



Validation of adsorbent materials and advanced oxidation techniques to remove emerging pollutants in treated wastewater

www.lifecleanup.eu

Technical Guide

The information and views set out in this report are those of the author(s) and do not necessarily reflect the official opinion of the European Union. Neither the European Union institutions and bodies nor any person acting on their behalf may be held responsible for the use which may be made of the information contained therein.

This project is financed by the LIFE Programme 2014-2020 of the European Union for the Environment and Climate Action under the project number LIFE16 ENV/ES/000169.

PROBLEMA

El aporte de agua es esencial para el desarrollo de la vida humana, el desarrollo socioeconómico y la salud de los ecosistemas, especialmente en zonas áridas o semiáridas, donde la escasez de agua exige una gestión adecuada de los recursos hídricos.

La escasez de agua se ha convertido en uno de los principales riesgos para el desarrollo sostenible en muchas áreas del mundo. Así, en un escenario donde el estrés hídrico y el cambio climático son cada vez más acusados, la reutilización de agua se presenta como una alternativa fiable a los recursos hídricos convencionales.

Pero para garantizar una reutilización segura del agua, se requiere de un marco legal que vele por la seguridad y garantice un alto nivel de protección del medio ambiente y de la salud humana y animal. Con este objetivo, el REGLAMENTO (UE) 2020/741 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 25 de mayo de 2020 establece unos requisitos mínimos de calidad y control del agua para su reutilización como agua de riego agrícola en el contexto de una gestión integrada del agua.

Este reglamento, además de contemplar indicadores de calidad microbiológica (*E. coli*, esporas de *C. perfringens* y colifagos), considera como requisitos adicionales las sustancias de preocupación emergente (metales pesados, plaguicidas, subproductos de desinfección, productos farmacéuticos, etc.) a nivel de evaluación del riesgo para la salud humana.

Es el caso de los contaminantes emergentes (CE). La contaminación de las aguas por contaminantes emergentes plantea importantes riesgos para la salud pública y ambiental.

PROBLEM

Water supply is essential for the human livelihood, socio-economic development, and ecosystem health, especially in arid or semi-arid areas, where water scarcity requires adequate management of water resources.

Water scarcity has become one of the main risks to sustainable development in many areas of the world. Thus, in a scenario where water stress and climate change are becoming more and more pronounced, water reuse is presented as a reliable alternative to conventional water resources.

But to ensure safe water reuse, a legal framework is required to guarantee safety and a high level of protection for the environment and human and animal health. To this end, REGULATION (EU) 2020/741 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 25 May 2020 establishes minimum water quality and monitoring requirements for reuse as agricultural irrigation water in the context of integrated water management.

This regulation, in addition to microbiological quality indicators (*E. coli*, *C. perfringens* spores and coliphages), considers substances of emerging concern (heavy metals, pesticides, disinfection by-products, pharmaceuticals, etc.) as additional requirements at the level of risk assessment for human health.



Estos contaminantes provienen principalmente de la industria, del uso doméstico de diversos productos (farmacéuticos, cosmética, limpieza, etc.) y de la agricultura.

La eliminación de dichos contaminantes es problemática debido a que los métodos convencionales de depuración no consiguen eliminar estos compuestos por completo y a que los métodos avanzados de tratamiento del agua no son viables debido a sus altos costos.



Así, la baja capacidad de las tecnologías convencionales en la eliminación de CE, junto con el aumento de las políticas de restricciones legales sobre el vertido de efluentes y sobre la reutilización de aguas regeneradas, y la conciencia ambiental, plantean un reto que requiere de respuestas tecnológicas efectivas y medioambientalmente sostenibles.

SOLUCIÓN

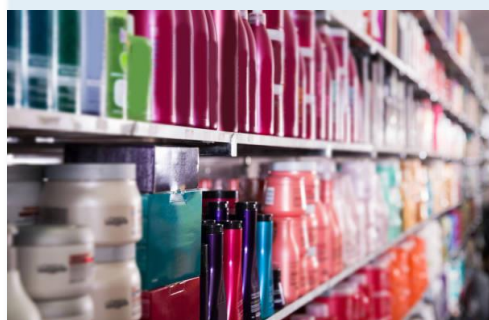
Life Clean Up ha desarrollado un sistema de eliminación de CE y microorganismos patógenos, incluidas las esporas de *C. perfringens*, que no son eliminados por los sistemas actuales de gestión de aguas.

