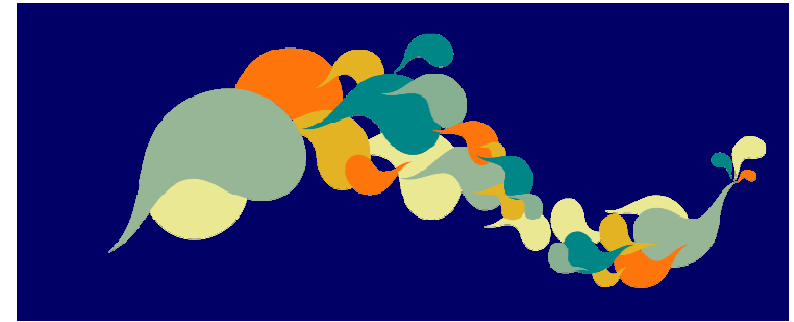




Seminario Técnico

LODOS: PRODUCCIÓN Y APROVECHAMIENTO

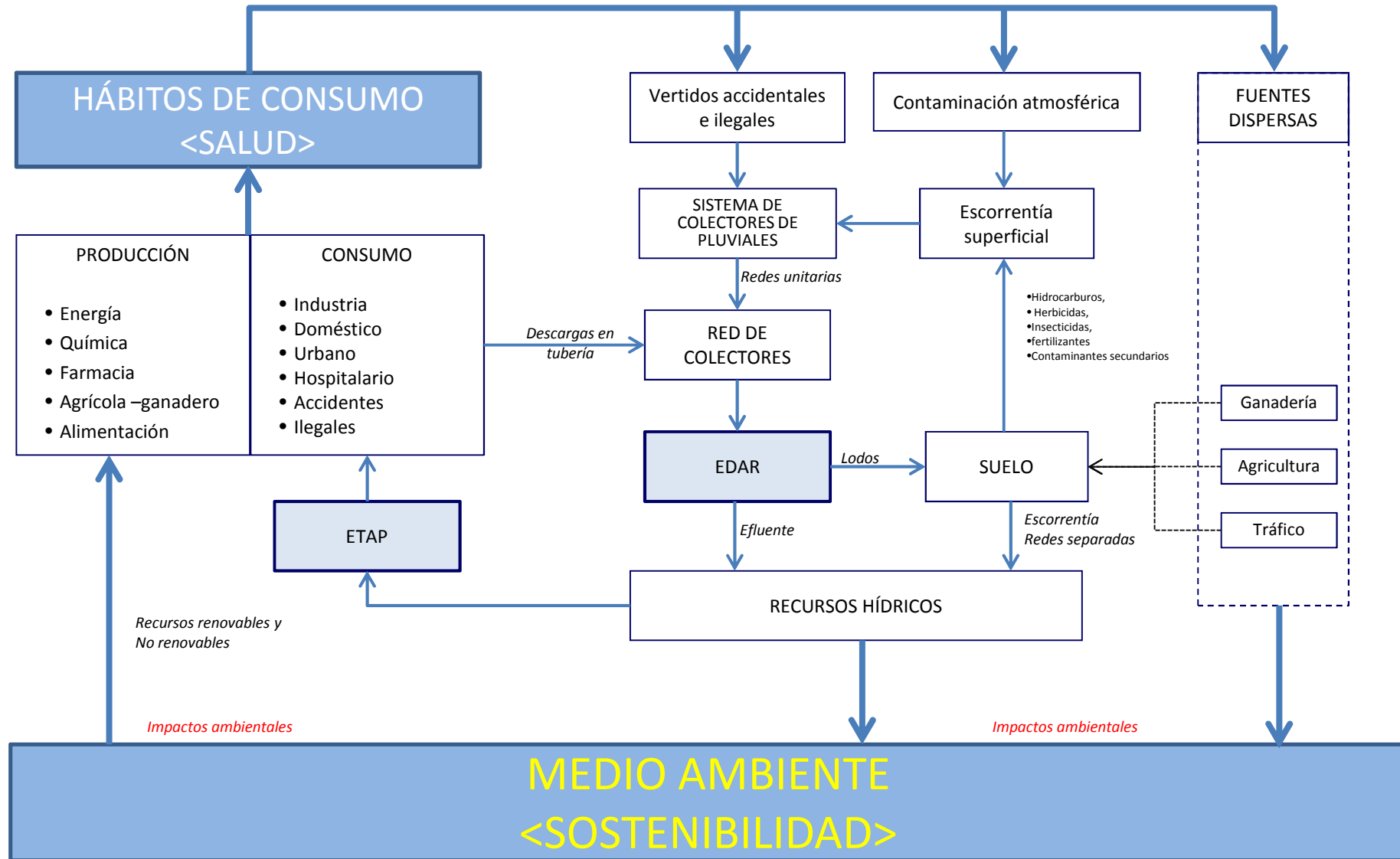


Destino de contaminantes de alto interés: metales, fármacos y cosméticos

