

***JORNADAS***  
***GESTIÓN DEL AGUA EN EL MEDITERRÁNEO Y***  
***ENERGÍAS RENOVABLES***

***NUEVAS TECNOLOGÍAS PARA LA***  
***ELIMINACIÓN DE LOS***  
***CONTAMINANTES EMERGENTES***

**Dra. M<sup>a</sup> Isabel Iborra Clar**  
**ISIRYM**  
**Universitat Politècnica de València**



**ISIRYM** inicia su actividad el año 2004, con emplazamiento en el Campus de Vera de la **Universitat Politècnica de València**

En 2015 se constituye como **Instituto Universitario de Investigación**

Oferta más de **30 líneas de Investigación** con experiencia demostrada y en varios modelos de colaboración (Asesoría, Convenios, Proyectos de i+D+i, Formación...)

En la actualidad cuenta con más de **70 investigadores** organizados en 4 grupos de investigación

#### GRUPOS DE INVESTIGACIÓN

- **IEC:** Ingeniería Electroquímica y Corrosión
- **SENUBIO:** Seguridad Nuclear y Bioingeniería de la Radiación Ionizante
- **PROMETEO:** Procesos de Membrana, Tratamiento de Efluentes Líquidos y Optimización
- **GL2S:** Laboratorio de reactores gas-líquido-sólido





## MINISTERIO DE ECONOMIA Y COMPETITIVIDAD

Programa Estatal de Fomento de la Investigación Científica y Técnica de Excelencia

# Evaluación de la viabilidad técnica y económica para la eliminación de compuestos farmacológicos persistentes presentes en aguas residuales. (EVITECFA)

*Referencia:  
CTM 2013-42342-P*



- *Antecedentes*
- *Planteamiento Inicial*
- *Metodología empleada*
- *Resultados obtenidos*
- *Conclusiones*

## Problemática Actual

- ✓ Aumento de la demanda de agua
- ✓ Escasez de fuentes naturales
- ✓ Agotamiento progresivo de agua dulce

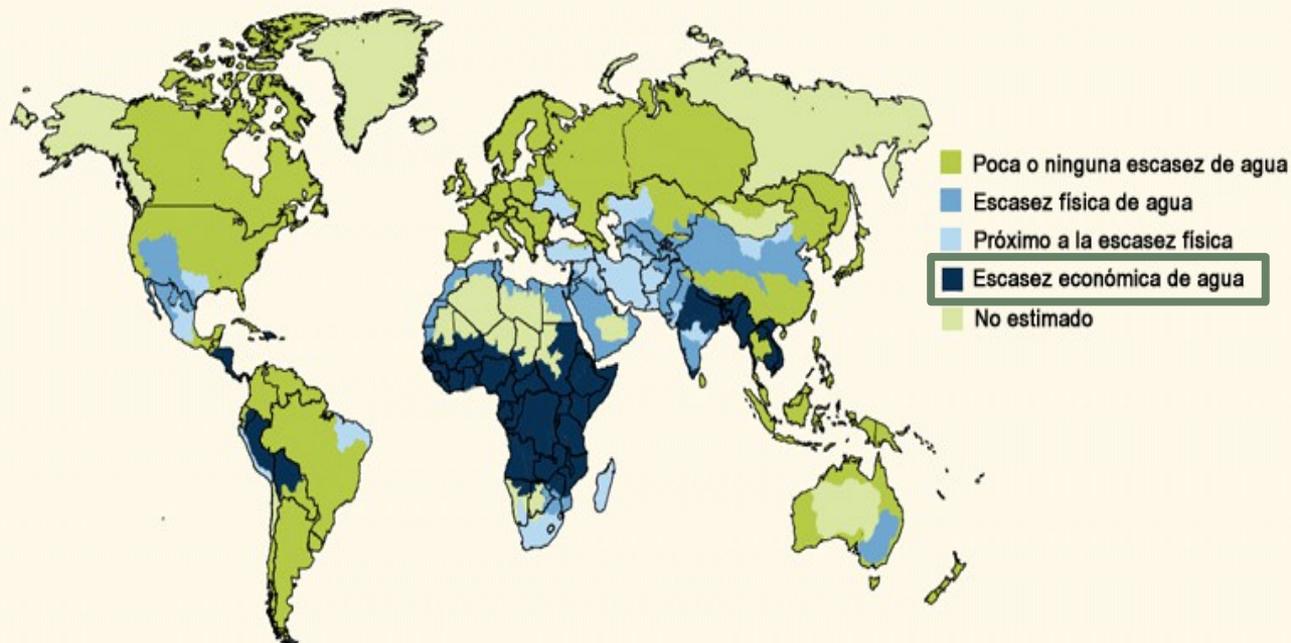


Distribución Irregular de recursos



Imagen CULLIGAN

## Escasez de agua física y/o económica a nivel mundial



Fuente: [Informe sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo](#).  
Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos (WWAP), Marzo de 2012.

**La escasez económica de agua existe cuando una población no dispone de los medios económicos necesarios para utilizar una fuente adecuada de agua.**

**En Año 2025, 1.800 millones de personas estarán viviendo en lugares con escasez absoluta de agua.**

## Contaminación de fuentes naturales

El término “**contaminación**” engloba muchos y diferentes aspectos. No es necesario “ensuciar” el agua, para que ésta se encuentre contaminada.

Nutrientes

Salinidad

Contaminación térmica

Sedimentos

Compuestos orgánicos minoritarios

Sustancias radiactivas

Patógenos

Compuestos orgánicos biodegradables

Metales pesados

### Contaminantes emergentes

*¿Qué son?*



- ✓ Compuestos orgánicos que presentan una **gran persistencia medioambiental**.
- ✓ Se encuentran en un **rango de concentraciones bajas** (ppb-ppt)
- ✓ Se encuentran **en proceso de regulación** en la legislación vigente

# ¿De donde proceden?

## Actividades Ganaderas

Medicamentos y antibióticos para animales

**INFILTRACIONES A TERRENO**

## Industria Fitosanitaria

Plaguicidas y fungicidas

## Industria Cosmética

Cremas y productos de cuidado personal

**VERTIDO EDAR**

## Industria Farmacéutica

Hospitales como posible foco de vertidos de fármacos y metabolitos. Fármacos de consumo diario.

**El organismo no asimila la totalidad del fármaco → excreción**

**Se gestiona en EDAR de 2 a 5 g/día de medicamentos por cada 1000 habitantes**



*Diseño más eficiente de EDAR*



*Técnicas complementarias*

## ¿Por qué son tan dañinos estos compuestos?

### Son persistentes

Permanecen largo tiempo en el ambiente, **son muy estables químicamente** y permanecen en el organismo de los seres vivos, o en el medio durante largos períodos de tiempo.

### Son bioacumulables

Por su carácter apolar, **se acumulan en los tejidos grasos de los organismos**. Se biomagnifican, es decir, van aumentando su concentración a medida que incorporándose en las cadenas alimenticias.