Para ello, se ha propuesto una novedosa combinación de tecnologías, la cual consta de una primera fase de pretratamiento basada en una micro y ultrafiltración [1], que permite asegurar la calidad microbiológica

This is the case of emerging pollutants (EP). Water contamination by emerging pollutants poses significant public health and environmental risks.

These pollutants come mainly from industry, domestic use of various products (pharmaceuticals, cosmetics, cleaning, etc.) and agriculture.

The removal of these pollutants is problematic because conventional purification methods fail to remove these compounds completely and because advanced water treatment methods are not feasible due to their high costs.



Thus, the low capacity of conventional technologies in EP removal, together with increasing policies of legal restrictions on effluent discharge and on the reuse of reclaimed water, and environmental awareness, pose a challenge that requires effective and environmentally sustainable technological responses.

SOLUTION

Life Clean Up has developed a system for the removal of EP and pathogenic microorganisms, including *C. perfringens* spores, which are not removed by current water management systems.

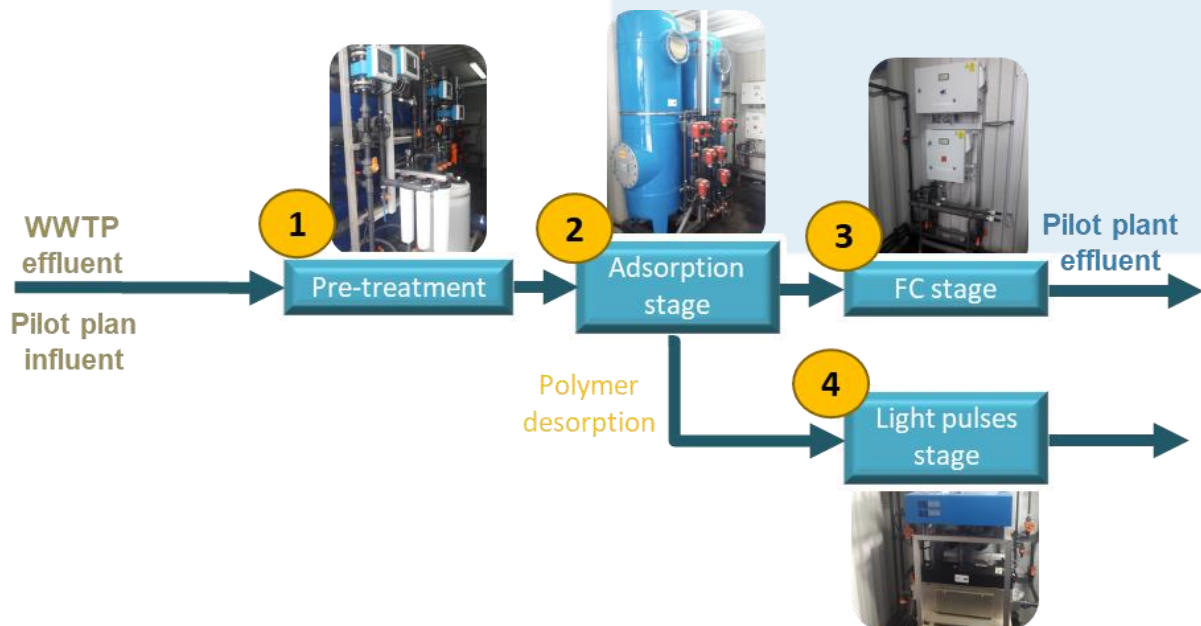
For this purpose, a novel combination of technologies has been proposed, consisting to a first pre-treatment stage based on micro and ultrafiltration [1], which ensures the microbiological quality of the water and ex -

del agua y alargar la vida útil de los polímeros de la etapa posterior, que se corresponde con un material absorbente a partir de ciclodextrinas [2] que retiene elevadas concentraciones de CE, y que puede ser reutilizado. A la salida, el agua es sometida a un proceso de oxidación avanzada (POA) mediante fotocatalisis (FC) [3] para degradar contaminantes no retenidos.