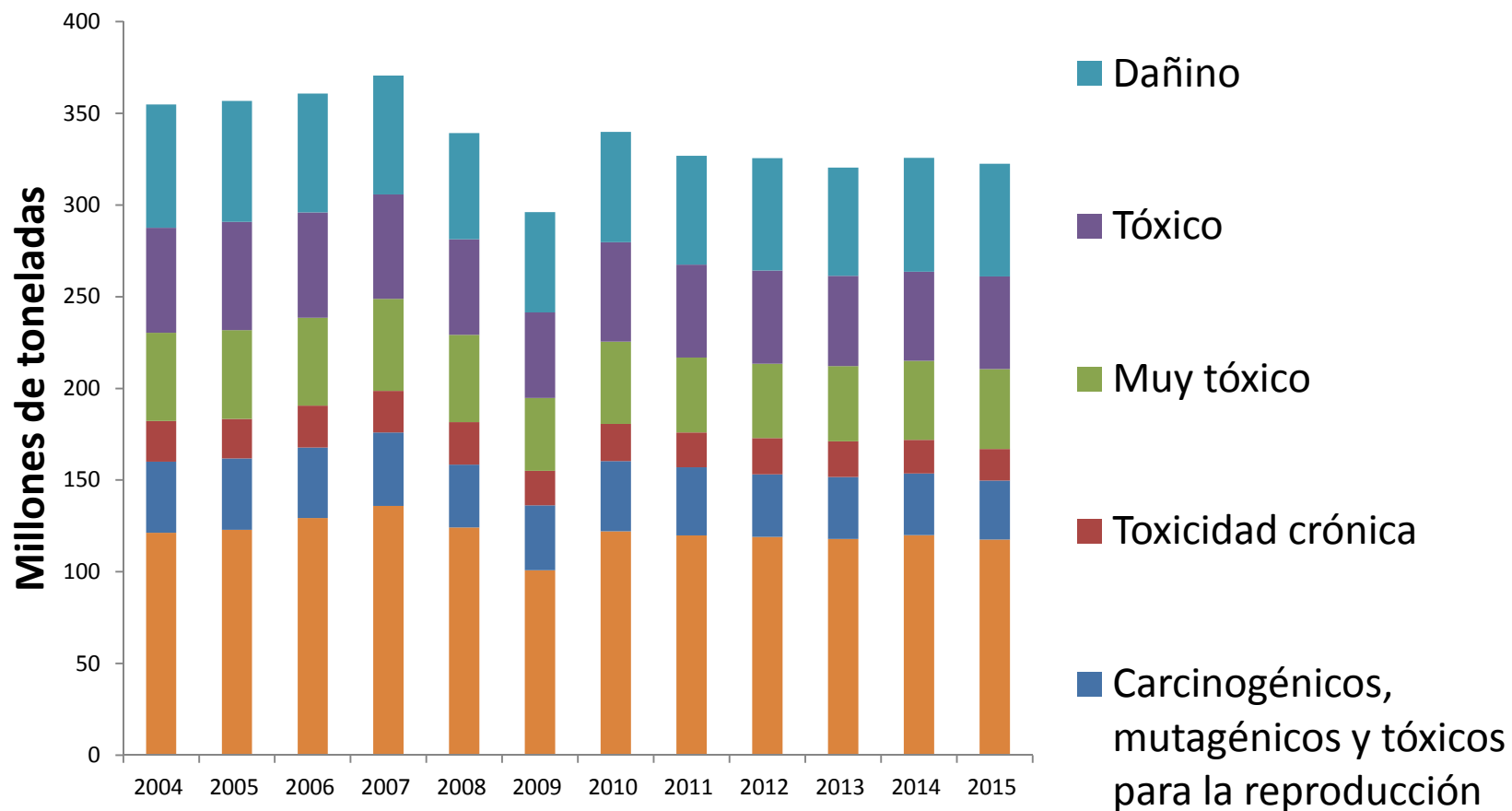
*Fede Mijangos y Arri Ortuzar
Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea*

VI asamblea General de la Mesa Española de Tratamiento de Agua. Oviedo, 13-14 de julio de 2017