### Son fácilmente dispersables

Pueden viajar grandes distancias



## ¿ Que efectos producen?

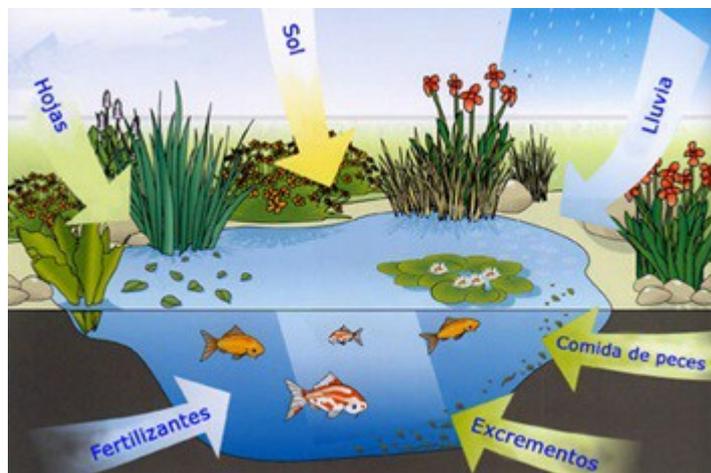
Causan importantes perjuicios para la salud

**Compuestos muy tóxicos**

**Cancerígenos**

**Mutagénicos**

**Teratógenos**



Fuente: García, I, Alimentos seguros y seguridad alimentaria, 2008

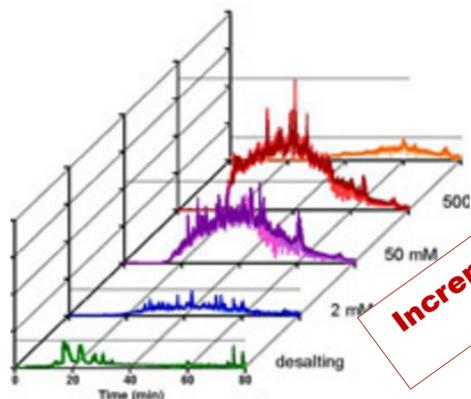
## ¿Desde cuando somos conscientes?

### Aspectos tecnológicos

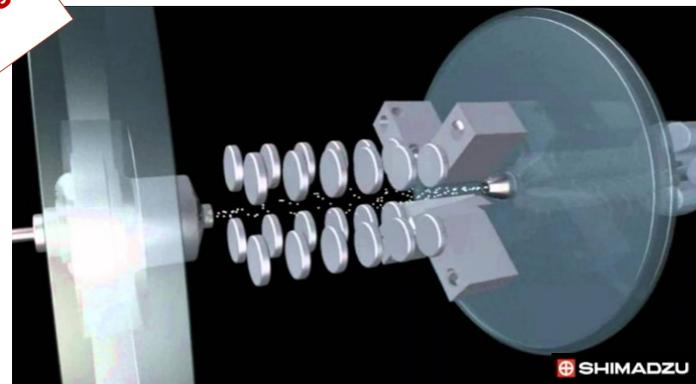
**Evolución técnicas analíticas → aumento límites de detección**

*Concentraciones no detectables hasta hace poco, actualmente se detectan concentraciones límites de ng/L*

*Desarrollo técnicas analíticas → Cromatografía líquida acoplada a Espectrometría de Masas (LC-MS)*

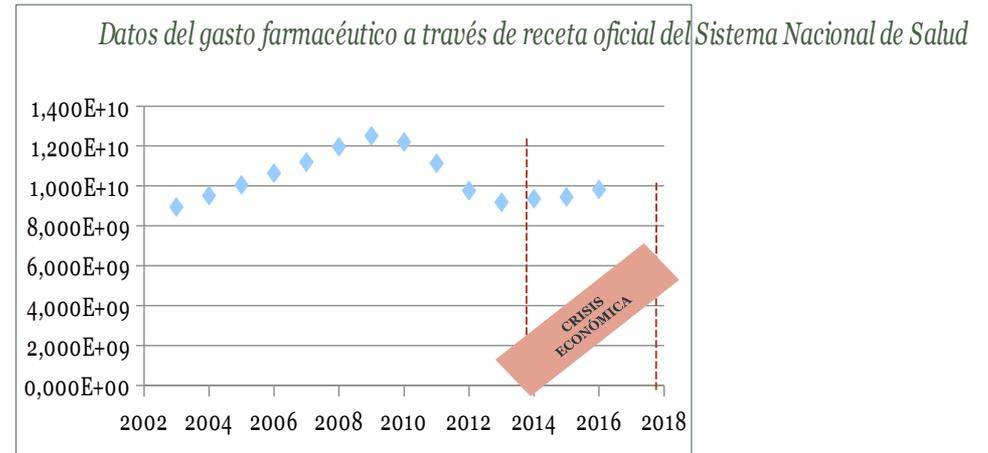


**Incrementa la sensibilidad hacia el problema**



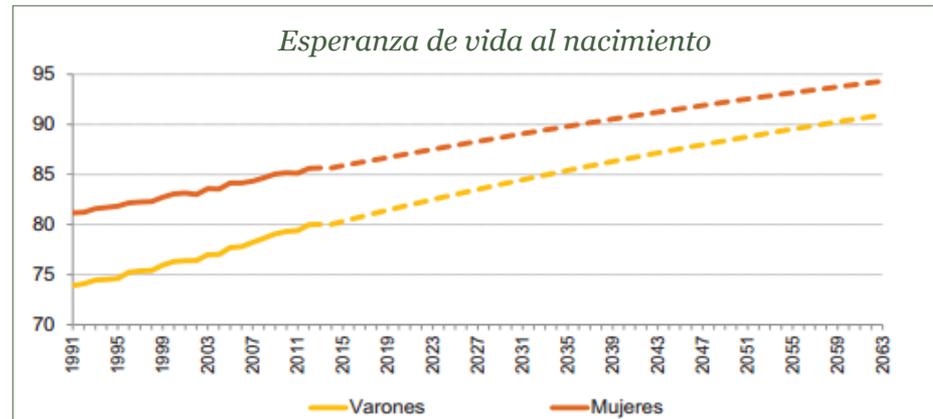
## Factores demográficos

Aumento del consumo



Fuente: Elaboración propia. INE [www.magama.com](http://www.magama.com)

Aumento esperanza de vida



Fuente: INE

Envejecimiento población

**OCU** La Organización de Consumidores y Usuarios (OCU)  
**El consumo de ansiolíticos se dispara en España**



**España, líder en el consumo de medicamentos como el Orfidal, el Lexatin y el Valium**  
 Un estudio realizado en España, Dinamarca, Alemania, Suecia y Reino Unido revela que los europeos abusan de medicamentos opiáceos, sedantes y estimulantes

**EL MUNDO** Edición España

SECCIONES Salud Sida y hepatitis Cáncer Nutrición Biociencia

ANÁLISIS Agencia Española de Medicamentos

**España triplica en 10 años el consumo de anxiolíticos**

**el Periódico** SOCIEDAD **SANIDAD**

PORTADA | INTERNACIONAL | POLÍTICA | ECONOMÍA | SOCIEDAD | BARCELONA | DEPORTES | OCHO Y CULTURA

**La OCU advierte de que el consumo de fármacos contra el colesterol ha aumentado un 442% en una década**

La organización denuncia que "nada" justifica esa subida, excepto "una campaña mercantil muy hábilmente orquestada"

f 114 t 0 s 0 +

COMENTARIOS 0



## ¿Urgente establecer un Marco Legal?

### 2001 Convenio de Estocolmo

Plan Nacional de Aplicación (PNA) 2005

PNA del Convenio de Estocolmo sobre COP 2013

#### 12 COPs iniciales 2001

- Aldrina
- Clordano
- DDT
- Dieldrina
- Endrina
- Heptacloro
- Mirex
- Toxafeno
- Hexaclorobenceno
- PCB
- PCDD
- PCDF

#### COPs incluidos en 2009

- $\alpha$ -hexaclorociclohexano
- $\beta$ -hexaclorociclohexano
- Lindano
- Pentaclorobenceno
- Hexabromobifenilo
- PBDE
- Ác. Perfluorooctano sulfónico
- Fluoruro de sulfonilo perfluorooctano
- Clordecona

