



Títol del Treball:

**AVALUACIÓ DE L'EFICIÈNCIA DE SISTEMES DE TRACTAMENT
TERCIARIS BASATS EN LA NATURA
Eliminació de contaminants emergents**

Estudiant: Judith Sorroche Bonet

Correu electrònic: judithsorrochebonet@gmail.com

Grau en Química

Tutor: Victòria De Los Angeles Salvadó Martin

Correu electrònic: victoria.salvado@udg.edu

Data de dipòsit de la memòria a través de la plataforma de TFG: 05/07/2024

ÍNDEX

RESUM.....	3
RESUMEN.....	5
ABSTRACT	7
REFLEXIONS SOBRE ÈTICA, SOSTENIBILITAT I PERSPECTIVA DE GÈNERE	9
REFLEXIÓ D'ÈTICA I SOSTENIBILITAT	9
REFLEXIÓ DE PERSPECTIVA DE GÈNERE	10
1. INTRODUCCIÓ	12
2. OBJECTIVES	18
3. METODOLOGIA.....	18
3.1. Materials i reactius	18
3.1.1. Materials.....	18
3.1.2. Reactius	19
3.1.3. Aparells	19
3.1.4. Instruments.....	19
3.2. Planificació i organització mostreig.....	20
3.3. Paràmetres fisicoquímics i nutrients	20
3.4. Determinació de microcontaminants.....	21
3.4.1. PPCP (“Pharmaceuticals and Personal Care Products”).....	21
3.4.2. Metalls	24
4. RESULTATS	25
4.1. PPCP	25
4.2. METALLS	28
4.3. PARÀMETRES FISICOQUÍMICS I NUTRIENTS	29
5. CONCLUSIONS	31
6. BIBLIOGRAFIA.....	33

RESUM

Els sistemes de tractament d'aigües residuals urbanes convencionals disposen d'un tractament biològic de fangs activats per eliminar la matèria orgànica i, alguns d'ells, addicionalment disposen de tractaments que permeten reduir els nutrients.

No obstant, aquests tractaments no són eficaços per a eliminar els contaminants emergents i, és per aquest motiu, que són necessaris tractaments addicionals per a millorar la qualitat dels efluent tractats reduint l'impacte dels microcontaminants en el medi aquàtic i, per una altra banda, assolint els estàndards de qualitat de reutilització. La procedència dels contaminants emergents és molt diversa; hi podem trobar substàncies químiques: pesticides, productes d'higiene corporal, fàrmacs, plastificants, etc. i partícules com els microplàstics o bé nanopartícules metàl·liques.

Els contaminants emergents són microcontaminants que es troben a concentracions de µg/L o ng/L en les aigües, però que han generat preocupació en la societat pels seus possibles efectes en la salut humana i el medi ambient atès que s'han detectat en aigües, sòls i biota i la seva introducció en el medi és continua. A més, cal tenir en compte que la legislació vigent no inclou la monitorització d'aquests contaminants en els efluent tractats a les EDARs.

En aquest estudi, realitzat en una planta pilot a l'EDAR de Quart (Girona), s'ha avaluat l'eficiència de dos tractaments terciaris basats en la natura (Dafniafiltre i Biosolar) per l'eliminació de productes farmacèutics i d'higiene personal d'un efluent secundari. El sistema Dafniafiltre es basa en la capacitat filtradora de les puces d'aigua (*Daphnia magna*) i, en el cas del Biosolar (sistema fotoreactor en cascada), es basa en la capacitat d'adsorció/degradació del biofilm algal/bacterià.

Els resultats obtinguts han esdevingut favorables per ambdós sistemes. Els percentatges de reducció de sortida respecte l'entrada pels sistemes Dafniafiltre i Biosolar han sigut: Triclosan (81,1±29,3% i 87,1±17,7%), Àcid clofíbric (29,1±15,9% i 74,6±4,9%); Sulfametoxazol (<LOD i 73,7±28,6%); Diclofenac (37,8±28,7% i 55,6±29,4%); Ibuprofèn (36,4±18,3% i 55,1±25,1%); Citalopram (49,4±58,2% i 53,9±20,7%); Gemfibrozil (24±17,1% i 53,2±33,8%); Naproxèn (30±14,1% i 51,6±22,9%); Carbamazepina (<LOD i 43±22,2%); Fluoxetina (<LOD i 38,1±22,1%) i Paroxetina (<LOD i 11±8,5%).

Addicionalment, s'ha fet un seguiment dels paràmetres fisicoquímics de qualitat de l'aigua (pH, sòlids en suspensió, terbolesa, matèria orgànica i nutrients) i de l'eliminació de metalls (Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd, Sn i As). Entre ells, el percentatge de reducció més

elevat en els dos sistemes, Biosolar i Dafniafiltre, s'ha obtingut pel coure amb $52,4 \pm 17,7\%$ i $63,2 \pm 14,6\%$, seguit del cadmi amb $51,4 \pm 34,4\%$ i $46 \pm 21,5\%$ respectivament.

S'ha pogut comprovar que els dos sistemes de tractament terciari basats en sistemes naturals son eficaços i poden reduir l'impacte dels contaminants emergents i dels metalls en el medi aquàtic.

RESUMEN

Los sistemas de tratamiento de aguas residuales urbanas convencionales disponen de un tratamiento biológico de lodo activado para eliminar la materia orgánica y, algunos de ellos, adicionalmente tienen tratamientos que permiten reducir los nutrientes.

Sin embargo, estos tratamientos no son eficaces para eliminar los contaminantes emergentes y, es por este motivo, que son necesarios tratamientos adicionales para mejorar la calidad de los efluentes tratados reduciendo el impacto de los microcontaminantes en el medio acuático y, por otro lado, alcanzando los estándares de calidad de reutilización. La procedencia de los contaminantes emergentes es muy variada; podemos encontrar desde sustancias químicas: pesticidas, productos de higiene corporal, fármacos, plastificantes, etc., hasta partículas como los microplásticos o nanopartículas metálicas.

Los contaminantes emergentes son microcontaminantes que se encuentran en concentraciones de hasta $\mu\text{g/L}$ o ng/L en las aguas, pero que han generado preocupación en la sociedad para sus posibles efectos en la salud humana y el medio ambiente debido a que se han detectado en aguas, suelos, biotas y su introducción al medio es continua. Además, se debe tener en cuenta que la legislación vigente no incluye la monitorización de estos contaminantes en los efluentes tratados de las EDARs.

En este estudio, realizado en una planta piloto en Quart (Girona), se ha avaluado la eficiencia de dos tratamientos terciarios basados en la naturaleza (Dafniafiltro y Biosolar) para la eliminación de productos farmacéuticos y de higiene personal de un efluente secundario. El sistema Dafniafiltro se basa en la capacidad filtradora de las lías de agua (*Daphnia magna*) y, en el caso del Biosolar (sistema fotoreactor en cascada), se basa en la capacidad de adsorción/degradación del biofilm algal/bacterial.

Los resultados obtenidos han acontecido favorables para ambos sistemas. Los porcentajes de reducción de salida respecto la entrada para los sistemas Dafniafiltro y Biosolar han sido: Triclosan ($81,1 \pm 29,3\%$ y $87,1 \pm 17,7\%$), Ácido clofibríco ($29,1 \pm 15,9\%$ y $74,6 \pm 4,9\%$); Sulfametoxazol ($<\text{LOD}$ y $73,7 \pm 28,6\%$); Diclofenac ($37,8 \pm 28,7\%$ y $55,6 \pm 29,4\%$); Ibuprofeno ($36,4 \pm 18,3\%$ y $55,1 \pm 25,1\%$); Citalopram ($49,4 \pm 58,2\%$ y $53,9 \pm 20,7\%$); Gemfibrozil ($24 \pm 17,1\%$ y $53,2 \pm 33,8\%$); Naproxeno ($30 \pm 14,1\%$ y $51,6 \pm 22,9\%$); Carbamazepina ($<\text{LOD}$ y $43 \pm 22,2\%$); Fluoxetina ($<\text{LOD}$ y $38,1 \pm 22,1\%$) y Paroxetina ($<\text{LOD}$ y $11 \pm 8,5\%$).

Adicionalmente, se ha hecho un seguimiento de los parámetros fisicoquímicos de calidad del agua (pH, sólidos en suspensión, turbidez, materia orgánica y nutrientes) y de eliminación de metales (Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd, Sn y As). Entre ellos, el porcentaje de reducción más elevado en los dos sistemas, Biosolar y Dafniafiltro, se ha obtenido para el cobre con $52,4\pm 17,7\%$ y $63,2\pm 14,6\%$, seguido del cadmio con $51,4\pm 34,4\%$ y $46\pm 21,5\%$ respectivamente.

Se ha podido comprobar que los dos sistemas de tratamiento terciario basados en sistemas naturales son eficaces y pueden reducir el impacto de los contaminantes emergentes y de los metales en el medio acuático.

ABSTRACT

Conventional urban wastewater treatment systems have an activated sludge biological treatment to remove organic matter and some of them additionally have treatments to reduce nutrients.

However, these treatments are not effective in removing emerging pollutants and, for this reason, additional treatments are required to improve the quality of the treated effluent by reducing the impact of micropollutants in the aquatic environment and, on the other hand, to reach the quality standards for water reuse. The origin of emerging pollutants is very varied; we can find from chemical substances: pesticides, personal care products, pharmaceuticals, plasticisers, etc., to particles such as microplastics or metallic nanoparticles.