FLUJO DE CONTAMINANTES DE INTERÉS ASOCIADO A LA EDAR

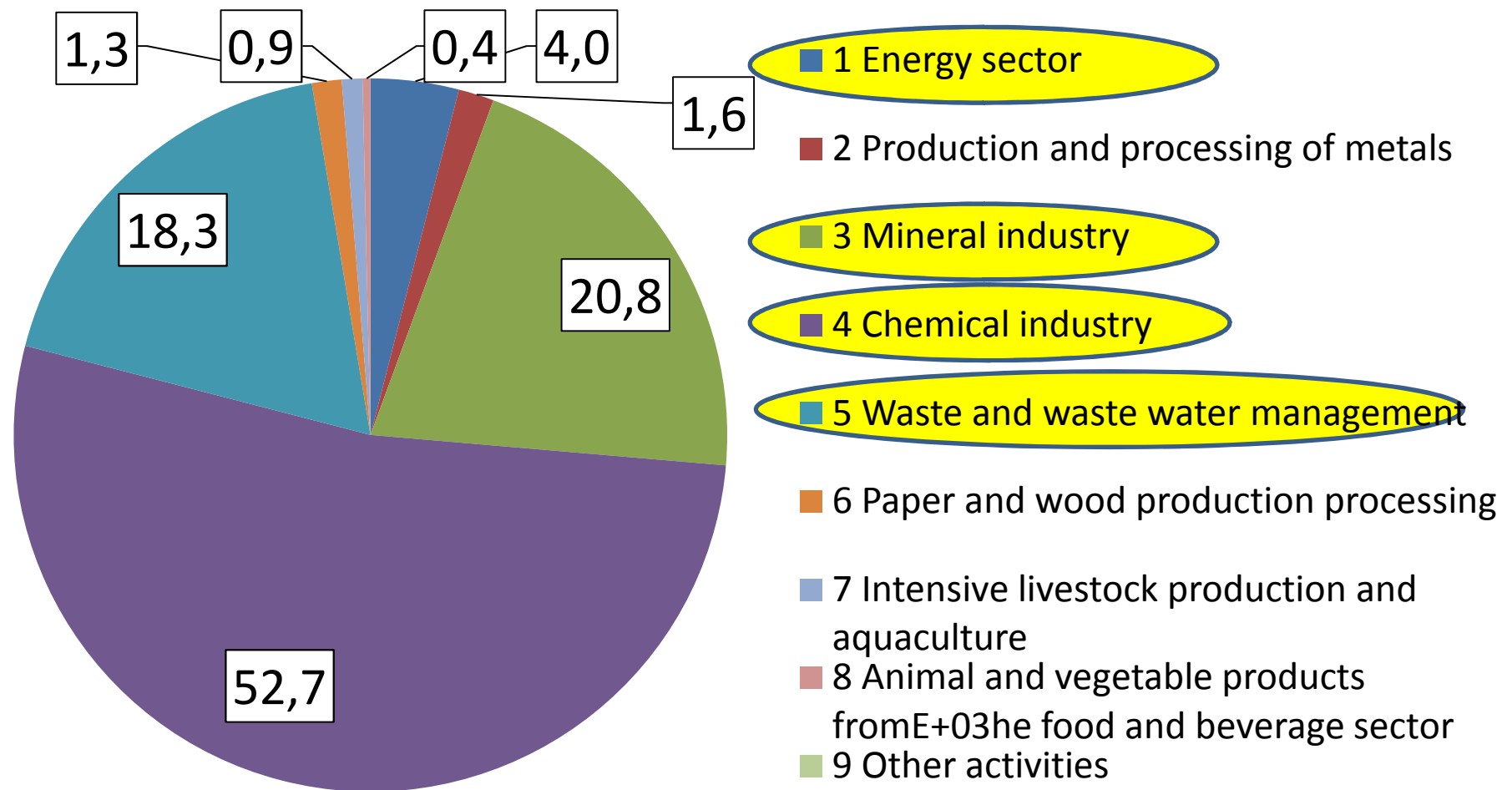


PRODUCCIÓN EUROPEA DE PRODUCTOS QUÍMICOS



Producción de productos químicos tóxicos (200MM) y no tóxicos (125 MM) en la Unión Europea (27 Estados). Fuente Eurostat (2015)

CONTRIBUCIÓN (%) A LA POLUCIÓN DE LAS AGUAS (Europa*, 2007)



Elaboración propia a partir de los datos disponibles en: <http://prtr.ec.europa.eu/#/areaoverview>

CONSUMO PERSONAL DIARIO (España, 2015)

MEDICAMENTOS	mg/d
Omeprazol	2
Paracetamol	68
Simvastatina	0,9
Ácido acetilsalicílico	22
Metazinol sódico	12
Ibuprofeno	20
Lorazepam	0,05
Metmorfina	41
Enalapril	0,4
Alprazolam	0,02
Furosemida	0,7
Lormetazepam	0,02
Amoxicilina	7

DROGAS	
Cocaína	16 mg/d
Heroína	0,1 mg/d
Alcohol	31 mL/d
Tabaco	7 cig/d
PRODUCTOS CUIDADO PERSONAL	
Champú	2,5 mL/d
Fragancias	0,16 mL/d
Desodorante	0,01 mL/d
PRODUCTOS LIMPIEZA	
Detergentes, activadores de lavado, suavizantes, lavavajillas, limpiahogares , lejías y aditivos	92 g/d