#### COP incluido en 2011

- Endosulfán

#### COP incluido en 2013

- Hexabromociclododecano

#### COPs incluidos en 2015

- Pentaclorofenol
- Naftalenos policlorados
- Hexaclorobutadieno



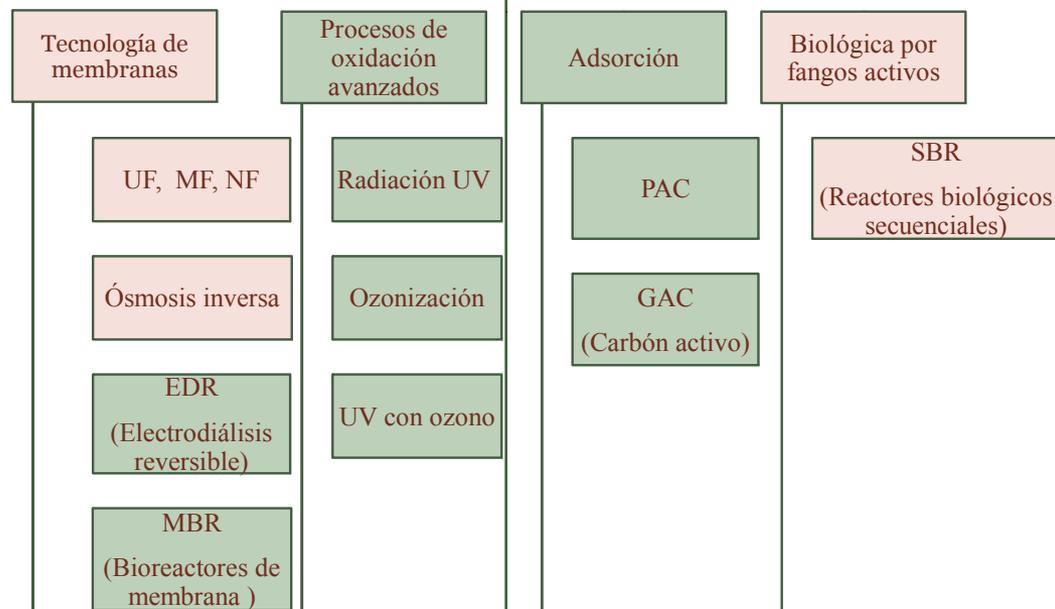
- *Antecedentes*
- *Planteamiento Inicial*
- *Metodología empleada*
- *Resultados obtenidos*
- *Conclusiones*

## Planteamiento Inicial...

**Detección restos de  
compuestos  
farmacéuticos salida  
EDAR**

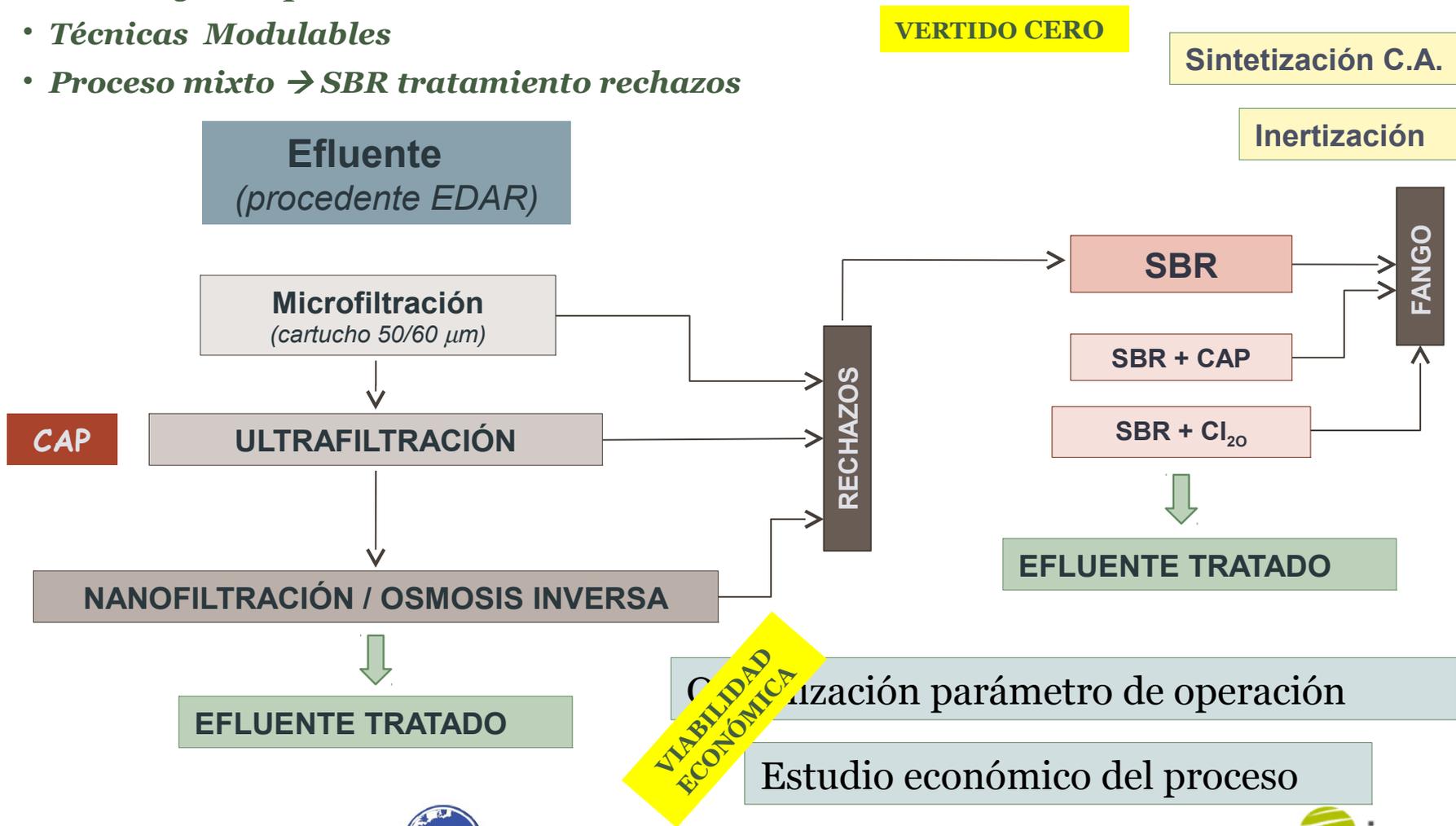
**Aumentar eficacia EDAR**

**Tratamientos complementarios**



# Proyecto EVITECFA

- Tecnología limpia → Técnicas de Membranas
- Técnicas Modulables
- Proceso mixto → SBR tratamiento rechazos





- *Antecedentes*
- *Planteamiento Inicial*
- *Metodología empleada*
- *Resultados obtenidos*
- *Conclusiones*

## Selección de fármacos

- Productos farmacéuticos mas consumidos
- Bibliografía consultada
- Representación general

### Lista Compuestos seleccionados

Compuesto	Acción	Carga pH7	MW g/mol	pKa	log K
Acetaminophen	analgesico	0	151,16	9,7	0,46
Androstenedione	esteroide		286,2		
Caffein	estimulante	0	194,2	6,1 / 10,4	-0,07
Carbamazepine	anti-seizure	0	236,3	< 2	2,45
Diazepam	anti-depresivo	0	284,8	3,4	2,8
Diclofenac	analgesico	-1	296,15	318,13	0,7
Dilantin	anti-seizure		252,3		
Erythromycin	antibiotico	0	<b>733,9</b>	8,8	3,06
Estradiol	esteroide		272,2		
Estriol	esteroide		288,4		
Estrona	esteroide		270,4		
Ethinylestradiol	Control natal		296,2		
Gemfibrozil	anti-colesterol	-1	250,33	4,7	4,77 / 4,3
Ibuprofen	antinflamatorio	-1	206,1	4,5	3,97
Iopromide	x-ray contrast		790,9		
Meprobamate	anti-depresivo		218,3		
Naproxen	analgesico	-1	230,26	4,8 / 4,2	2,88 / 3,12
Oxybenzone	crema solar		228,1		