Emerging pollutants are micropollutants that are found at low concentrations such as $\mu\text{g/L}$ or ng/L in water, but which have generated concern in society for their possible effects on human health and the environment because they have been detected in water, soil, biota and their continuous introduction into the environment. Furthermore, it should be considered that current legislation does not include the monitoring of these pollutants in treated effluents from WWTPs.

In this study, carried out in a pilot plant in Quart (Girona), the efficiency of two tertiary treatments based on nature (Daphniafilter and Biosolar) for the elimination of pharmaceutical and personal hygiene products from a secondary effluent has been evaluated. The Daphniafilter system is based on the filtering capacity of the water flea (*Daphnia magna*) and, in the case of the Biosolar (cascade photoreactor system), it is based on the adsorption/degradation capacity of the algal/bacterial biofilm.

The results obtained have been favourable for both systems. The reduction percentages in the Daphniafilter and Biosolar systems were: Triclosan ($81.1\pm 29.3\%$ and $87.1\pm 17.7\%$), Clofibric Acid ($29.1\pm 15.9\%$ and $74.6\pm 4.9\%$); Sulfamethoxazole ($<\text{LOD}$ and $73.7\pm 28.6\%$); Diclofenac ($37.8\pm 28.7\%$ and $55.6\pm 29.4\%$); Ibuprofen ($36.4\pm 18.3\%$ and $55.1\pm 25.1\%$); Citalopram ($49.4\pm 58.2\%$ and $53.9\pm 20.7\%$); Gemfibrozil ($24\pm 17.1\%$ and $53.2\pm 33.8\%$); Naproxen ($30\pm 14.1\%$ and $51.6\pm 22.9\%$); Carbamazepine ($<\text{LOD}$ and $43\pm 22.2\%$); Fluoxetine ($<\text{LOD}$ and $38.1\pm 22.1\%$) and Paroxetine ($<\text{LOD}$ and $11\pm 8.5\%$).

In addition, the physicochemical parameters of water quality (pH, suspended solids, turbidity, organic matter and nutrients) and the elimination of metals (Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd, Sn and As) were monitored. Among them, the highest percentage of reduction in the

two systems, Biosolar and Daphniafilter, was obtained for copper with $52.4\pm 17.7\%$ and $63.2\pm 14.6\%$, followed by cadmium with $51.4\pm 34.4\%$ and $46\pm 21.5\%$ respectively.

The two tertiary treatment systems based on natural systems were found to be effective and can reduce the impact of emerging pollutants and metals in the aquatic environment.

REFLEXIONS SOBRE ÈTICA, SOSTENIBILITAT I PERSPECTIVA DE GÈNERE

REFLEXIÓ D'ÈTICA I SOSTENIBILITAT

Els microcontaminants són substàncies químiques que es troben en baixes concentracions en el medi aquàtic. Aquests microcontaminants inclouen metalls pesants i els anomenats contaminants emergents, que no estan regulats i són molt utilitzats com pesticides, productes d'higiene corporal, fàrmacs, plastificants, retardants de flama, etc. I partícules com els microplàstics o bé nanopartícules metàl·liques.

Tot i trobar-se en concentracions baixes, cada cop representa una preocupació creixent ja que l'acumulació d'aquests contaminants poden tenir efectes perjudicials sobre la salut humana i l'ecosistema aquàtic a llarg termini. De fet, l'accés a l'aigua i el sanejament és un dels principals objectius que s'ha d'assolir durant la propera dècada.

Així doncs, tenint en compte els àmbits d'ètica i sostenibilitat, hi ha diversos àmbits a considerar en la contaminació d'aigües residuals l'impacte ambiental, la salut humana, les normatives actuals, etc.

En primer lloc, s'hauria de considerar l'impacte ambiental a curt i llarg termini que implica la presència i acumulació dels contaminants emergents al medi aquàtic. A hores d'ara, moltes empreses i indústries segueixen abocant residus contaminants seguint la normativa sense tenir en compte tot els efectes negatius que pot esdevenir en un futur. I això sense tenir en compte l'abús de medicaments per part de la població i que no es recicla adequadament.

Tot i que s'estan duent a terme investigacions per millorar els processos de tractaments d'aigües residuals i per aconseguir una producció industrial més sostenible; no s'està conscienciant a la població sobre el consum adequat d'aquestes substàncies químiques ni hi ha suficients lleis que promoguin un desenvolupament sostenible.

Tota la societat, empreses i governs haurien de gestionar i buscar solucions per les necessitats actuals sense haver d'arribar al punt de no retorn. Al viure en un entorn capitalista i amb el valor dels diners per sobre de tot, gran part de les decisions mediambientals s'endarreriran o limitaran per interessos econòmics.

Així doncs, un canvi de mentalitat de la societat és imprescindible per començar a mirar pel bé del medi ambient i aprendre a cuidar el nostre entorn en comptes de l'interès propi. És la única manera de disminuir els impactes a llarg termini i garantir la preservació dels recursos hídrics per a les futures generacions.

Deixa a reflexionar el fet que sent conscients de l'actual estat mediambiental, la societat hagi obviat la gravetat de la situació i/o es conformi amb solucions que encara tardaran molts anys en aplicar-se.

Amb uns petits canvis d'hàbits per cada llar, disminuiríem considerablement la petjada ecològica: anant a comprar amb bosses de tela, obviar comprar tot allò que no necessàriament hagi de venir en plàstic (verdures i fruites), reciclar correctament el rebuig, etc.

Desgraciadament, tot i que siguem conscients d'aquestes millores, es prefereix l'alternativa per conflictes d'interessos, perquè és més assequible i econòmic. Pel mateix motiu que es segueix consumint productes d'origen animal de marques que s'ha donat a conèixer que hi ha hagut maltractament animal en comptes d'aquelles que tenen en millor consideració el benestar animal.

Considero que s'està normalitzant cada cop més la falta d'ètica i sostenibilitat en tots els àmbits de la vida. Aquesta falta d'empatia i ètica és la que també acaba fent que la gent enganyi, plagii, s'apropriï d'idees i s'aprofiti del treball i esforç dels altres per un benefici propi; la que condueix a la gent a prendre decisions que son moralment qüestionables amb interessos econòmics al darrere o que abusin del poder que tenen per aprofitar-se dels altres.

Potser els canvis que realment importen no estan a mans del govern i la legislació i ha estat en les nostres mans des del principi.

REFLEXIÓ DE PERSPECTIVA DE GÈNERE

Les dones tenen un rol molt important en l'ús i gestió de l'aigua en tot el món i no està suficientment reconegut. (Fauconnier et al., 2018)

Això sense tenir en compte la gran desigualtat de gènere que segueix havent en molts països, on les dones segueixen sent les encarregades de les feines domèstiques, de cuidar als fills i malalts, d'anar a recollir aigua, etc. De fet son les dones i nenes les encarregades d'anar a recollir aigua en el 70% de les llars sense aigua corrent.

El canvi climàtic està accelerant l'escassetat de l'aigua i disminuint l'accés a aigua potable i segura, fent que les persones encarregades, principalment dones, hagin de caminar carregades cada cop més per portar aquest recurs a les seves llars o a les instal·lacions de sanejament comunitàries.

El problema de la falta de sanejament d'aquestes aigües i poques instal·lacions de lavabo i rentat de mans, normalment fora de la llar i comunitaris, posa a les dones i nenes en constant risc per la seva salut. I es que tenen molta més probabilitat d'agafar malalties a l'estar amb contacte amb gent malalta i sense poder prendre mesures higièniques per impedir infectar-se, o pel senzill fet d'utilitzar constantment aigua en condicions higièniques qüestionables.

Això s'ha vist reflectit en enquestes a 22 països, on el gènere femení ha expressat la seva preocupació, inseguretat i vulnerabilitat al caminar soles de nit per anar al lavabo compartit o quan han d'anar a recollir aigua, ja que moltes d'aquestes son intimidades i/o agredides sexualment.

Aquesta falta d'instal·lacions de sanejament i falta de recursos hídrics segurs, perjudiquen també a la higiene menstrual de les dones, que manquen de llocs amb privacitat per poder rentar-se i canviar-se. (*Progress on household drinking water, sanitation and hygiene 2000–2022: special focus on gender*, s. f.)

Tot i que ja porten anys millorant eventualment el sistema de sanejament i higiene de les aigües en aquests països, no deixa de ser preocupant el que les dones i nenes han de patir diàriament.

És important trobar mesures que fomentin la igualtat de gènere en aquests països, perquè aquestes nenes puguin trobar temps per estudiar i desenvolupar el seu futur i no haver-lo de dedicar únicament a la llar.

En quant a l'àmbit laboral es parla molt sobre el concepte: sostre de vidre. I és quan es fomenta aquesta desigualtat per escollir una persona o altra per un càrrec en concret en funció del gènere i els estereotips. En l'àmbit científic succeeix en el moment d'anomenar l'autoria d'un article o pel senzill fet d'escollir qui lidera un projecte. Ja només a la UdG, de tot el personal investigador, només un 25% de les dones son catedràtiques a la universitat.

Personalment no m'hi he trobat amb aquesta situació ja que, el grup de recerca on he estat realitzant aquest estudi, està format principalment per dones i, de fet, les directores del projecte son dos catedràtiques.