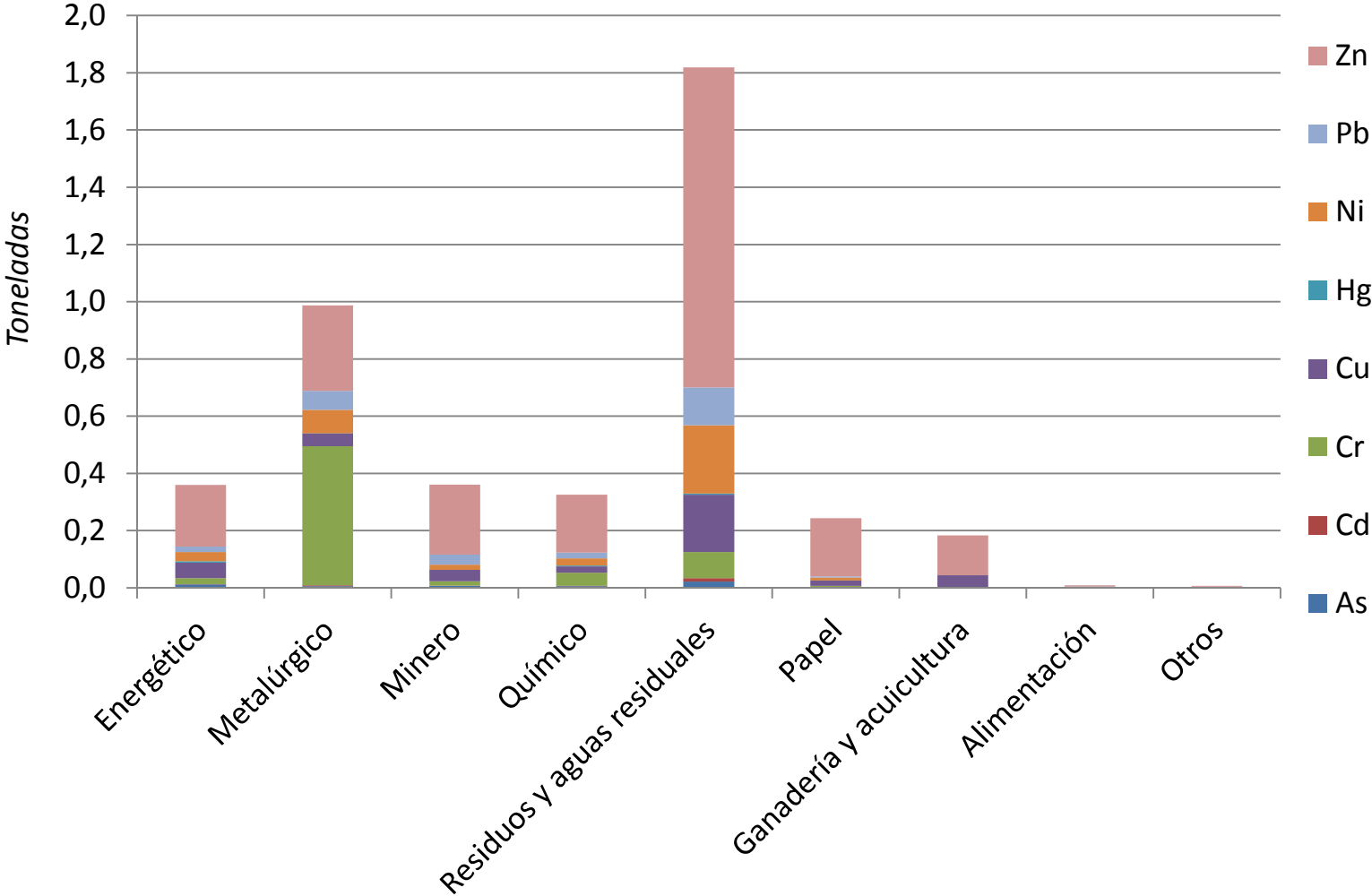
CONTRIBUCIÓN DEMETALES EN AGUAS RESIDUALES Y SUS FUENTES

	<i>Doméstico</i>	<i>Oficina/comercial</i>	<i>Escorrentía urbana</i>	<i>Tráfico</i>	<i>Deposición atm</i>
Cd	30	45	20	1	4
Cr	35	50	12	1	1
Cu	60	15	5	5	1
Hg	40	58	1		
Ni	25	30	13	1	1
Pb	50	12	30	10	4
Zn	40	20	13	10	2

	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Hg</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Cr</i>
Agua corriente	x		x				
Tejados	x						
Galvanizados		x					
Lavacoches		x			x	x	x
Prod qcos (EDAR)			x				
Amalgama dental				x			
Sedimentos en tubería				x		x	
Artistas (pintores)					x		

Nota: Valores promediados de diversas fuentes bibliográficas.