El producto de la desorción cargado en contaminantes se acumula en un tanque de rechazos para su tratamiento posterior por medio de un sistema de pulsos de luz (PL) [4] que destruye los contaminantes desorbidos.

tends the useful life of the polymers in the subsequent stage, which corresponds to an absorbent material based on cyclodextrins [2] that retains high concentrations of EC, and which can be reused. At the outlet, the water is subjected to an advanced oxidation process (AOP) by photocatalysis (FC) [3] to degrade non-retained pollutants.

The desorption product loaded with pollutants is accumulated in a reject tank for further treatment by means of a pulsed light system (PL) [4] that destroys the disorbed pollutants.



OBJETIVOS

- Validar y demostrar un sistema versátil de eliminación de CE y microorganismos patógenos.
- Validar y demostrar un prototipo semiindustrial que integre las tecnologías propuestas a escala semiindustrial en una EDAR.
- Demostrar el uso de energías renovables para la implantación del sistema a nivel industrial.
- Facilitar la replicación a escala industrial mediante estudios de viabilidad y análisis coste-beneficio.



OBJECTIVES

- To validate and demonstrate a versatile system for the elimination of EP and pathogenic micro-organisms.
- To validate and demonstrate a semi-industrial prototype that integrates the proposed technologies on a semi-industrial scale in a WWTP.
- To demonstrate the use of renewable energies for the implementation of the system on an industrial scale.
- To facilitate replication on an industrial scale through feasibility studies and cost-benefit analysis.

- Posibilitar la transferencia del sistema de depuración a otros sectores industriales.
- Desarrollar un producto comercial para su lanzamiento una vez finalizado el proyecto.

TECNOLOGÍAS

Fase de pretratamiento – Filtración

La filtración es un método físico basado en la retención y eliminación de contaminantes en función del tamaño de partícula mínimo, con elevada capacidad de desinfección. En este caso, se han empleado membranas de micro y ultrafiltración como tratamiento para mejorar la calidad de las aguas y como pretratamiento para aumentar la efectividad de los tratamientos posteriores.

Fase de adsorción – Polímeros de Ciclodextrinas

Las ciclodextrinas (CD) son oligosacáridos cíclicos formados por unidades de D-glucosa unidas por enlaces α -1,4-glucosídicos, obtenidas del procesamiento enzimático del almidón. Las CD α , β y γ , que constan de seis, siete y ocho unidades de D -glucosa, respectivamente, son las más comunes. Estos polímeros poseen una cavidad interna relativamente hidrófoba y una superficie exterior hidrófila, que permite retener contaminantes de diferente naturaleza en su interior mediante procesos de complejación. Además, su eficacia puede incrementarse al ensamblarse unas CD con otras, dando lugar a una estructura de red polimérica.

- To enable the transfer of the purification system to other industrial sectors.
- To develop a commercial product to be launched once the project is completed.

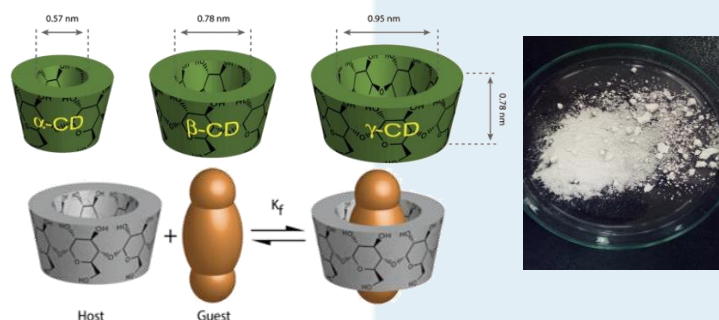
TECHNOLOGIES

Pre-treatment phase – Filtration

Filtration is a physical method based on the retention and elimination of pollutants depending on the minimum particle size, with a high disinfection capacity. In this case, micro and ultrafiltration membranes have been used as a treatment to improve water quality and as a pre-treatment to increase the effectiveness of subsequent treatments.