1. INTRODUCCIÓ

El canvi climàtic i el creixement de la població mundial han comportat que hi hagi un greu problema en la qualitat i l'escassetat de l'aigua.

Un 70% de la superfície de la Terra és aigua, dels quals només un 3% és aigua dolça. Amb les condicions climàtiques cada cop més extremes, des del desglaç, augment del nivell del mar, inundacions i alteracions a fenòmens meteorològics, trobem cada vegada més difícil l'accés a aigua potable i segura. (*United Nations, UN, s. f.*)

El consumisme, tant estès en la nostra societat, ha comportat un excés de producció de bens de consum de tot tipus (tecnologia, tèxtil, alimentació, cosmètica, etc.) generant residus que no han estat ben gestionats. Aquesta situació ha generat un impacte al medi ambient que ha passat inadvertit durant les últimes dècades. (iAigua, 2021)

Degut als avanços científics i tecnològics en tècniques analítiques d'aquests últims anys, s'ha pogut determinar i quantificar una gran diversitat de contaminants en el medi que no havien pogut ser detectades abans per la seva baixa concentració, ja que poden arribar fins a nivells de ppt ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$). (*MITECO, Contaminantes emergentes, s. f.*)

Els contaminants emergents inclouen una gran varietat de compostos químics, entre els quals es troben pesticides, fàrmacs i productes d'higiene personal (PPCPs), microplàstics, nanopartícules, etc. A diferència d'altres contaminants, les concentracions de contaminants emergents en els efluent tractats de les depuradores o en el medi aquàtic no estan regulades però son cada vegada més detectats atès que son introduïts contínuament en el medi i no s'ha avaluat o només es coneix parcialment el seu impacte a curt i llarg termini (potencial de ser bioacumulats, toxicitat, etc.).

Els efluent de les estacions depuradores d'aigües residuals (EDAR) son una de les fonts d'introducció de contaminants emergents al medi aquàtic. Això és degut a que el tractament d'una EDAR convencional (físicoquímic i/o biològic) té com a principal objectiu la disminució de la càrrega contaminant per tal de minimitzar l'impacte ambiental que es genera quan les aigües son abocades al medi. Així, es busca la disminució de la matèria orgànica, el fòsfor, l'amoni, nitrats i nitrits, entre d'altres; però les EDARs no han estat dissenyades per l'eliminació dels contaminants emergents. (Matamoros et al., 2012)

La creixent preocupació per les conseqüències i l'impacte dels contaminants emergents en l'ecosistema aquàtic i la salut humana ha unit el món científic en la recerca de tècniques de tractament per eliminar, degradar i reduir de l'impacte d'aquestes substàncies químiques en el medi receptor. (Stefanakis & Becker, 2020).

Entre els tractaments més utilitzats, cal esmentar tractaments fisicoquímics (coagulació, floculació, tractaments a base de membrana, desinfecció amb clor i ozó, oxidació avançada, etc.). Aquests tractaments poden implicar l'ús d'importants recursos energètics i/o químics i, per tant, el seu cost econòmic i impacte ambiental, limiten la seva aplicació general. (Gómez et al., 2007)

Una alternativa són els tractaments basats en la natura (llacunatges, llits de flux superficial o subsuperficial, aiguamolls flotants o construïts, etc.) que imiten la depuració natural mitjançant l'ús d'energia solar i d'organismes vius. (Langergraber & Muellegger, 2005)

En el projecte INNOQUA es va desenvolupar un sistema modular per el tractament d'aigües residuals urbanes (*Figura 1*) i es va instal·lar una planta pilot per tractar 1 m³/dia d'aigua residual format per un sistema de tractament primari/secundari (Lumbrifiltre) basat en l'acció dels cucs de terra en un sistema de filtració i dos sistemes de tractament terciari (Dafniafiltre i Biosolar) basats en la capacitat depuradora del zooplàncton, del biofilm algal/bacterià i de la llum solar. (Tompkins et al., 2019)

En aquest projecte es va demostrar que aquests sistemes són eficients en relació a la reducció de la matèria orgànica, dels nutrients i, també, en la reducció de la càrrega de microcontaminants. (Pous et al., 2021)

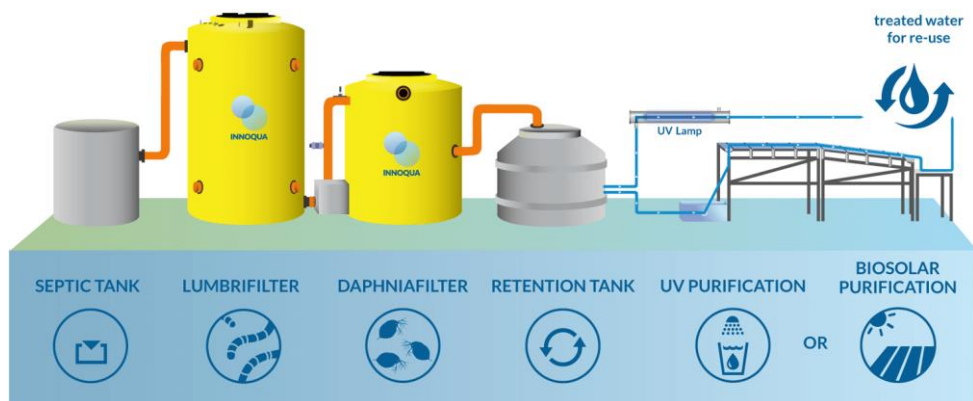


Figura 1: Conjunt modular del sistema INNOQUA pel tractament d'aigües residuals.

Actualment, s'està desenvolupant el projecte NATUREAQUA, que té com a principal objectiu caracteritzar els processos de depuració que es produeixen en els sistemes terciaris esmentats anteriorment i demostrar la viabilitat de les dues tecnologies basades en la natura per l'eliminació de microcontaminants i per obtenir aigua regenerada de qualitat per la reutilització per a rec agrícola o per reduir l'impacte de la seva descarrega en el medi aquàtic.

Els sistemes terciaris basats en la natura que s'han avaluat son:

- **Dafniafiltre**

Aquest sistema està basat en la capacitat de depuració de les dàfnies (anomenades també “puces d'aigua”, concretament de l'espècie *Daphnia magna*), les microalgues i el biofilm per eliminar contaminants de les aigües. Aquest tractament es caracteritza per ser molt compacte, tenir un baix consum energètic, no produir llots ni utilitzar químics per la seva operació. (Salvadó et al., 2021)

Les dàfnies o puces d'aigua (*Daphnia magna*) son crustacis planctònics que pertanyen a l'ordre Cladocera (*Figura 2*).

La seva dieta consisteix en la ingesta de tot tipus de partícules d'un diàmetre inferior o igual a $30\mu\text{m}$ i actuen com a filtres, eliminant tots els contaminants químics i patògens associats a les partícules.

La capacitat filtradora de les dàfnies depèn de la temperatura (generalment no suporten bé temperatures superiors a 22°C) i son sensibles a la presència de matèria orgànica i amoni en l'aigua. (Pau et al., 2013)

El reactor està dissenyat per maximitzar la capacitat filtradora de les dàfnies i conté dues plaques rectangulars planes per augmentar la superfície interna per al creixement del biofilm i afavorir també la sedimentació de les partícules grans. La sortida recorre la part superior de tota la longitud cilíndrica del reactor per garantir una sortida suau de l'aigua (*Figura 3*).



Figura 2: Dàfnia (*Daphnia magna*)

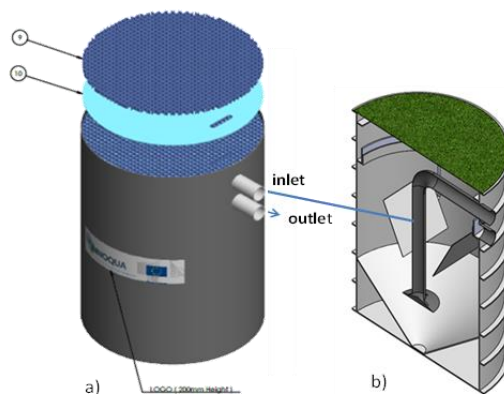


Figura 3: Muntatge tanc dafniafiltració

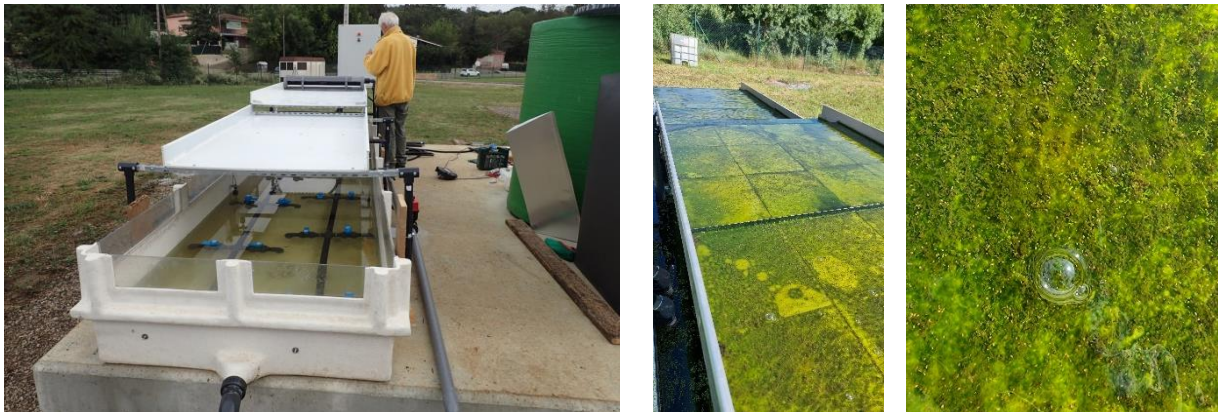
- **Sistema Biosolar**

Aquest sistema consisteix en un fotoreactor en cascada que proporciona un tractament terciari mitjançant l'activitat del biofilm algal/bacterià juntament amb l'exposició solar, afavorint l'eliminació/degradació de contaminants. El disseny del reactor afavoreix el creixement del biofilm, compost d'algues i bacteris, en la superfície del reactor quan s'omple amb aigua residual que conté nutrients.