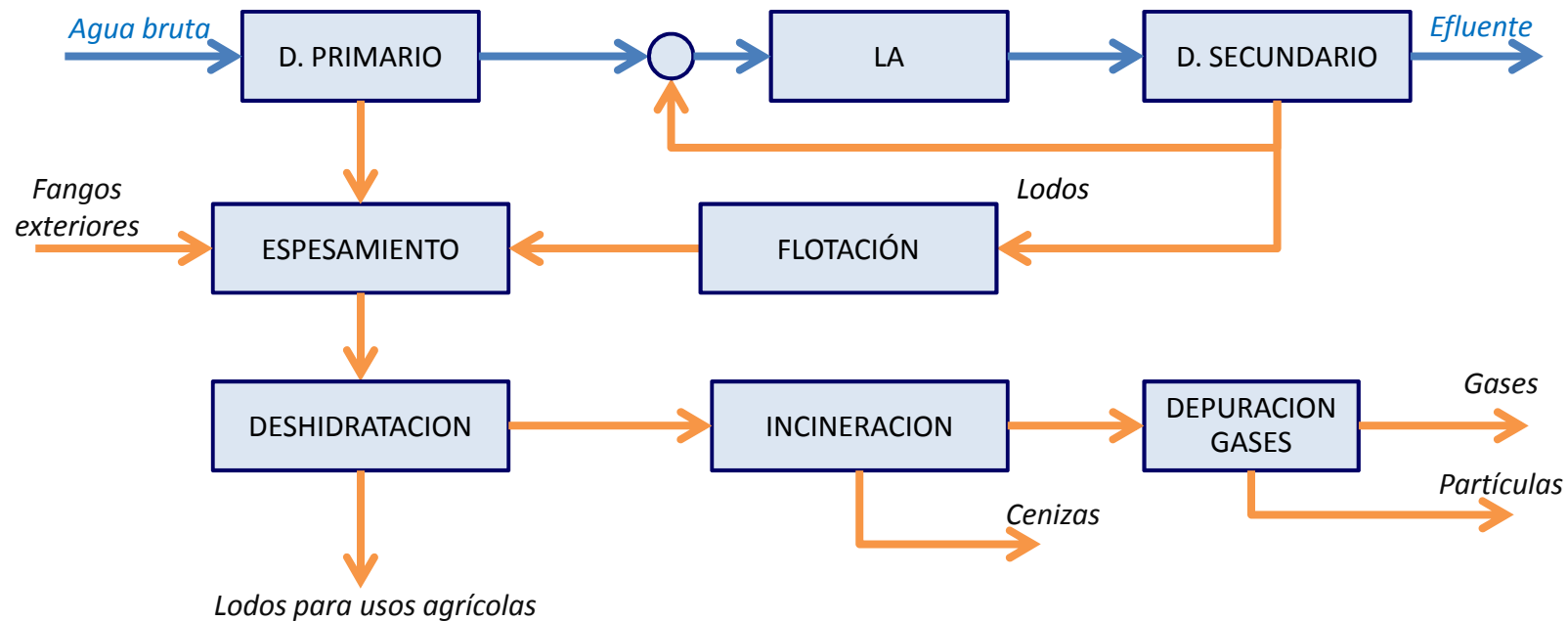
CONTRIBUCIÓN A LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA (EUROPA*, 2007)



Elaboración propia a partir de los datos disponibles en: <http://prtr.ec.europa.eu/#/areaoverview>

Esquema EDAR-Galindo (Vizcaya)

EDAR Galindo. Resumen	
Caudal	4 m ³ /s
DQO efluente	43 mg/L
SST efluente	10 mg/L
N-NH ₄	1 mg/L
P-PO ₄	2,5 mg/L
Fango deshidr	300 Tn/día
Ceniza	30 Tn/día



ANALÍTICAS de ETAP europeas

Al menos 7 metales están regulados : Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn. Además Cd, Hg, Ni y Pb están clasificados como sustancias prioritarias por UEWFD 2013.

- UEWFD 2013: Directiva 2013/39EU de 12 de agosto de 2013 (UE Water Framework Directive 2013).

	Co ($\mu\text{g/L}$)	C ($\mu\text{g/L}$)	Eliminado Me(%)	Xmedia (mg/kg)	X lim (mg/kg seco)
As	6	2	67	6	25
Cd	3	0	92	1	2
Cr	50	12	76	47	100
Cu	70	17	76	258	600
Hg	4	1	75	2	2
Ni	40	6	85	28	50
Pb	50	7	86	45	120
Zn	250	150	40	528	800

NOTA: valores promediados de los reportados por Cantinho y cols (2016).

(Ref. Cantinho P.; Matos M.; Troncoso M. A.; Correia dos Santos M.M. Behaviour and fate of metals in urban wastewater treatment plants: A review, Int. J. Environ. Sci. Tech. 13(1) 359-386)

VALORES PROMEDIO. EDAR mixta

CARACTERISTICAS MEDIAS	
Tamaño	500000he
Carga	0,07kg DBO5/kg SSV día
SRT	20días
QF	112500m ³ /d
So	267mg DBO5/L
QwXw	21431kg SSV/d

Flujo de metales en diversas depuradoras de Europa.

