con $4 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada contaminante.

La determinación de la ecotoxicidad de algunos de estos compuestos se ha realizado empleando ensayos de bioluminiscencia con *Vibrio Fischeri*. Mediante estas técnicas se determina la concentración de compuesto químico capaz de reducir a la mitad la respuesta máxima del parámetro observado (EC_{50}). Se han realizado ensayos para paracetamol y edaravone, medicamento para tratar infartos cerebrales agudos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1. Se observa un efecto sinérgico ya que la EC_{50} determinado experimentalmente en las mezclas es menor que el que se obtendría a partir de los EC_{50} de los compuestos puros.

Tabla 1. EC_{50} de mezclas de paracetamol y edaravone determinado mediante técnicas de bioluminiscencia con *Vibrio Fischeri*

Paracetamol. (%)	Edaravone. (%)	Experimental		Teórico	
		5 min	15 min	5 min	15 min
		EC_{50} (mg/L)	EC_{50} (mg/L)	EC_{50} (mg/L)	EC_{50} (mg/L)
0%	100%	158,17	170,10	158,17	170,10
53%	47%	232,98	272,37	382,18	447,60
77%	23%	329,48	377,58	485,57	575,67
91%	9%	383,48	457,40	485,57	575,67
100%	0%	583,78	697,34	583,78	697,34

Además de ensayos de bioluminiscencia se han empleado ensayos respirométricos para determinar la toxicidad de algunos compuestos. Estos ensayos se han llevado a cabo con triclosan, poderoso desinfectante, sólido e incoloro que en altas concentraciones actúa como bactericida mientras que en bajas concentraciones actúa como bacteriostático y se encuentra presente en muchos productos como jabones, detergentes, cosméticos o productos de primeros auxilios. Para este compuesto se determinó que en ensayos de bioluminiscencia con *Vibrio*

Fischeri presentaba una EC50 de 0,646 mg/L, mientras que en los ensayos respirométricos con fango activo es de 14,61±2,95 mg/L, lo que indica que presenta una ecotoxicidad elevada o moderada.

También se realizaron ensayos de adsorción para lo que se empleó fango aerobio previamente inertizado para evitar la degradación biológica del compuesto. La inertización del fango se llevó a cabo a temperaturas moderadas durante un periodo prolongado de tiempo (80 °C durante 20 minutos) con el que se consigue que no haya actividad bacteriana y que el lodo conserve su estructura superficial. Empleando triclosan como compuesto a estudiar se lograron porcentajes de adsorción alrededor del 95-98% en el intervalo de concentraciones de 0,02 a 2 mg/L. Además, se observó que los datos experimentales de la isoterma de adsorción se ajustaban al modelo de Langmuir, obteniéndose una capacidad máxima de adsorción de 2,28 mg/g.

Para estudiar la influencia de algunos ECs y su degradación en sistemas biológicos se trabaja en el grupo fundamentalmente en sistemas de tratamiento de aguas residuales mediante microalgas. De esta forma se ha estudiado la influencia de tetraciclina en el tratamiento de aguas residuales urbanas, obteniéndose porcentajes de eliminación entre 93 y 99% en función del tiempo de retención hidráulico, siendo la sorción inferior al 6% y produciéndose principalmente en ausencia de luz. (Norvil et al, 2017)

Actualmente el Grupo de Tecnología Ambiental de la UVa trabaja en un proyecto financiado por MINECO, en colaboración con el grupo de Química Analítica, Medio Ambiente y Quimiometría de la UVa y del departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Almería (UAL) en el estudio del efecto de algunos compuestos emergentes, como los antibióticos, las hormonas y esteroides presentes en los purines) y metales pesados en el tratamiento biológico en fotobiorreactores de aguas residuales. SE prestará especial atención a la distribución de contaminantes emergentes y metales pesados presentes en los purines, que persisten en entre el agua tratada y la biomasa algal generada, el efecto sobre la microbiología del sistema y cómo afecta al potencial de valorización de esa biomasa algal., lo que puede resultar clave para el diseño, desarrollo, optimización y control de los procesos de tratamiento y valorización de los purines con microalgas

Agradecimientos

Los trabajos recogidos en esta comunicación han sido financiados por la Junta de Castilla y León (VA094U14), MINECO y la UE a través del programa FEDER (CTM2015-70722-R and Red NOVEDAR) y la Junta de Castilla León y FEDER (Proyectos VA067U16, y UIC71)

Referencias.

- Lopez-Serna R., A. Jurado, E. Vazquez-Sune, J. Carrera, M. Petrovic, D. Barcelo, 2013 Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain, *Environ. Pollut.* 174 305–315.
- López-Serna R., D. Marín-de-Jesús, R. Irusta-Mata, P.A. García-Encina, R. Lebrero, M. Fdez-Polanco, R. Muñoz, 2018 Multiresidue analytical method for pharmaceuticals and personal care products in sewage and sewage sludge by online direct immersion SPME on-fiber derivatization – GCMS. *Talanta* 186 (2018) 506–512
- Norvill Z, Toledo-Cervantes A, Blanco S, Shilton A, Guieysse B, Muñoz R (2017) Photodegradation and sorption govern tetracycline removal during wastewater treatment in algal ponds. *Bioresource Technology.* 232: 35-43.
- Ortiz de García, S., García-Encina, P.A. Irusta-Mata, R. (2017) The potential ecotoxicological impact of pharmaceutical and personal care products on humans and freshwater, based on USEtox™ characterization factors. A Spanish case study of toxicity impact scores. *Science of the Total Environment* 609, 429-445
- Pavan, M., Worth, A.P., 2008. A Set of Case Studies to Illustrate the Applicability of DART (Decision Analysis by Ranking Techniques) in the Ranking of Chemicals. European Commission report EUR23481 EN. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg. Available online at: http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our_labs/computational_toxicology/doc/EUR_23481_EN.pdf