## ULTRAFILTRACIÓN

**Diseño de experimentos  
Box- Behnken**

Membranas Inorgánicas  
Membranas Orgánicas



Diferentes cut-off  
1,5 y 8 kDa

## Estudios de ...

Interacciones carga membrana/ carga compuesto → Variación pH alimento  
( 4 - 10 unidades de pH)

Interacciones carga membrana/concentración compuesto → Variación entre  
1.000 – 5.000 ng/L

## Aplicados a ...

*(Ibuprofeno, Acetaminofen y Naproxen 1000 ng/L  
Resto de compuestos 300 ng/L)*

**Compuestos individuales**

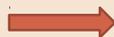
27 experimentos /compuesto

**Mezcla de compuestos**

•9 experimentos /tipo AR  
•Ensayos ensuciamiento (AR real)

→ A.R. real EDAR  
→ A.R. Sintética simulada

## NANOFILTRACIÓN/OSMOSIS INVERSA

Diseño de experimentos  
Box-BehnkenMembranas Orgánicas  
(Arrolladas espiral)Tipos de membranas: NF 270 (DOW),  
TFC-SR2 y SelRO-MPS34 (Koch MS)*Estudios de ...*Interacciones carga membrana/ carga compuesto → Variación pH alimento  
( 4 - 10 unidades de pH)

Interacciones carga membrana/concentración compuesto → Variación concentración

*Aplicados a ...*

## Mezcla de compuestos

- A.R. Sintética simulada
- A.R. real procedente EDAR

*(Ibuprofeno, Acetaminofen y Naproxen 1000 ng/L  
Resto de compuestos 300 ng/L)*

- 9 experimentos /tipo AR
- Ensayos ensuciamiento (AR real)

## Biorreactor biológico secuenciado (SBR)

### Estudio preliminar ciclo funcionamiento

#### *Estudio de ...*

- Concentración compuestos → Variación concentración  
1.000 ng/L – 20.000 ng/L
- SBR + Adición CAP → Concentración constante
- SBR + Adición agentes oxidantes

#### *Aplicados a ...*

**Compuestos individuales**

**Mezcla de compuestos**

→ A.R. real EDAR

→ A.R. Sintética simulada



- *Antecedentes*
- *Planteamiento Inicial*
- *Metodología empleada*
- *Resultados obtenidos*
- *Conclusiones*

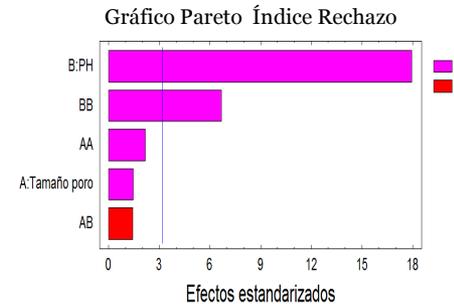
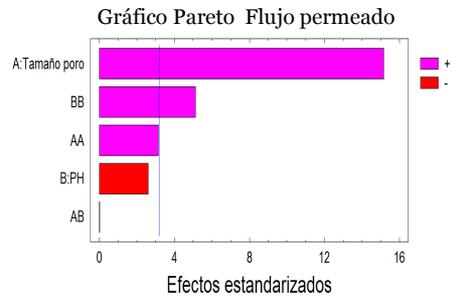
## ULTRAFILTRACIÓN

## Estudio diferentes Tamaño de poro / pH

➤ Los rechazo del proceso UF son diversos (30-80%) lo que implica que no se rige únicamente por **exclusión molecular** (MWCO similares)

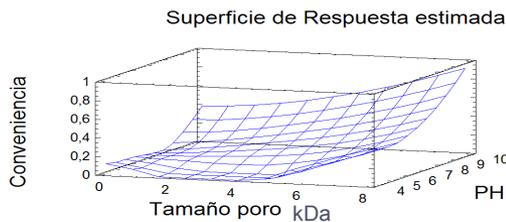
Ejemplo: **Ibuprofeno**

A: Tamaño de Poro  
B: pH

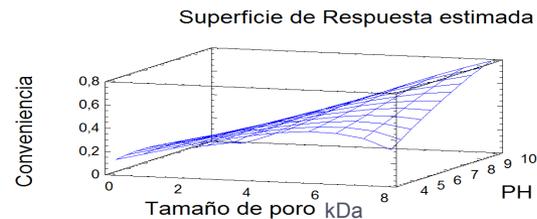


Conveniencia Flujo de permeado e Índice de Rechazo

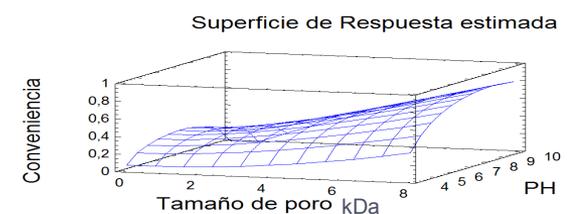
Respuesta Optimo	Ibuprof.	Acetam.	Naprox.
Flux permeado	89.66	94.23	96.86
Indice rechazo	43.81	39.02	37.87



**Ibuprofeno (-1)**  
MWCO 206.1



**Acetaminophen (0)**  
MWCO 151.16

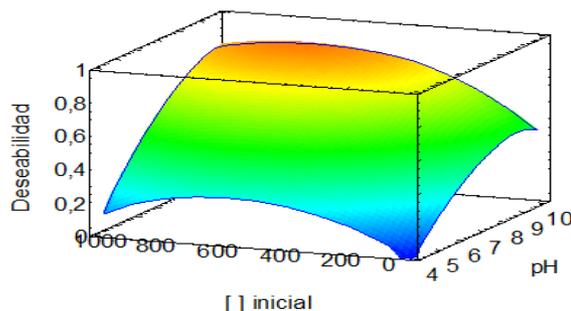


**Naproxen (-1)**  
MWCO 230,26

## ULTRAFILTRACIÓN

## Efecto carga membrana/ carga compuesto

➤ En muchos de los compuestos, el rechazo del proceso UF se rige mas por la **repulsión electrostática**.

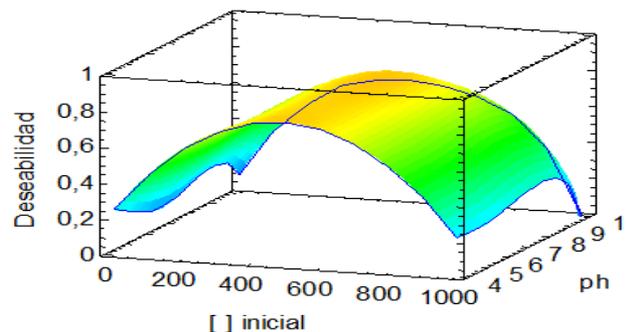


Sulfametoxazol (-1)

MWCO 253,3

Optimizar Deseabilidad  
Valor óptimo = 0,880936

Óptimo
9,63825 ← pH 10
730,096

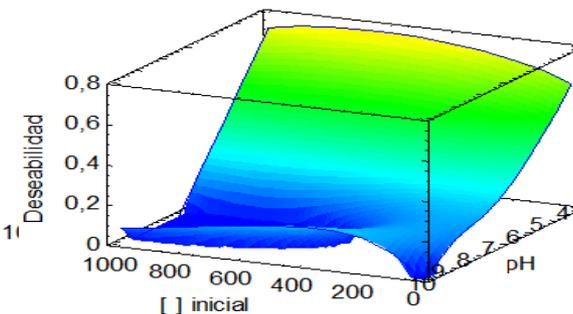


Triclosan (0)

MWCO 289,54

Optimizar Deseabilidad  
Valor óptimo = 0,804124

Óptimo
515,336 ← pH neutro
7,12425



Trimetroprim (+1)