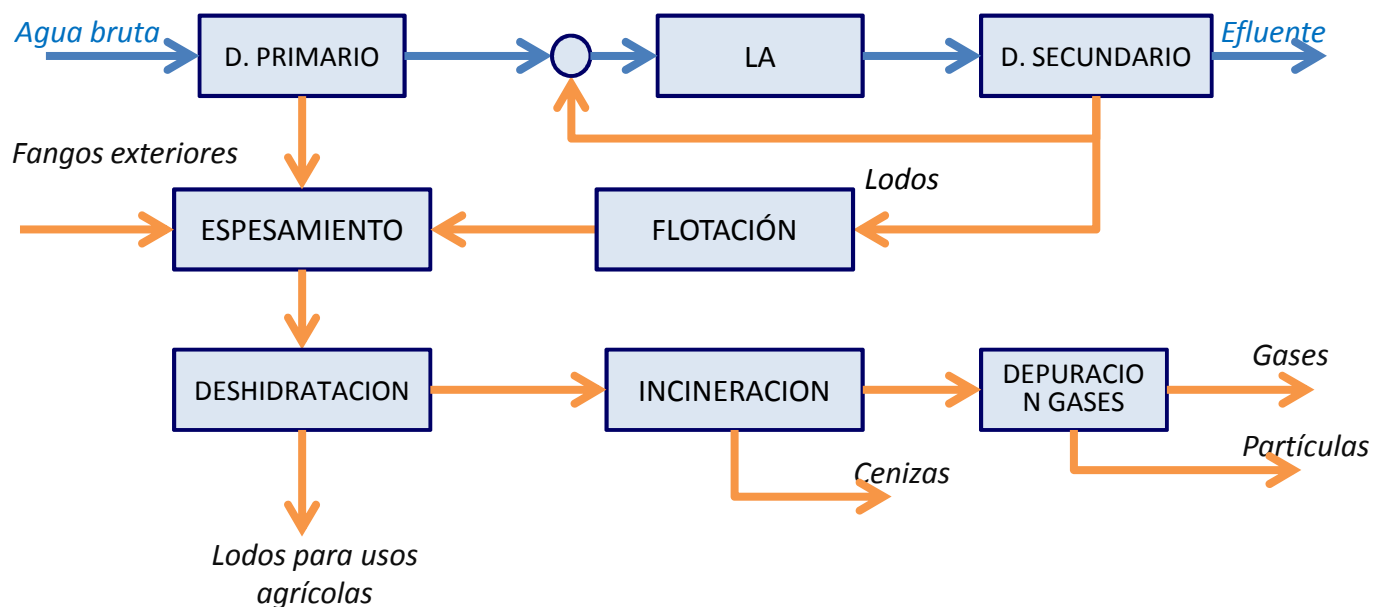
	ENTRA (g/d)	SALE liq (g/d)	SALE Lodo (g/d)	Eliminado Me(%)	Xest (mg/kg)	X lim (mg/kg seco)
As	675	225	120	18	21	25
Cd	338	28	28	8	14	2
Cr	5625	1350	1003	18	199	100
Cu	7875	1913	5525	70	278	600
Hg	450	113	47	10	16	2
Ni	4500	675	600	13	178	50
Pb	5625	788	973	17	226	120
Zn	28125	16875	11314	40	525	800

EDAR- BALANCES DE WHITLINGHAM (Goldstone and Lester, (1990))

Agua Bruta	
Metal	Flujo (g/d)
As	675
Cd	353
Cr	5872
Cu	54600
Hg	288
Ni	5497
Pb	6074
Zn	65700

Entrada primario	
Metal	Flujo (g/d)
As	675
Cd	536
Cr	10232
Cu	91270
Hg	487
Ni	7700
Pb	21616
Zn	85010

Efluente secundario		
Metal	Flujo (g/d)	Flujo (%)
As	225	33
Cd	117	22
Cr	1246	12
Cu	12600	14
Hg	48	10
Ni	2635	34
Pb	2169	10
Zn	16900	20



Lodo Final		
Metal	Flujo (g/d)	Elimin (%)
As	450	67
Cd	467	80
Cr	19300	94
Cu	163880	93
Hg	869	95
Ni	7280	73
Pb	38080	95
Zn	95760	85
TOTAL	326086	

(*) Datos estimados a partir de los análisis de otras depuradoras
 (*) "Curiosamente" los balances no se cumplen.

MECANISMOS DE ELIMINACIÓN

Variables: pH, degradación de ligandos, retención sobre biomasa y edad del lodo (SRT). El crecimiento bacteriano está determinado por SRT, y por tanto, la naturaleza de los sólidos en el reactor biológico. Los metales se distribuyen entre las fases sólida y líquida de acuerdo con dos mecanismos: adsorción y precipitación. Generalmente es aceptado que los metales acaban en los lodos (hay contradicciones).

Las descargas preocupantes de metales se deben al contenido de metales en el lodo.

	Ordinario	Otros
Sorción. Precipitación	Metales	Contaminantes hidrófobos no biodegradables
Biodegradación	Compuestos orgánicos	
Volatilización	Compuestos ligeros	Derivados de As, Hg