L'aigua es recircula impulsada per una bomba i es fa passar contínuament per la plataforma superior, on rep la radiació solar.

El principal interès en el sistema de depuració de les microalgues en aigües residuals és per l'eliminació d'elements eutrofitzants que afavoreixen el creixement excessiu de matèria orgànica en la superfície de l'aigua (principalment N i P).

Això es deu a que les microalgues són organismes autòtrofs que utilitzen l'energia de la radiació solar i elements minerals del medi per produir la seva biomassa.



Figures 4,5 i 6: Reactor Biosolar amb i sense capa de biofilm.

En quant al funcionament de la planta pilot per aquest estudi, l'aigua d'entrada al sistema consisteix en l'efluent del tractament secundari de l'EDAR de Quart i es distribueix paral·lelament als dos tractaments terciaris (Daphniafilter i Biosolar). L'aigua tractada amb aquesta metodologia s'aboca en el riu Onyar.



Figura 7: Planta pilot a l'EDAR de Quart

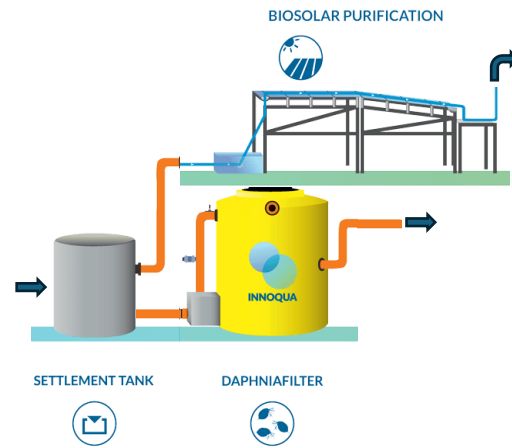
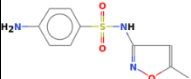
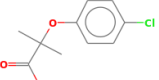
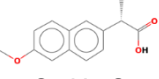
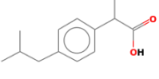
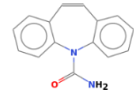
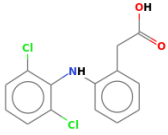
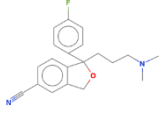
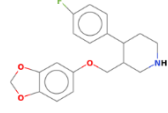
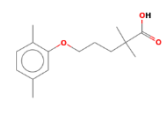
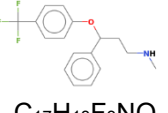
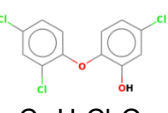


Figura 8: Distribució i estructura planta pilot per aquest estudi

Els contaminants emergents classificats dins la categoria dels PPCPs (“Pharmaceuticals and personal care products”) i que es s’analitzaran en aquest estudi son: Sulfametoxazol (SLF), Àcid clofíbric (CFB), Naproxèn (NPX), Ibuprofèn (IBU), Carbamazepina (CBZ), Diclofenac (DCF), Citalopram (CTP), Paroxetina (PXT), Gemfibrozil (GMB), Fluoxetina (FXT), Triclosan (TCS). En la *Taula 1* es mostren les característiques d’aquests productes farmacèutics i d’higiene personal. (Comajuan, s. f.)

Taula 1: Característiques dels PPCP a analitzar.

Compost farmacèutic	Número CAS	Funció	Fórmula i estructura molecular	Massa molecular (g/mol)	pKa	Log Kow
Sulfametoxazol (SLF)	723-46-6	Antibiòtic	 C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253.278	1.60	0.89
Àcid clofíbric (CFB)	882-09-7	Regulador de lípids	 C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	214.646	3.46	2.84
Naproxèn (NPX)	22204-53-1	Antiinflamatori	 C ₁₄ H ₁₄ O ₃	230.2592	4.15	3.18
Ibuprofèn (IBU)	15687-27-1	Antiinflamatori	 C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206.2808	5.30	3.97

Compost farmacèutic	Número CAS	Funció	Estructura i fórmula molecular	Massa molecular (g/mol)	pKa	log K_{ow}
Carbamazepina (CBZ)	298-46-4	Antiepilèptic	 C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236.2686	15.96	2.45
Diclofenac (DCF)	15307-86-5	Antiinflamatori	 C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	296.149	4.15	4.51
Citalopram (CTP)	59729-33-8	Antidepressiu	 C ₂₀ H ₂₁ FN ₂ O	324.3919	9.78	3.74
Paroxetina (PXT)	61869-08-7	Antidepressiu	 C ₁₉ H ₂₀ FNO ₃	329.3654	9.90	1.23
Gemfibrozil (GMB)	25812-30-0	Regulador de lípids	 C ₁₅ H ₂₂ O ₃	250.3334	4.50	4.77
Fluoxetina (FXT)	54910-89-3	Antidepressiu	 C ₁₇ H ₁₈ F ₃ NO	309.3261	10.05	4.05
Triclosan (TCS)	3380-34-5	Antisèptic i desinfectant	 C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	289.542	7.90	4.76

2. OBJECTIVES

The main purpose of this work is to evaluate the efficiency of two nature-based systems (NBS) for the removal of emerging contaminants, metals and nutrients.

The following topics will be studied under this principal objective:

- The efficiency of both Systems for the removal of nutrients
- The Bio-Solar unit efficiency for PPCP and metal removals
- The Daphniafilter efficiency for PPCP and metal removals
- To compare the performance of the Daphniafilter and Bio-Solar units

3. METODOLOGIA

3.1. Materials i reactius

El material i reactius requerits per aquest treball es descriuen a continuació i s'han classificat en funció del tipus de paràmetres i analits que s'han determinat.

3.1.1. Materials

Taula 2: Materials emprats en la presa i tractament de mostra

PPCP	METALLS	PARÀMETRES FÍSICOQUÍMICS
<ul style="list-style-type: none"> • Ampolles de vidre ambre 1L, tap amb recobriment de PTFE (Sigma-Aldrich) • Recipients plàstic 500 mL • Vials de vidre ambre 15 mL, tap amb recobriment de PTFE (Supelco). • Vials Verex de vidre ambre 2 mL (Phenomenex) • Insert Verex (Phenomenex) • Filtres de microfibra de vidre Ø disc 47mm (Whatman) <ul style="list-style-type: none"> • Xeringues 50 mL • Cartutxos Oasis HLB (hidrophilic-lipophilic based) 3cc (60mg) (Waters) • N₂ gas (Nippon gases) i dosificadors individuals 	<ul style="list-style-type: none"> • Recipients plàstic 100 mL • Vials de plàstic • Filtres d'acetat de cel·lulosa porus Ø0,45 µm (Filtros Anioia) • Xeringues 5 mL 	<ul style="list-style-type: none"> • Recipients plàstic 250 mL • Filtres de NY Ø 0,2 µm (Filtros Anioia) • Xeringues 5 mL

Els recipients per la presa de mostres per la determinació de contaminants orgànics han de ser de vidre ambre i amb el tap de tefló, ja que molts compostos orgànics son fotodegradables i els taps de plàstic poden contaminar la mostra.

3.1.2. Reactius

- Àcid fosfòric 4M (Fisher Chemical)
- Àcid nítric ultrapur 69% (Fisher Chemical)
- Metanol 99,99% (Fisher Chemical)
- Acetonitril 99,99% (Fisher Chemical)
- Acetat d'amoni (Fase mòbil cromatografia)
- Patrons de fàrmacs: SLF, CFB, NPX, IBU, CBZ, DCF, CTP, PXT, GMB, FXT, TCS 97-99% (Sigma-Aldrich)
- Patrons de metalls: As, Cu, Zn, Ni, Sn, Pb, Cr i Cd de 1000 mg·L⁻¹ (SPEX CertiPrep)

3.1.3. Aparells

- Mufla
- Digestor per DQO
- Equip filtratge de vidre (Supelco)
- Aparell de buit per SPE (Supelco Preppy) 12
- Bomba de succió KNF NEUBERGER D-79112
- Equip de purificació d'aigua Milli-Q (18.2 MΩ cm⁻¹, Millipore)

3.1.4. Instruments

Taula 3: Instruments utilitzats al llarg de l'experiment.