MWCO 290,1

Optimizar Deseabilidad  
Valor óptimo = 0,768577

Óptimo
649,269 ← pH 4
4,0

Respuesta Óptimo	Sulfom.	Triclosan	Triemt.
Flux permeado	45,4323	73,4055	64,0712
Indice rechazo	89,0	64,0838	76,6106

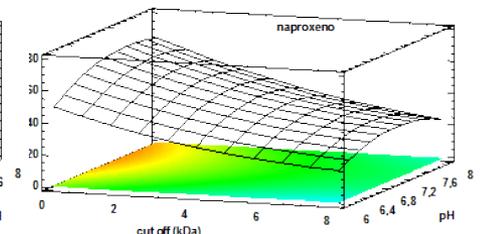
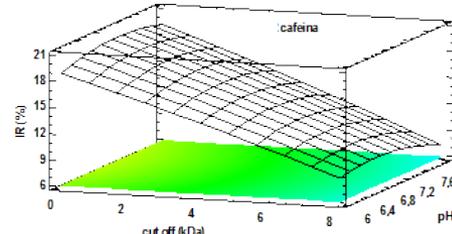
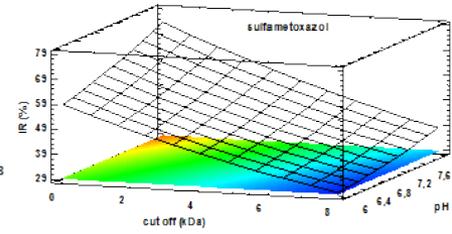
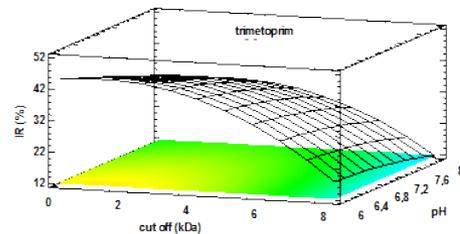
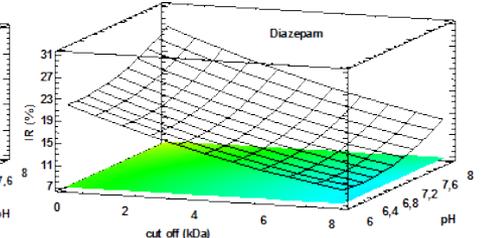
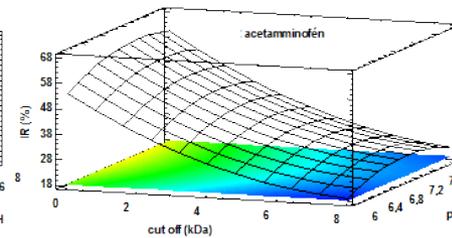
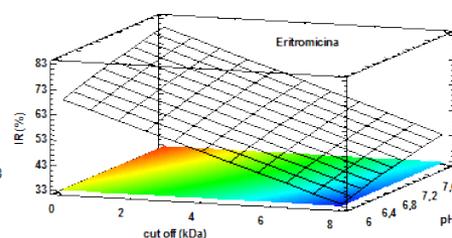
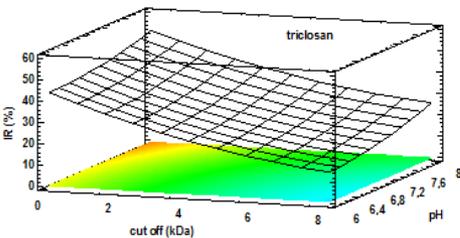
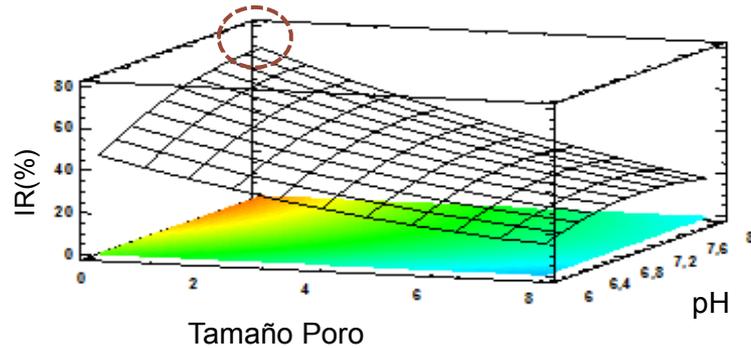
## ULTRAFILTRACIÓN

## Comportamiento mezcla de compuestos

➤ Los compuestos ensayados de manera individual y como parte de una mezcla muestran **comportamiento es similar.**

## Ibuprofeno

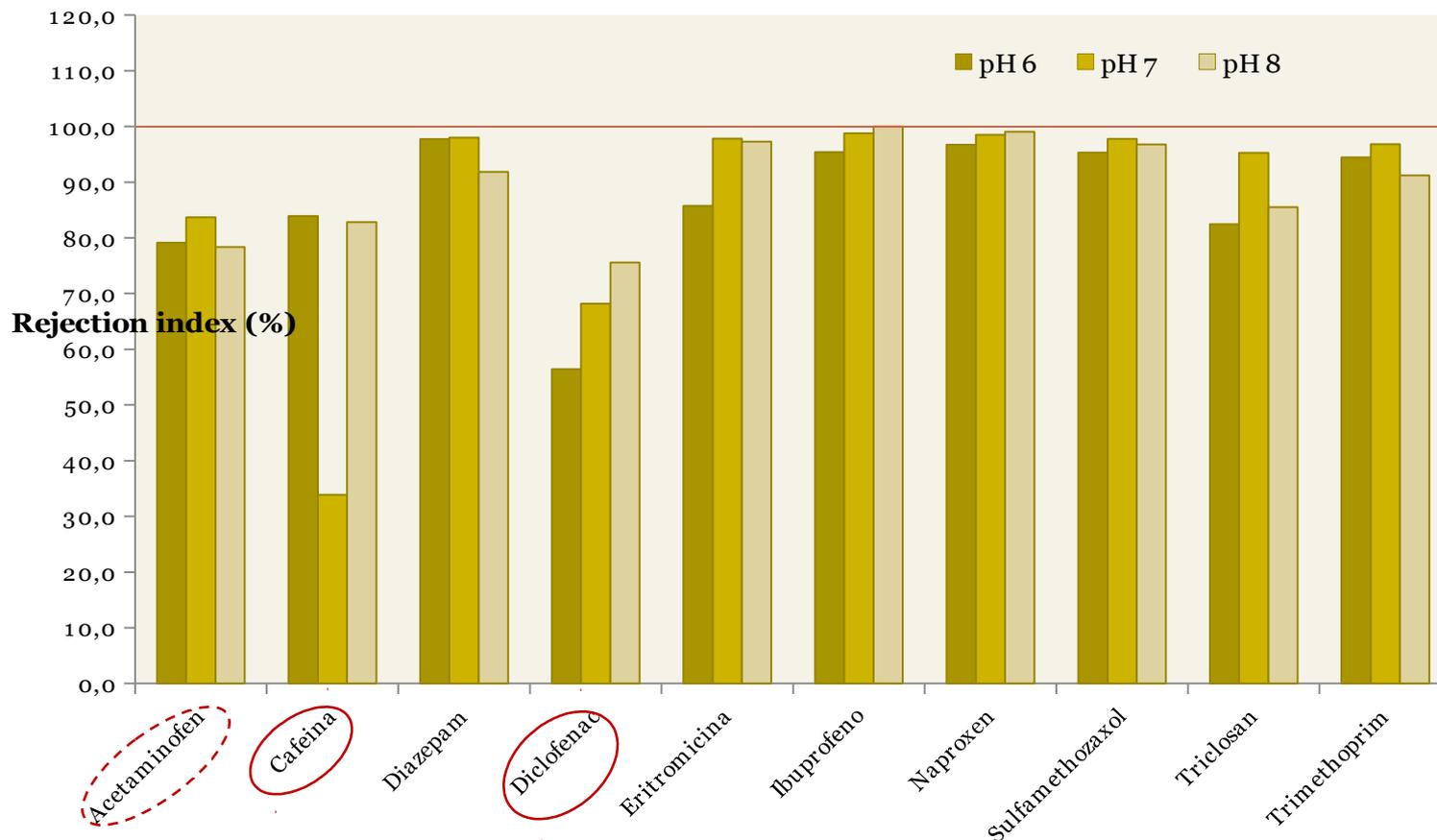
Óptimo :  $pH=10$ ,  $cut-off=1\text{ kDa}$