CONTAMINANTES EMERGENTES

FAMILIA	SUSTANCIA
analgésico	Acetaminophen - Paracetamol, acetylsalicylic acid
ansiolítico	Diazepam, meprobamate
antibiótico	Amoxicillin, carbadoz, ciprofloxacin, chloramphenicol, chlorotetracycline, doxycycline, enrofloxacin, erythromycin, lasalocid A, lincomycin, meclocycline, monensin sodiun, norfloxacin, oxytetracine, penicilin G, roxithromycin, sulfachloropyrizadine, sulfadiazine sodium, sulfadimethoxine, sulfamerazine, sulfamethazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, sulfathiazole, tetracycline, triclosan, trimethoprim, tylosin, virginiamycin M1
anticoagulante	Warfarin
antidepresivo	Fluoxetine, norfluoxetine
antiepiléptico	Carbamazepine, dilantine (phenytoin)
antiinflamatorio	Diclofenac, flunisolide, fluocinolone acetonide, ibuprofen, indomethacin, ketoprofen, naproxen, triamcinolone, triamcinolone acetonide
antisicótico	Risperidone
beta bloqueante	Acebutolol, alprenolol, atenolol, bisoprolol, metoprolol, nadolol, pindolol, propanolol, sotalol, timolol
corticoide	Betamethasone, budesinode, cortisone, dexamethasone, diethylsilbestrol, hydrocortisone, prednisolone, prednisone
desinfectante	PFBS, PFOS
disruptor endocrino	Bisphenol A, nonylphenol

EDAR-GALIN DO: 114 sustancias analizadas. (Informe Tekniker, 2010)

CONTAMINANTES EMERGENTES

FAMILIA	SUSTANCIA
droga ilícita	6ACM - 6-acetylmorphine, ACOD (acetylcodeine) AM – amphetamine, BE - benzoylecgonine CE – cocaethylene, CO – cocaine, COD (codeine), EDDP (2-ethylidene-1,5-dimethyl-3,3-diphenylpyrrolidine), EPH - (1S,2R)-(+)-ephedrine hydrochloride, HER – heroin, LSD, M3G - morphine 3-β-D-glucuronide, M6G - morphine 6-β-D-glucuronide, MA – methamphetamine, MDMA – Extasis, Methadone,, MOR – morphine, Nor-LSD, Nor-THC - 11-nor-9-carboxy-THC, O-H-LSD - 2-oxo-3-hydroxy LSD, OH-THC - 11-hydroxy-THC, THCCOOH (11-norcarboxy-D9-tetrahydrocannabinol), Δ9-THC
droga lícita (estimulante)	Cafeína
herbicida	Atrazine, linuron
hormona	17-α,β-Estradiol, 17-α-Ethynyl Estradiol, 19-Norethersterone, equilin, estriol, estrone, progesterone
reductor colesterol	Atorvastatin, bezafibrate, cefibrozil, clofibric acid, gemfibrozil, o-Hydroxy atorvastatin, p-Hydroxy atorvastatin, simvastatin, Simvastatin hydroxy acid

EDAR-GALIN DO: 114 sustancias analizadas. (Informe Tekniker, 2010)

Antiinflamatorios no esteroideos (NSAID), antibacterianos, antiepilépticos, antidepresivos, analgésicos y otros fármacos detectados desde 2010 hasta 2015 en distintos tipos de aguas de USA y Europa (Juan R. Castillo: Ciencia Analítica sin fronteras: Contaminantes emergentes, Paraninfo, Zaragoza, 2016)

Contaminante emergente	Uso	kg prescritos 2012	Concentración final efluente (ng/mL)	Agua superficial (ng/mL)	Agua Superficial máximo (ng/mL)
acetaminofenaco	NSAID	>2,000,000	<20-11,733	1.5-1,388	2,382
diclofenaco	NSAID	10,652	58-599	<0.5-154	568
ibuprofeno	NSAID	108,435	143-4,239	1-2,370	5,044
naproxen	NSAID	126,258	170-370	Jan-59	146
ketoprofen	NSAID	243	16-23	1-Apr	14
amoxicilina	antibacteriano	158,231	31	<2.5-245	622
eritromicina	antibacteriano	41,057	109-1,385	<0.5-159	1,022
metronidazol	antibacteriano	12,300	265-373	<1.5-12	24
ofloxacina	antibacteriano	219	10	-	-
cloramfenicol	antibacteriano	-	<6-21	<10	40
sulfametoxazol	antibacteriano	-	10-19	<0.5-2	8

Ejemplo de la extensa lista (65 Ces) reportada por J.R. Castillo, 2016)

EDAR Galindo: 44 sustancias detectadas. Agrupación por familias

CE-familia	(g/dosis)	ENTRADA			SALIDA			Eliminado (%)
		ug/L	kg/año	dosis diarias	ug/L	kg/año	dosis diarias	
ANALGESICO	3,00	6,1	774	707	0	0	0	100
ANTIINFLAMATORIOS	1,02	50,5	6412	17210	37	4698	12610	27
IECA (Enalapril)	0,01	2,7	343	93920	3,60	457	125226	0
ANTIBIÒTICOS	16,0	11,9	1511	258	8,1	1028	176	32
ANTIÉPILÉPTICO	0,99	6	762	2112	5,4	686	1901	10
β-BLOQUEANTE	0,07	1,8	229	9021	2,2	279	11025	0
CAFEINA	0,40	131,7	16721	114530	2,1	267	1826	98
ANSIOLÍTICO	0,01	3,6	457	125226	4,4	559	153054	0
REDUCTORES COLESTEROL	51,0	7,5	952	51	0,6	76	4	92
HORMONAS FEMENINAS	1,6	25,7	3263	5626	2,1	267	460	92
PERFLUORADOS (PFOS)	130,5	84,7	10754	226	38,3	4863	102	55
DROGAS ILÍCITAS	21,7	33,2	4215	532	10,4	1320	167	69

EDAR Galindo: 1,55 millones de habitantes equivalentes

Medicamento	Consumo		Teniker 2010 (kg/año)	Ratio vertido/consumo
	(mg/d . p) *	(kg/año)		
Ibuprofeno	20	11286	5206	0,5
Enalapril	0,4	226	343	1,5

()Datos de consumo del Sistema Nacional de Salud (2015)*

EDAR Galindo: Datos singulares de CE representativos.