PPCP	METALLS	PARÀMETRES FÍSICOQUÍMICS
<ul style="list-style-type: none"> • pH-metre Basic +20 (Crison) • Cromatògraf LC-MS/MS (UPLC Agilent Technologies 1290 Infinity) i espectròmetre de masses (Agilent Technologies 6430 Triple Quad) 	<ul style="list-style-type: none"> • Espectròmetre de masses de plasma acoblat inductivament (ICP-MS Agilent 7500c) 	<ul style="list-style-type: none"> • Mesurador portàtil HQ4300 (Hach) amb elèctrodes de pH, conductivitat i oxigen dissolt. • Balança analítica màx. 600g (EK/EW-1) • Turbidímetre HI 93703 (HANNA) • Espectrofotòmetre UV-Vis.

3.2. Planificació i organització mostreig

El mostreig s'ha realitzat a la planta pilot ubicada a l'estació depuradora d'aigües residuals (EDAR) de Quart (*Figura 7*). Aquesta planta pilot forma part del projecte NATUREAQUA i s'ha portat el seguiment dels anàlisis en l'aigua d'entrada i sortides del sistema durant els mesos d'abril, maig i juny de 2024.

La planificació de l'estudi s'ha dut a terme amb un cabal d'entrada d'aigua procedent del tractament secundari de fangs activats a 62,5 L/h per tal que hi hagi un temps de residència hidràulic d'1 dia en els dos sistemes terciaris (*Figura 8*). Per tal de realitzar un millor seguiment, s'ha decidit mostrejar dos cops per setmana.

Els punts de mostreig han estat els mateixos per la determinació dels PPCP, metalls i paràmetres fisicoquímics.

- Entrada al sistema (*Figura 8*): Efluent de sortida del tractament secundari de l'EDAR de Quart. **(ENT)**
- Sortida del sistema Bio-solar **(SBS)**
- Sortida del tanc Dafniafiltre **(SDF)**

Així doncs, l'organització setmanal per realitzar el mostreig ha estat la següent:

Taula 4: Organització setmanal del mostreig.

Dilluns	Dimarts	Dimecres	Dijous	Divendres
ENT	<ul style="list-style-type: none"> • SBS • SDF 		ENT	<ul style="list-style-type: none"> • SBS • SDF

Des de la presa de mostra fins al laboratori, s'han mantingut les mostres el més refrigerades possibles mitjançant una nevera portàtil i uns acumuladors de fred. Un cop s'han transportat al laboratori, s'ha guardat a la nevera a 4°C fins el seu tractament.

3.3. Paràmetres fisicoquímics i nutrients

La mesura dels paràmetres: pH, O₂ dissolt i conductivitat s'ha realitzat amb les sondes corresponents del multiparàmetre HQ (Hach).

El procediment analític a seguir per la determinació de la resta de paràmetres ha estat el següent:

- **Terbolesa (FNU):** S'introdueixen 10 mL de mostra en una cubeta i es determina el paràmetre mitjançant el turbidímetre HI93703 (HANNA), prèviament calibrat.

- **DQO (mg/L O₂):** Per la determinació d'aquest paràmetre, s'ha utilitzat el kit LCK314 de Hach amb un rang de 15-150 mg/L O₂.

En primer lloc, s'agita lleugerament el contingut del vial. Un cop que el sediment hagi quedat en suspensió, es pipeteja 2 mL de la mostra; en el cas del blanc, s'introdueix 2 mL d'aigua destil·lada en el vial. Es tapa el vial i es torna a agitar per acabar d'integrar-ho tot per, posteriorment, deixar-ho digerir durant 2h a 150°C.

Quan hagi passat el temps de reacció, es treu el vial de l'estufa i es torna a agitar abans de deixar refredar fins a temperatura ambient.

Finalment, es neteja la cubeta i es determina el valor d'absorbància amb l'espectrofotòmetre UV-VIS a una $\lambda=448$ nm.

- **TSS (mg/L):** Els filtres d'1µm de fibra de vidre es deixen a l'estufa a una temperatura de 105°C durant 24h.

Passat aquest temps, es retira el filtre de l'estufa i es deixa refredar en un dessecador per evitar que absorbeixi humitat. Un cop estan a temperatura ambient, es pesen els filtres amb una balança analítica i es filtren 200 mL de la mostra amb un muntatge de filtració al buit utilitzant el filtre que s'ha pesat anteriorment.

Es torna a introduir el filtre a l'estufa amb les mateixes condicions (T=105°C, 24h) i, un cop refredat en el dessecador, es torna a pesar.

- **Nutrients (NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻ i PO₄³⁻):** Es filtra la mostra amb un filtre de 0,2 µm de niló en un vial de 2 mL de plàstic. S'ha congelat fins el seu anàlisi mitjançant cromatografia iònica pels Serveis Tècnics de Recerca de la UdG.
- **N i P totals:** S'han recollit 250 mL de mostra en un recipient de plàstic que han estat analitzades en els Serveis Tècnics de l'Institut Català de Recerca de l'Aigua (ICRA).

3.4. Determinació de microcontaminants

El tractament de les mostres d'aigua residual i la posterior determinació ha variat en funció dels contaminants que s'estaven analitzant.

3.4.1. PPCP ("Pharmaceuticals and Personal Care Products")

3.4.1.1. Tractament de mostres

En primer lloc, es filtra 1L de la mostra per tal d'eliminar les partícules. Aquest procediment es realitza mitjançant la tècnica de filtració al buit o per succió utilitzant un filtre de microfibra de vidre Ø 47mm per retenir les partícules en suspensió i per

optimitzar el funcionament de la tècnica analítica de la preparació de mostra i posterior anàlisi.

Un cop s'ha dut a terme la filtració, s'introdueix 200 mL de la mostra, per duplicat, en vasos de precipitats de 250 mL. A continuació, es procedeix a acidificar els replicats de cadascuna de les mostres a pH 2 amb àcid fosfòric 4M.

A partir d'aquí, el tractament de mostra utilitzat per separar i preconcentrar els analits és l'extracció en fase sòlida (SPE). Aquesta tècnica consisteix en introduir el volum de la mostra a través d'un cartutx (Oasis HLB 3cc (60 mg)); l'interior del qual conté una fase sòlida on els analits queden retinuts.

Prèviament al pas de la mostra pel cartutx Oasis HLB, aquest s'ha de condicionar; per això, s'ha de fer passar 3 mL de metanol i, posteriorment, 3 mL d'aigua Milli-Q sense deixar que s'assequi l'adsorbent. Amb el cartutx condicionat, ja es pot aplicar un volum de 200 mL de la mostra. Aquest procés es va realitzar per duplicat.

Després que s'hagi passat tot el contingut de la mostra, es fa un rentat amb metanol 5% per tal d'arrossegar totes les possibles interferències; es deixa assecar durant 2 minuts abans d'eluir els analits amb els dissolvents adients (3 mL de metanol, seguit del mateix volum per l'acetonitril) i recollir-ho en vials de vidre ambre de 15 mL.

Finalment, s'evaporen els dissolvents amb flux de N₂ i es reconstitueix la mostra amb 500 µL d'acetonitril i aigua Milli-Q (50:50). El petit volum que conté els analits es recull en vials ambre de 2 mL i es porta a analitzar al cromatògraf líquid UPLC-TQ.

3.4.1.2. Tècnica analítica per la determinació de PPCP

La tècnica analítica que s'ha dut a terme per la determinació dels PPCP és UPLC-TQ; aquest sistema consisteix en un cromatògraf líquid d'alta resolució (Agilent 1290 Infinity LC System) amb detector de triple quadrupol (Agilent 6430 Triple Quad). (Figura 9)

És un equip que et permet determinar i quantificar compostos orgànics en matrius complexes a nivells de traces amb una elevada sensibilitat.



Figura 9: UPLC-TQ (Agilent)

El mètode cromatogràfic, per aquest estudi, ha utilitzat com a fase mòbil la següent mescla de dissolvents amb gradient de concentració.

Taula 5: Gradient de la fase mòbil per l'anàlisi cromatogràfic.

Temps (minuts)	% Fase A (Aquosa) Acetat d'amoni	% Fase B (Orgànica) Acetonitril
0	80	20
2	80	20
8	75	40
10	70	80
11	69	80
14	55	20
16	45	20

La fase estacionària consta d'una precolumna (porus PC C₁₈) i una columna Kinetex PS C₁₈ (Phenomenex). La font de ionització utilitzada és la ESI (Ionització per electroesprai), amb una temperatura del gas de ionització de 300 °C, un flux de 8 L/min i una pressió del nebulitzador de 11 psi.

La *Taula 6* mostra els temps de retenció per cadascun dels fàrmacs i les seves característiques per la determinació i quantificació mitjançant l'espectròmetre de masses.(Comajuan, s. f.)

Taula 6: Temps de retenció (T_R) i característiques analits per l'espectròmetre de masses.

PPCP	T_R (min)	Ió precursor (m/z)	Ió producte (m/z)	Fragmentador (V)	Energia de col·lisió(V)	Mode d'ionització
SLF	1,0	254	156	100	12	Positiu
CFB	1,1	213	127	80	6	Negatiu
NPX	1,9	229	169	80	29	Negatiu
IBU	4,8	205	161	80	1	Negatiu
CBZ	5,4	237	194	140	18	Negatiu
DCF	5,6	294	250	80	4	Negatiu
CTP	7,1	325	109	140	29	Positiu
GMB	8,0	249	121	100	19	Negatiu
PXT	8,1	330	192	140	19	Positiu
FXT	9,3	310	148	100	3	Positiu
TCS	10,4	287	35	80	5	Negatiu

Prèviament a l'anàlisi de les mostres, s'han preparat 8 patrons estàndard, per realitzar la recta de calibratge, partint d'unes solucions estoc per cadascun dels PPCP (SLF, CFB, NPX, IBU, CBZ, DCF, CTP, PXT, GMB, FXT, TCS), que consten d'una puresa del 97-99% i concentració de 500 mg/L (Sigma-Aldrich).