## NANOFILTRACIÓN

## Ensayos sin UF previa

MWCO 200

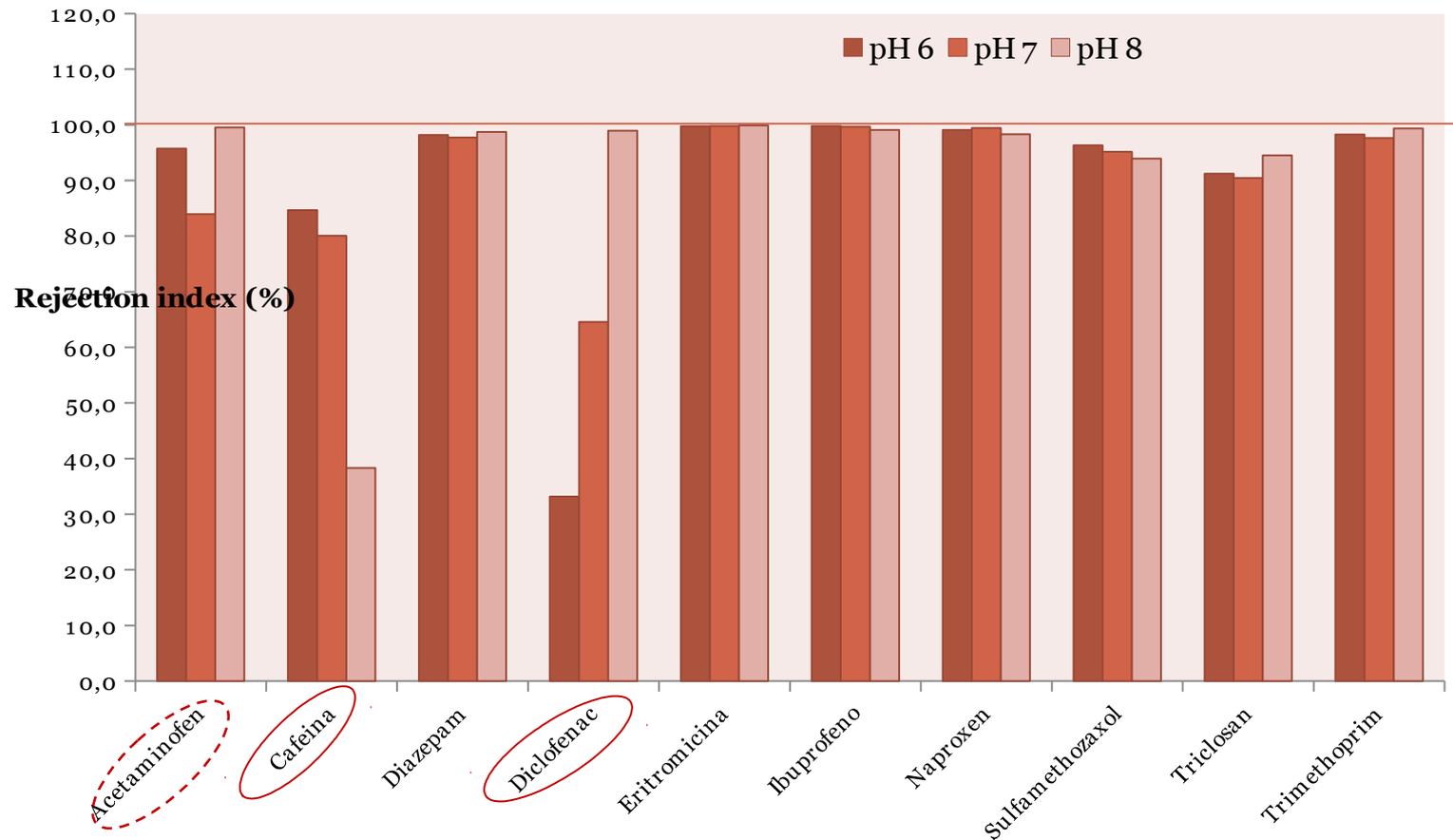
Membrana **SELRO- 34** KOCH Membrane Systems