Familia-CE	(g/dosis)	ENTRADA			SALIDA			ELIMINADO
		ug/L	kg/año	dosis diarias	ug/L	kg/año	dosis diarias	(%)
ANALGESICO-Acetaminofeno	3,0	6,1	774	707	0	0	0	100
ANTIINFLAMATORIOS-Ibuprofeno	1,2	41	5206	11885	29,5	4698	10726	28
IECA-Enalapril	0,01	2,7	343	93920	3,6	457	125205	0
ANTIBIÒTICOS-Norfloxacin	0,8	<0,1	1	4	0,2	1028	3520,5	0
ANTIÉPILÉPTICO-Carbamezapina	1,0	5,9	749	2052	5,3	686	1880	10
β -BLOQUEANTE-Atenolol	0,075	0,4	51	1855	0,2	279	10192	50
CAFEINA	0,4	131,7	16721	114530	2,1	267	1829	98
ANSIOLÍTICO-Diazepam	0,01	3,6	457	125226	4,4	559	153151	0
REDUCTORES COLESTEROL-Genfibrozil	1,02	2,4	305	818	0,2	76	204	92
HORMONAS FEMENINAS-Progesterona	0,09	15,2	1930	58748	1,5	267	8128	90
PERFLUORADOS-PFOS	1,8	6,5	825	1256	1,8	4863	7402	72
DROGAS ILÍCITAS-Cocaína	1,2	3,6	457	1044	0,1	1320	3014	97

EDAR Galindo: Contaminantes Emergentes en lodos.

Familia-CE	kd	DEGRADACION			LODOS		
	(L/kg)	(%)	kg/año	dosis/día	mg/kg lodo* *	kg/año	dosis/día
ANALGESICO-Acetaminofeno	30000	99	766	699	0,30	7,43	6,8
ANTIINFLAMATORIOS-Ibuprofeno	10	99	1453	3317	0,30	7,43	17,0
ANTIBIÒTICOS-Norfloxacin	21000	(*)	-104	-356	4,20	103,95	356,0
ANTIPILEPTICO-Carbamezapina	49	92	70	191	0,26	6,44	17,6
β -BLOQUEANTE-Atenolol	100	98	25	910	0,02	0,50	18,1
CAFEINA	0	100	16455	112703	0,00	0,00	0,0
ANSIOLÍTICO-Diazepam	1	(*)	0	-41	0,01	0,15	40,7
REDUCTORES COLESTEROL-Genfibrozil	1780	97	271	727	0,36	8,81	23,7
HORMONAS FEMENINAS-Progesterona	0	100	1739	52951	0,00	0,00	0,0
PERFLUORADOS-PFOS	41	100	595	905	0,07	1,83	2,8
DROGAS ILÍCITAS-Cocaína	500	100	443	1012	0,05	1,24	2,8

(*) Datos inconsistentes.

(**) Fuentes bibliográficas:

- Arbeláez, P.A. (2015). contaminantes emergentes en aguas residuales y de río y fangos de depuradora
- Canadian Council of Ministers of the Environment (2009).
- Castillo, J.R. (2016). Ciencia Analítica sin fronteras: contaminantes emergentes.
- Martin y cols. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater plants.
- Jelic y cols. (2010). Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. Water Research, 2010.

USO AGRÍCOLA LODOS DE EDAR

1. Los fármacos y otros compuestos orgánicos presentes en AR son muy variados. De la gran variedad de moléculas, nuevos fármacos, metabolitos, subproductos, **¿Cuáles monitorizar?** (Ver Lista Suiza)
2. La **exposición humana** a CE vía lodos en agricultura debe ser evaluada y comparada con otras vías exposición (directa, hogar, aire, etc.). La resistencia a los antibióticos es un tema de preocupación general y debe ser particularmente considerado.
3. La **eliminación en EDAR es muy variable y difícil de predecir**. La digestión anaerobia destruye algunos fármacos. El estiércol de los animales también contiene hormonas y fármacos de uso veterinario.
4. Algunos estudios demuestran que el movimiento de **CE hacia aguas subterráneas** es muy bajo, posiblemente debido a su hidrofiliidad, es decir, porque tienen un coeficiente de reparto agua/sólido muy bajo.
5. La **incineración de lodos** puede ser una solución energéticamente apropiada para la eliminación de lodos y los CE. Pero hay una pérdida de valor: COT, N, P, K, S y micronutrientes.