A partir de les solucions estoc, s'ha preparat per pesada una solució intermèdia amb una concentració de 5 mg/L per cadascun dels fàrmacs.

Finalment, s'han elaborat 8 patrons amb concentracions de 5, 10, 20, 50, 100, 200 i 500 µg/L.

3.4.2. Metalls

3.4.2.1. Tractament de mostres

Per la determinació dels metalls totals, s'afegeixen 0,4 mL HNO_3 69% a la mostra de 100 mL. Es deixa digerir 2 dies en la nevera i, passat aquest temps, es filtra el contingut utilitzant una xeringa amb un filtre de 0,45 µm AC i el filtrat es recull en un vial de plàstic. El vial es conserva a la nevera fins el moment d'anàlisi mitjançant la tècnica analítica: ICP-MS.

3.4.2.2. Tècnica analítica per la determinació de metalls

La determinació dels metalls s'ha realitzat mitjançant ICP-MS: Espectròmetre de masses amb font de plasma induït per alta freqüència amb cel·la de col·lisions d'octapol (Agilent 7500c). (Figura 10)

Aquesta tècnica analítica permet analitzar quasi tots els elements de la taula periòdica amb una elevada sensibilitat i quantificar-los tot i que es trobin en baixes concentracions. L'anàlisi també es pot dur a terme mitjançant un anàlisi multielemental simultàniament.



Figura 10: ICP-MS (Agilent)

La recta de calibratge s'ha obtingut preparant 8 mostres patrons estàndards a partir d'una solució estoc de 1000 mg/L de cada metall a analitzar.

Degut a que hi ha més o menys presència d'aquests contaminants emergents en el medi, s'ha establert diferents concentracions de metalls en les solucions patrons en funció del que s'espera trobar.

Així doncs, la concentració de Cu i Zn en les vuit mostres patrons és de 1, 10, 20, 50, 70, 100, 150 i 200 µg/L; mentre que, per la resta de metalls (Ni, Cr, Pb, Cd, Sn i As), la concentració és de 0.1, 0.5, 1, 3, 5, 10, 20 i 30 µg/L respectivament.

Prèviament, s'han preparat per pesada dues dissolucions intermèdies de 5 mg/L i 100µg/L a partir de les solucions estoc de Cu i Zn; i, per una altra part, s'han preparat tres dissolucions intermèdies de 5 mg/L, 100 µg/L i 10 µg/L a partir de les solucions estoc de la resta de metalls.

Finalment, s'han pogut preparar les mostres patrons a partir de les dissolucions intermèdies corresponents i enrasant amb aigua Milli-Q fins 40 mL. Un cop obtingudes les solucions patrons, s'acidifiquen amb 200µL d'HNO₃ 69% i es conserva a la nevera durant 2 dies. Passat aquest temps, es filtren 5 mL en un vial de plàstic amb un filtre 0,45 µm AC.

4. RESULTATS

4.1. PPCP

Durant el transcurs de l'estudi, s'ha avariat l'instrument UPLC-TQ i no s'ha pogut procedir a l'anàlisi de les mostres preparades durant l'etapa experimental. Aquestes es mantindran conservades en el congelador fins que es pugui dur a terme la seva determinació.

Per tal de contrastar l'eficàcia dels dos sistemes plantejats en l'estudi, s'utilitzaran dades obtingudes anteriorment quan els dos sistemes terciaris estaven connectats al Lumbrifiltre (*Figura 1*).

- Entrada i sortida tanc Dafniafiltre: 04/12/2019 → 24/02/2020
- Entrada i sortida sistema Biosolar: 03/03/2021 → 26/05/2021

Les *Taules 7 i 8* mostren les corresponents concentracions màximes i mínimes (µg/L); a més a més de la mediana, mitjana i desviació estàndard pels valors d'entrada (ENT) i sortida del sistema Bio-Solar (SBS) i pels valors d'entrada (ENT) i sortida del tanc Dafniafiltre (SDF).

Taula 7: Concentracions màximes i mínimes de PPCP pels valors d'entrada i sortides del sistema Biosolar.

	ENT					SBS				
	MAX	MIN	MEDIANA	MITJANA	sd	MAX	MIN	MEDIANA	MITJANA	sd
SLF	16,61	0,25	2,17	5,11	6,15	3,96	0,25	0,25	1,21	1,31
CFB	53,40	2,50	18,14	20,86	16,06	150,90	2,50	15,89	30,90	44,18
NPX	1313,56	196,60	538,67	602,61	356,94	711,05	172,60	233,27	289,07	150,05
IBU	1007,38	149,86	448,78	542,53	303,35	583,64	147,74	199,50	234,92	120,61
CBZ	45,65	11,11	18,46	22,81	10,95	37,29	5,12	14,01	16,69	10,99
DCF	141,52	11,26	69,41	71,17	33,27	77,46	10,96	31,53	35,21	19,46
CTP	58,57	4,82	13,18	16,85	14,58	52,78	3,26	6,49	10,52	13,61
PXT	30,57	19,51	20,75	21,87	3,22	24,15	18,48	19,75	20,36	1,68
GMB	236,29	27,12	63,03	99,01	74,57	266,60	25,39	51,33	71,98	70,53
FXT	59,12	5,51	13,21	16,93	14,71	23,65	5,40	10,65	11,45	4,80
TCS	58,97	0,10	9,54	14,20	17,86	39,09	0,10	4,46	12,26	14,09

Taula 8: Concentracions màximes i mínimes de PPCP pels valors d'entrada i sortides del sistema Dafniafiltre.

	ENT					SDF				
	MAX	MIN	MEDIANA	MITJANA	sd	MAX	MIN	MEDIANA	MITJANA	sd
SLF	0,25	0,25	0,25	0,25	0,12	0,25	0,25	0,25	0,25	0,13
CFB	62,88	25,93	32,51	37,93	16,78	41,35	24,83	29,05	31,02	5,02
NPX	3024,00	217,10	1272,99	1342,79	908,45	2419,08	145,45	919,15	990,65	646,14
IBU	3310,35	112,15	1273,29	1341,75	993,60	2363,58	67,30	737,20	873,39	686,54
CBZ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
DCF	403,68	95,28	197,13	211,52	111,67	247,93	78,38	162,35	162,38	65,41
CTP	4,83	0,25	0,25	1,33	1,76	6,00	0,25	0,25	1,51	2,20
PXT	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
GMB	914,18	56,13	429,35	448,66	295,82	685,15	60,25	374,10	343,81	181,10
FXT	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TCS	39,09	2,65	13,56	16,58	12,80	107,10	0,10	12,60	18,30	30,55

Les concentracions màximes de PPCPs que es van determinar a l'efluent secundari d'entrada d'ambdós sistemes correspon al Naproxèn (NPX) amb una concentració de $1313,56 \pm 356,94 \mu\text{g/L}$ i $3024 \pm 908,45 \mu\text{g/L}$; seguit de l'ibuprofèn (IBU) amb valors de $1007,38 \pm 303,35 \mu\text{g/L}$ i $3310,35 \pm 993,60 \mu\text{g/L}$.

Aquests dos fàrmacs són dos antiinflamatoris molt utilitzats; altres compostos com el Diclofenac (DCF), també un antiinflamatori, o el Gemfibrozil (GMB), un regulador de lípids, també presenten valors relativament alts a l'efluent d'entrada. Els compostos que no s'han detectat en l'entrada del sistema Dafniafiltre són la Carbamazepina (antiepilèptic) i els antidepressius Fluoxetina (FXT) i Paroxetina (PXT) que, en canvi, sí es van determinar en concentracions baixes a l'entrada del Biosolar. Cal tenir en compte que les dades d'entrada al Dafniafiltre són prèvies a la pandèmia del Covid-19 i, en canvi, les del Biosolar són de l'any 2021.

S'ha calculat el percentatge d'eliminació dels PPCPs a partir de les concentracions de sortida del sistema (SDF o SBS) respecte l'entrada (ENT).

$$\%Reducció = \frac{(\text{Concentració ENT} - \text{Concentració SDF o SBS})}{\text{Concentració ENT}} \times 100$$

Així doncs, la *Figura 11* mostra el percentatge de reducció de les concentracions dels PPCP en el sistema Bio-Solar i en el Dafniafiltre.