## NANOFILTRACIÓN

## Ensayos sin UF previa

Membrana Filmtec **NF270** - DOWN

MWCO 200-300

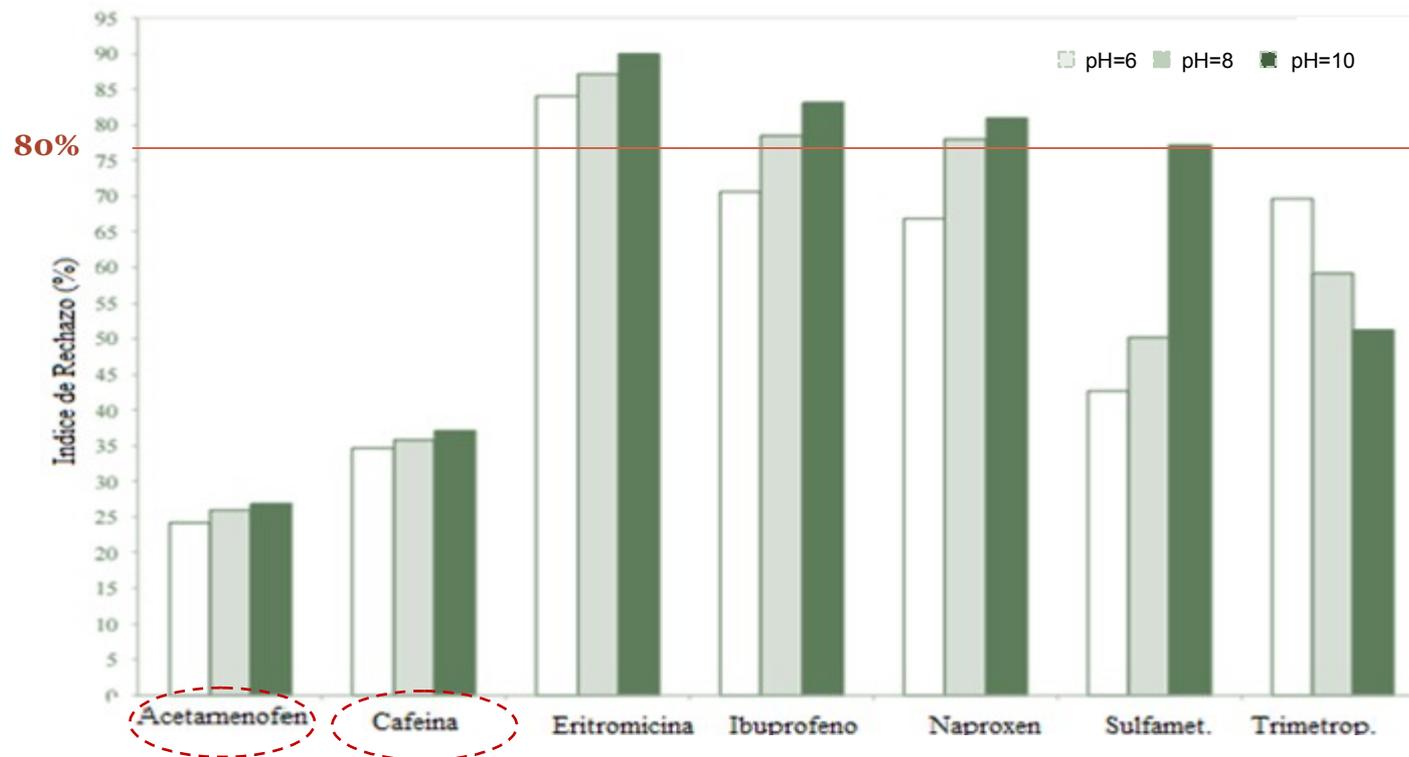


## NANOFILTRACIÓN

## Ensayos sin UF previa

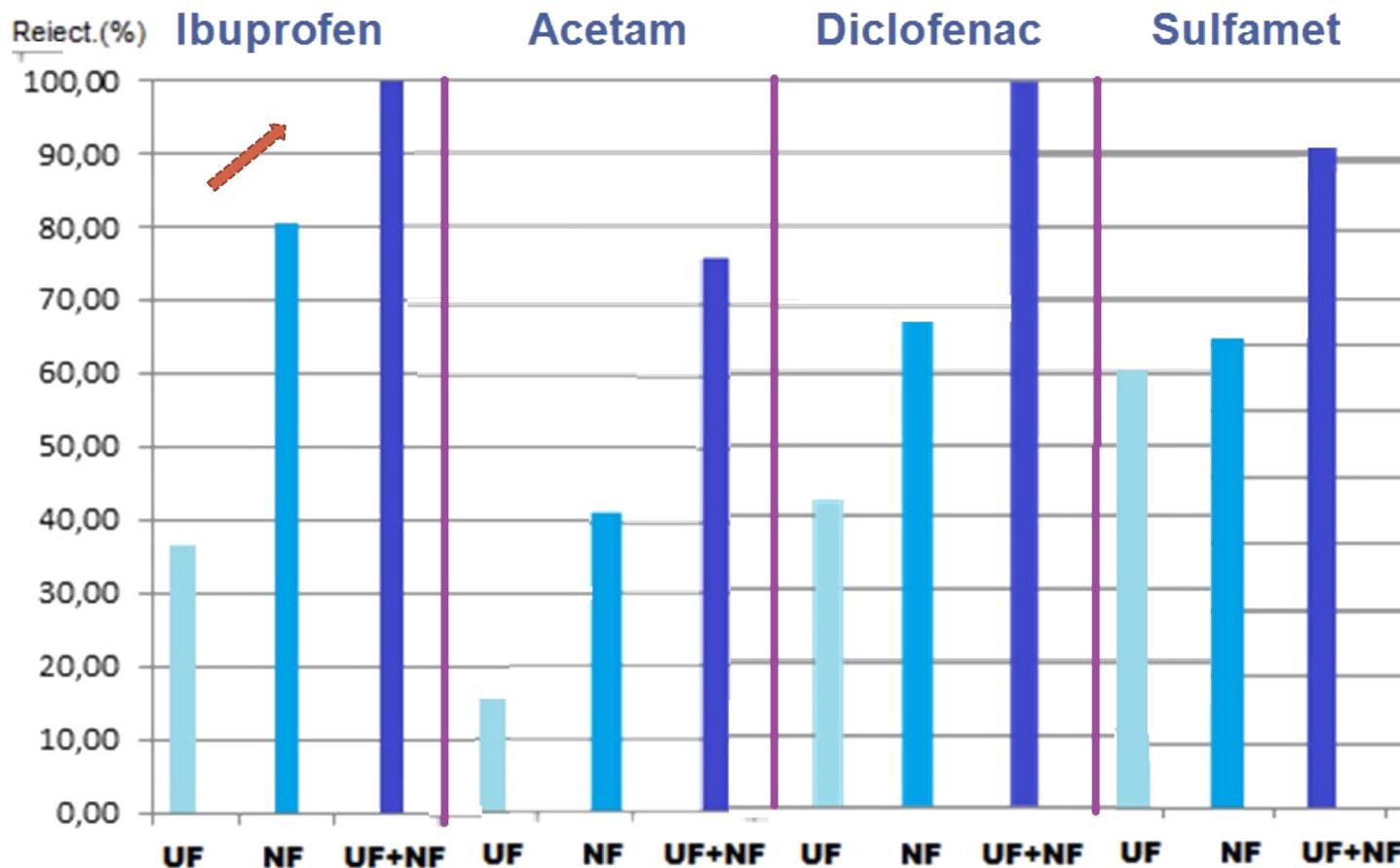
Membrana **TFC-SR2** KOCH Membrane Systems