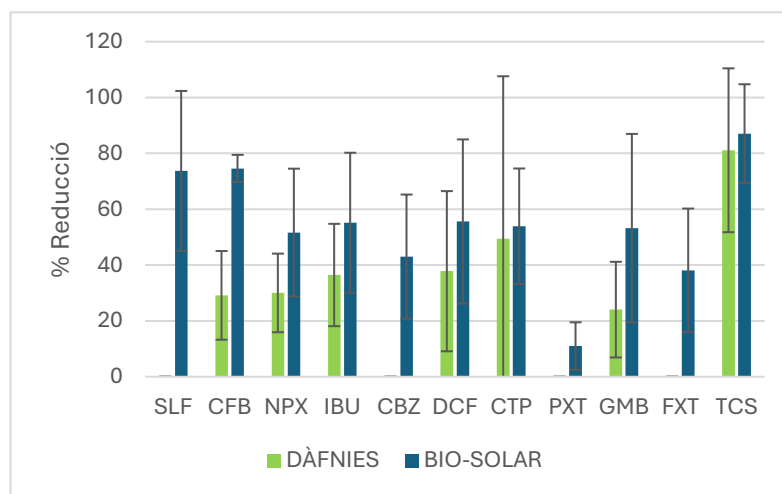


Figura 11: Percentatge de reducció dels PPCP pels dos sistemes de tractament terciari

En el tanc Dafniafiltre hi ha compostos que no s'han detectat per tenir una concentració per sota del límit de detecció, com són la Sulfametoxazol (SLF), Carbamazepina (CBZ), Paroxetina (PXT) i Fluoxetina (FXT); per tant, no es pot fer un seguiment i comparació de sistemes amb aquests PPCP.

Per la resta de compostos, el percentatge de reducció és notablement major en el sistema Bio-Solar. Tot i que, pels casos del Triclosan (TCS) i Citalopram (CTP), el percentatge de reducció per ambdós sistemes és pràcticament igual.

Els PPCPs que més s'han eliminat en el sistema Bio-Solar, respecte la concentració d'entrada, és el Triclosan (TCS) amb un percentatge de reducció del $87,1 \pm 17,7\%$, seguit de l'Àcid clofíbric (CFB) amb un $74,6 \pm 4,9\%$ i el Sulfametoxazol (SLF) amb un $73,7 \pm 28,6\%$.

Per la resta de compostos, les reduccions són menors en el cas del Dafniafiltre, especialment pels antiinflamatoris DCF, IBU, NPX i l'àcid clofíbric. Aquests resultats es poden explicar per les diferències en les propietats fisicoquímiques dels compostos (*Taula 1*), atès que en el cas del Dafniafiltre cal que el contaminant sigui adsorbit per les partícules que després són filtrades per les dàfnies. L'acció del biofilm en el Dafniafiltre també contribueix a l'eliminació d'aquests compostos. En el cas del Biosolar, l'àrea de cobertura del biofilm és molt més gran i, per tant, la seva contribució en la degradació dels contaminants emergents és magnífica i, també, cal sumar-hi la fotodegradació degut a la radiació solar.

4.2. METALLS

En el cas dels metalls, també s'ha valorat les concentracions màximes i mínimes de l'entrada i sortides dels sistemes juntament amb el percentatge de reducció per cadascun dels metalls.

A l'entrada del sistema es pot observar que el metall prominent és el zinc amb una concentració de 26,95µg/L seguit del Cu amb 5,02µg/L. La concentració mínima trobada és del cadmi amb $3,75 \cdot 10^{-3}$ µg/L seguit del crom amb 0,24 µg/L.

Aquests mateixos metalls son els que presenten les concentracions màximes i mínimes en les sortides del sistema Biosolar i Dafniafiltre.

Taula 9: Concentracions màximes i mínimes, medianes i mitjanes dels metalls pels valors d'entrada i sortides del sistema

		Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sn	Pb
ENT	Màxim	1,14	1,90	5,02	26,95	0,85	0,04	0,46	1,95
	Mínim	0,24	0,83	1,47	15,41	0,50	0,00	0,26	0,40
	Mediana	0,36	1,22	2,19	19,22	0,68	0,02	0,37	0,72
	Mitjana	0,43	1,24	2,56	19,65	0,68	0,02	0,36	0,81
	sd	0,24	0,28	1,03	3,86	0,12	0,01	0,06	0,39
SDF	Màxim	0,49	1,66	1,20	23,13	0,86	0,03	0,41	1,84
	Mínim	0,20	1,01	0,45	11,51	0,48	0,00	0,25	0,25
	Mediana	0,36	1,23	0,90	14,16	0,71	0,01	0,32	0,41
	Mitjana	0,36	1,25	0,84	14,79	0,68	0,01	0,31	0,56
	sd	0,08	0,19	0,25	2,99	0,13	0,01	0,04	0,45
SBS	Màxim	0,41	1,42	3,93	27,59	0,86	0,02	0,40	1,79
	Mínim	0,22	0,97	0,54	13,92	0,51	0,00	0,27	0,33
	Mediana	0,27	1,11	1,03	19,29	0,67	0,01	0,31	0,45
	Mitjana	0,30	1,15	1,33	19,90	0,68	0,01	0,32	0,75
	sd	0,06	0,16	0,91	4,08	0,11	0,01	0,04	0,52

En la *Figura 12* es pot observar el percentatge de reducció de cadascun dels metalls en els dos sistemes.

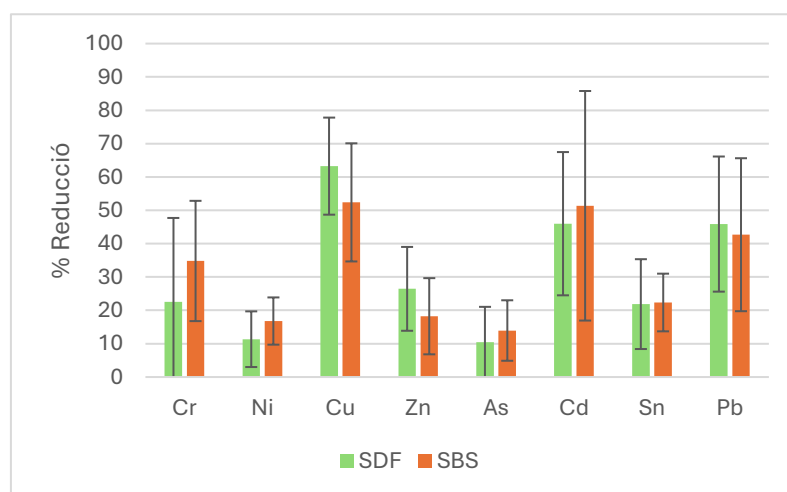


Figura 12: Percentatge de reducció dels metalls pels dos sistemes de tractament terciari

En el tanc Dafniafiltre, els percentatges d'eliminació de Cu i Zn son superiors als obtinguts en el Bio-Solar. Mentre que en el Biosolar, l'eliminació de Ni i Cr és més gran que en el cas del Dafniafiltre però, pels altres metalls, les diferències no son clares.

Els metalls que presenten un major percentatge de reducció en els sistemes Biosolar i Dafniafiltre son el coure amb un $52,4 \pm 17,7\%$ i $63,2 \pm 14,6\%$ i el cadmi amb $51,4 \pm 34,4\%$ i $46 \pm 21,5\%$ respectivament. Encara que, en el cas del Cd, les concentracions d'entrada son molt baixes i, per tant, els càlculs poden ser poc significatius.

En canvi, els metalls que presenten menors percentatges de reducció son l'arsènic (SDF= $10,5 \pm 10,6\%$; SBS= $13,9 \pm 9,1\%$) i el níquel (SDF= $11,3 \pm 8,3\%$; SBS= $16,8 \pm 7,1\%$). Per tant, podem concloure que no hi ha diferències significatives entre els dos sistemes terciaris en l'eliminació dels metalls estudiats.

Una possible explicació de perquè hi ha metalls que no han disminuït gaire la concentració durant el tractament terciari pot ser pels dies que han entrat més llots amb una elevada concentració d'aquests metalls i s'han acumulat en els sistemes. Aquesta situació afectaria més al Dafniafiltre, considerant que les dàfnies son sensibles a la presència de llots.

4.3. PARÀMETRES FISICOQUÍMICS I NUTRIENTS

Per l'avaluació de cadascun dels paràmetres fisicoquímics, s'ha fet la mitjana de totes les dades obtingudes d'entrada (ENT), sortida del tanc Dafniafiltre (SDF) i sortida del sistema Bio-Solar (SBS).

Les *Taules 10 i 11* mostren els valors dels paràmetres generals per l'entrada i sortides dels sistemes.

Taula 10: Valors de pH, O₂, Conductivitat i Terbolesa en l'entrada i sortides del sistema

	ENT	SDF	SBS
pH	7,26	7,44	7,74
Conductivitat <i>μS/cm</i>	1364	1400	1336
O₂ <i>mg/L</i>	6,30	0,90	9,28
Terbolesa <i>FNU</i>	11,1	2,8	7,5

Taula 11: Mitjanes de nutrients, DQO i TSS en les sortides del sistema. (n=11; n=10 per DQO)

	Entrada	Daphniafilter	Biosolar
Amoni (mg N-NH ₄ ⁺ /L)	2,30 ± 3,33	3,50 ± 3,00	1,03 ± 1,20
Nitrat (mg N- NO ₃ ⁻ /L)	1,10 ± 1,83	0,42 ± 0,19	1,26 ± 1,15
Nitrit (mg N- NO ₂ ⁻ /L)	0,59 ± 0,87	0,26 ± 0,17	0,22 ± 0,15
Fosfat (mg P- PO ₄ ³⁻ /L)	1,54 ± 1,14	2,15 ± 1,79	1,64 ± 1,50
DQO (mg/L O ₂)	42,35 ± 7,07	38,27 ± 12,83	54,59 ± 41,22
TSS (mg/L)	21,77 ± 28,58	6,00 ± 2,16	9,45 ± 3,88

La *Figura 13* mostra el percentatge de reducció per la DQO, sòlids en suspensió i nutrients.

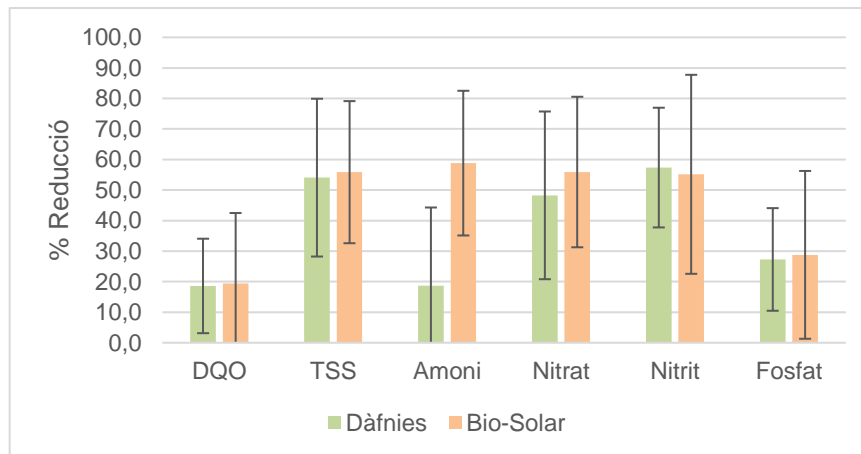


Figura 13: Percentatge reducció DQO, TSS i nutrients

L'avaluació dels paràmetres generals s'ha vist limitada per la detecció d'entrada de llots al sistema, fet que ha repercutit en les concentracions de sortida, que sortien més elevades als valors corresponents d'entrada.

La falta d'oxigen en el sistema Dafniafiltre es mostra en el fet que no s'hagi oxidat l'amoni a nitrat (procés de nitrificació).

5. CONCLUSIONS

L'estudi dels dos sistemes plantejats per l'eliminació de contaminants emergents ha demostrat que són eficaços i han permès disminuir la concentració dels PPCP i metalls.

Al tractar-se de tractaments basats en la natura, poden comportar més problemes a l'hora de gestionar el sistema ja que no és un medi tant controlat i pot dependre de l'estacionalitat i, a l'estar al final de la línia de tractament, es poden veure afectats per problemes de funcionament del tractament secundari. Sobretot s'ha vist en el cas del tanc Dafniafiltre, on les dàfnies es veuen afectades per l'entrada de llots i/o baix nivell d'oxigen dissolt.

Així doncs, tot i els inconvenients que pugui tenir en quant a manteniment d'aquests sistemes, definitivament és una solució òptima que permet disminuir l'impacte ambiental provocat pels contaminants emergents sense generar residus.

En quant als contaminants emergents analitzats, s'ha pogut veure una menor disminució de concentració dels PPCP en el sistema Dafniafiltre que en el Biosolar: Triclosan ($81,1 \pm 29,3\%$ i $87,1 \pm 17,7\%$), Àcid clofíbric ($29,1 \pm 15,9\%$ i $74,6 \pm 4,9\%$); Sulfametoxazol ($<LOD$ i $73,7 \pm 28,6\%$); Diclofenac ($37,8 \pm 28,7\%$ i $55,6 \pm 29,4\%$); Ibuprofèn ($36,4 \pm 18,3\%$ i $55,1 \pm 25,1\%$); Citalopram ($49,4 \pm 58,2\%$ i $53,9 \pm 20,7\%$); Gemfibrozil ($24 \pm 17,1\%$ i $53,2 \pm 33,8\%$); Naproxèn ($30 \pm 14,1\%$ i $51,6 \pm 22,9\%$); Carbamazepina ($<LOD$ i $43 \pm 22,2\%$); Fluoxetina ($<LOD$ i $38,1 \pm 22,1\%$) i Paroxetina ($<LOD$ i $11 \pm 8,5\%$).

Aquesta major eliminació d'aquests contaminants emergents en el sistema Biosolar, segurament es deu a que molts compostos orgànics tendeixen a fotodegradar-se i, juntament amb l'activitat d'adsorció i degradació del biofilm algal/bacterià, ha propiciat una millor eliminació d'aquestes substàncies.

Pel cas dels metalls, s'ha vist una disminució de concentració bastant equitativa en els dos sistemes naturals (Dafniafiltre i Biosolar): Coure ($63,2 \pm 14,6\%$ i $52,4 \pm 17,7\%$), Cadmi ($46 \pm 21,5\%$ i $51,4 \pm 34,4\%$), Plom ($45,9 \pm 20,3\%$ i $42,7 \pm 22,9\%$), Crom ($22,6 \pm 25,1\%$ i $34,8 \pm 18,0\%$), Zinc ($26,4 \pm 12,6\%$ i $18,2 \pm 11,4\%$), Estany ($21,9 \pm 13,5\%$ i $22,4 \pm 8,6\%$), Níquel ($11,3 \pm 8,3\%$ i $16,8 \pm 7,1\%$) i Arsènic ($10,5 \pm 10,6\%$ i $13,9 \pm 9,1\%$).

En cap cas s'ha superat els valors límits d'abocament ni dels metalls ni PPCP, i els paràmetres fisicoquímics també s'han mantingut segons la normativa.

Veient l'eficàcia d'aquests sistemes, es podrien fer altres estudis complementaris per intentar treure més rendiment a l'eliminació de contaminants emergents; com connectar en sèrie els sistemes Bio-Solar i Dafniafiltre.

En conclusió, els sistemes de tractament terciari basats en la natura poden complementar els tractaments de les estacions depuradores d'aigües residuals.

6. BIBLIOGRAFIA

Comajuan, V. C. (s. f.). Desenvolupament i validació de metodologia analítica basada en SPE-LC-ESI-MS/MS (QqQ) per a la determinació i quantificació de PPCPs en mostres d'aigua residual.

Contaminantes emergentes. (s. f.). Recuperado 29 de junio de 2024, de <https://www.miteco.gob.es/es/agua/temas/estado-y-calidad-de-las-aguas/contaminantes-emergentes.html>

Fauconnier, I., Jenniskens, A., & Perry, P. (2018). Women as change-makers in the governance of shared waters. IUCN, International Union for Conservation of Nature. <https://doi.org/10.2305/IUCN.CH.2018.22.en>

Gómez, M., Plaza, F., Garralón, G., Pérez, J., & Gómez, M. . A. (2007). A comparative study of tertiary wastewater treatment by physico-chemical-UV process and macrofiltration–ultrafiltration technologies. *Desalination*, 202(1-3), 369-376. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.076>

iAgua, redaccion. (2021, noviembre 3). ¿Qué son los contaminantes emergentes? [Text]. iAgua; iAgua. <https://www.iagua.es/respuestas/que-son-contaminantes-emergentes>

Langergraber, G., & Muellegger, E. (2005). Ecological Sanitation—A way to solve global sanitation problems? *Environment International*, 31(3), 433-444. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.08.006>

Matamoros, V., Sala, L., & Salvadó, V. (2012). Evaluation of a biologically-based filtration water reclamation plant for removing emerging contaminants: A pilot plant study. *Bioresource Technology*, 104, 243-249. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.036>

Nations, U. (s. f.). El agua: En el centro de la crisis climática | Naciones Unidas. United Nations; United Nations. Recuperado 29 de junio de 2024, de <https://www.un.org/es/climatechange/science/climate-issues/water>

- Pau, C., Serra, T., Colomer, J., Casamitjana, X., Sala, L., & Kampf, R. (2013). Filtering capacity of *Daphnia magna* on sludge particles in treated wastewater. *Water Research*, 47(1), 181-186. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.047>
- Pous, N., Barcelona, A., Sbardella, L., Hidalgo, M., Colomer, J., Serra, T., & Salvadó, V. (2021). Zooplankton-based reactors for tertiary wastewater treatment: A pilot-scale case study. *Journal of Environmental Management*, 278, 111538. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111538>
- Progress on household drinking water, sanitation and hygiene 2000–2022: Special focus on gender. (s. f.). © United Nations Children’s Fund (UNICEF) and World Health Organization (WHO), 2023. https://cdn.who.int/media/docs/default-source/wash-documents/jmp-2023_layout_v3launch_5july_low-reswhowebsite.pdf?sfvrsn=c52136f5_3&download=true
- Salvadó, V., Hidalgo, M., Pous, N., Serra, T., & Colomer, J. (2021). 5. *Daphnia*filter: A Nature-based Tertiary Treatment. En C. Bumbac, E. Clifford, J.-B. Dussaussois, A. Schaal, & D. Tompkins (Eds.), *Innovative Wastewater Treatment Technologies—The INNOQUA Project* (pp. 978-1-68083-781-0.ch5). Now Publishers. <https://doi.org/10.1561/9781680837810.ch5>
- Stefanakis, A. I., & Becker, J. A. (2020). A Review of Emerging Contaminants in Water: Classification, Sources, and Potential Risks. En I. R. Management Association (Ed.), *Waste Management* (pp. 177-202). IGI Global. <https://doi.org/10.4018/978-1-7998-1210-4.ch008>
- Tompkins, D., Bumbac, C., Clifford, E., Dussaussois, J.-B., Hannon, L., Salvadó, V., & Schellenberg, T. (2019). EU Horizon 2020 Research for A Sustainable Future: INNOQUA—A Nature-Based Sanitation Solution. *Water*, 11(12), 2461. <https://doi.org/10.3390/w11122461>