MCWO 400-500

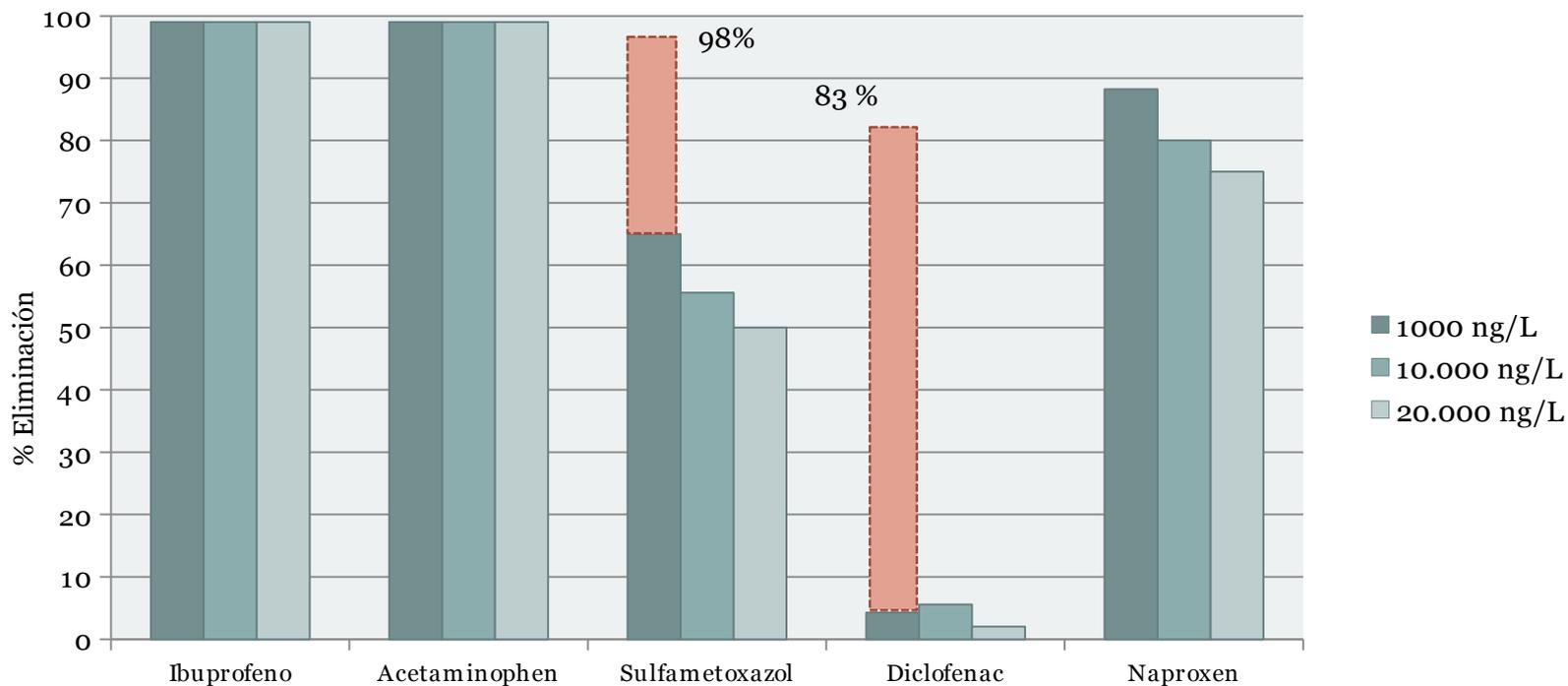


## NANOFILTRACIÓN

## Ensayos NF con UF previa



## SBR

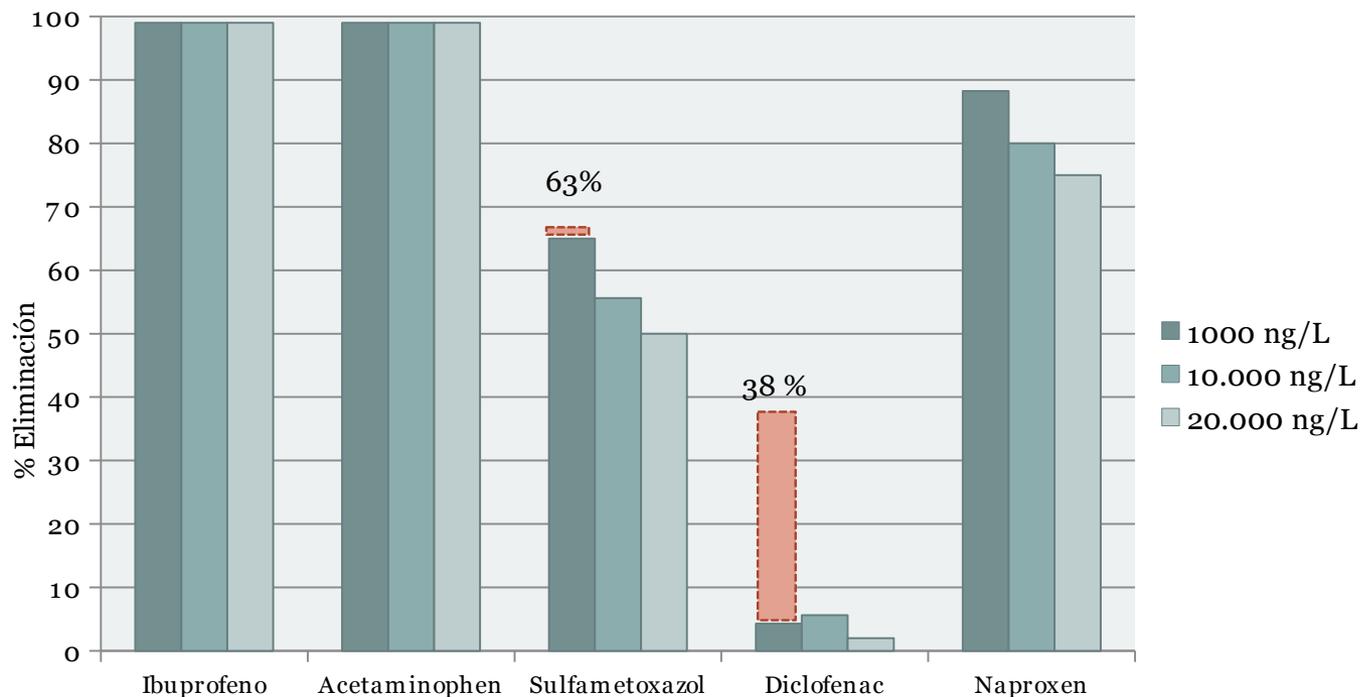


## SBR + CAP

➤ *Lo compuestos que muestran bajo rendimiento aumentan el % eliminación*

**SBR: HRT = 16 h, MLSS = 2.5 g/L.**

## SBR

SBR + Cl<sub>2</sub>O

➤ *Los compuestos que muestran bajo rendimiento aumentan el % eliminación aunque en algunos no significativamente.*

**TwinOxide®**: 3 g/L, obtained by reacting sodium chlorite and sodium bisulphate.



- *Antecedentes*
- *Planteamiento Inicial*
- *Metodología empleada*
- *Resultados obtenidos*
- *Conclusiones*

- Los resultados obtenidos por la etapa de UF son aceptables, aunque **insuficientes** por si solos **para la mayoría de los compuestos**.
- La etapa de NF es suficiente para la eliminación de la mayoría de compuestos, con un IR del orden del 100%, trabajando a pH básicos.
- Los rechazos de la etapa de NF, pueden ser tratados mediante un **proceso SBR**. Elimina (aunque a TRH altos) la mayoría de los compuestos incluso a elevadas concentraciones .
- Para complementar el **proceso de SBR**, se realiza en el último ciclo la **adición de CAP** → Aumenta % eliminación compuestos menos biodegradables
- La **adición de Cl<sub>2</sub>O** como agente oxidante, **no mejora la eliminación** de algunos de los compuestos ensayados.

## Difusión de resultados...

### PUBLICACIONES

- Comparison of different removal techniques for selected pharmaceuticals.  
Journal of Water Process Engineering 5 (2015) 48–57 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.12.011>
- Removal of pharmaceutically active compounds using low-pressure membrane processes  
Desalination Water Treatment ( Aceptado, Pendiente Publicación )
- Rejection of trace pharmaceutically active compounds present in municipal wastewaters using ceramic fine UF membranes: effect of feed solution pH and fouling phenomena.  
Separation and Purification (SEPPUR) ( Aceptado, Pendiente Publicación )

### CONGRESOS

- Application of Different Separation Techniques to Remove Drugs from Wastewater. EUROMED 2015
- Optimization of different removal techniques for pharmaceuticals compounds. EUROMEMBRANE 2015
- Removal efficiencies for antibiotics with different charge by UF techniques. EUROMEMBRANE 2015
- Study of different removal efficiency for nonsteroidal anti-inflammatory drugs by UF. 12TH ANNUAL, LC/MS/MS WORKSHOP ON ENVIRONMENTAL APPLICATIONS AND FOOD SAFETY.
- Application of low-pressure membrane processes for removing pharmaceutically active compounds from municipal wastewater treatment plants. 1ST INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE WATER PROCESSING

## *web consultadas*

- [http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/productos-quimicos/contaminantes-organicos-persistentes-cop/plan\\_nal\\_conv\\_estocolmo.aspx](http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/productos-quimicos/contaminantes-organicos-persistentes-cop/plan_nal_conv_estocolmo.aspx)
- <https://www.boe.es/boe/dias/2013/04/30/>
- [https://www.aemps.gob.es/medicamentosUsoHumano/observatorio/docs/ansioliticos\\_hipnoticos-2000-2012.pdf](https://www.aemps.gob.es/medicamentosUsoHumano/observatorio/docs/ansioliticos_hipnoticos-2000-2012.pdf)
- <https://www.aemps.gob.es/medicamentosUsoHumano/observatorio/metodologia.htm>
- <http://www.eleconomista.es/espana/noticias/2354445/08/10/Espana-es-el-segundo-pais-que-mas-medicamentos-consume-del-mundo.html>
- <http://www.aguasresiduales.info/revista/blog/contaminantes-emergentes-y-superbacterias>
- <https://rafaelhpagan.com/tag/contaminantes-emergentes-y-los-disruptores-hormonales>
- <http://www.laopiniondemurcia.es/cartagena/2016/04/01/calcularon-28-kilogramos-farmacos-plaguicidas/725755.html>
- <http://www.lavanguardia.com/vangdata/20150513/54430598800/los-15-medicamentos-genericos-mas-consumidos-en-espana.html>

# GRACIAS POR SU ATENCIÓN