Adsorption phase – Cyclodextrin polymers

Cyclodextrins (CDs) are cyclic oligosaccharides consisting of D-glucose units linked by α -1,4-glucosidic bonds, obtained from the enzymatic processing of starch. The α , β and γ CDs, consisting of six, seven and eight D-glucose units, respectively, are the most common. These polymers have a relatively hydrophobic inner cavity and a hydrophilic outer surface, which allows contaminants of different nature to be retained inside by complexation processes. In addition, their efficiency can be increased by assembling CDs with each other, giving rise to a polymeric network structure.



Fase de oxidación – Fotocatálisis

La fotocatálisis es una tecnología sostenible basada en una reacción fotoquímica bajo la presencia de una fuente de luz en la superficie de un catalizador o sustrato, consistente en un material semiconductor que acelera la velocidad de reacción. Durante el proceso tienen lugar reacciones tanto de oxidación como de reducción, que suponen la generación de radicales hidroxilo, con un elevado potencial oxidante. De esta forma se puede provocar la eliminación de la mayor parte de los contaminantes presentes en el agua.

El TiO_2 es el fotocatalizador más utilizado en la degradación de contaminantes orgánicos debido a su bajo costo, estabilidad, baja toxicidad y respeto por el medio ambiente.

Fase de regeneración y destrucción de contaminantes retenidos – Pulsos de luz

La regeneración del adsorbente se lleva a cabo con una disolución de NaCl a 0,1 M, que no altera la capacidad de adsorción del polímero, permitiendo una regeneración fácil y rápida, permitiendo la recuperación casi completa de los contaminantes retenidos. De esta forma, se evita el empleo de disolventes orgánicos o gastos de energía elevados, de acuerdo con los principios de la “Química Verde”.

Los sistemas de pulsos de luz producen una luz de espectro continuo que va desde el infrarrojo al UV-C, siendo la sub-banda UV-C la más efectiva en la degradación de contaminantes emergentes.

Los equipos de PL son típicamente diseñados y construidos para la inactivación de microorganismos mediante el trabajo de forma discontinua.

Oxidation phase – Photocatalysis

Photocatalysis is a sustainable technology based on a photochemical reaction under the presence of a light source on the surface of a catalyst or substrate, consisting of a semiconductor material that accelerates the reaction rate. During the process, both oxidation and reduction reactions take place, involving the generation of hydroxyl radicals, with a high oxidising potential. In this way,

most of the pollutants in the water can be removed.

TiO_2 is the most widely used photocatalyst for

the degradation of organic pollutants due to its low cost, stability, low toxicity, and environmental friendliness.

Regeneration phase and destruction of retained contaminants – Pulsed light

Regeneration of the adsorbent is carried out with a 0.1 M NaCl solution, which does not alter the adsorption capacity of the polymer, allowing easy and fast regeneration, enabling almost complete recovery of the retained contaminants. This avoids the use of organic solvents or high energy costs, in accordance with the principles of "Green Chemistry".

Pulsed light systems produce a continuous spectrum of light ranging from infrared to UV-C, with the UV-C sub-band being the most effective in the degradation of emerging contaminants.

PL equipment is typically designed and built for the inactivation of micro-organisms by working discontinuously.



Por ello, es destacable que, en el presente proyecto, el equipo de pulsos de luz ha sido adaptado para permitir el trabajo en continuo, mediante la incorporación de una tubería especial que atraviesa su cámara de tratamiento, permitiendo el paso de los rayos UV. A día de hoy, no existe un equipo con estas características en el mercado.

For this reason, it is noteworthy that, in this project, the pulsed light equipment has been adapted to allow continuous work, by incorporating a special pipe that passes through the treatment chamber, allowing the UV rays to pass through. To date, there is no equipment with these characteristics on the market.

RESULTADOS

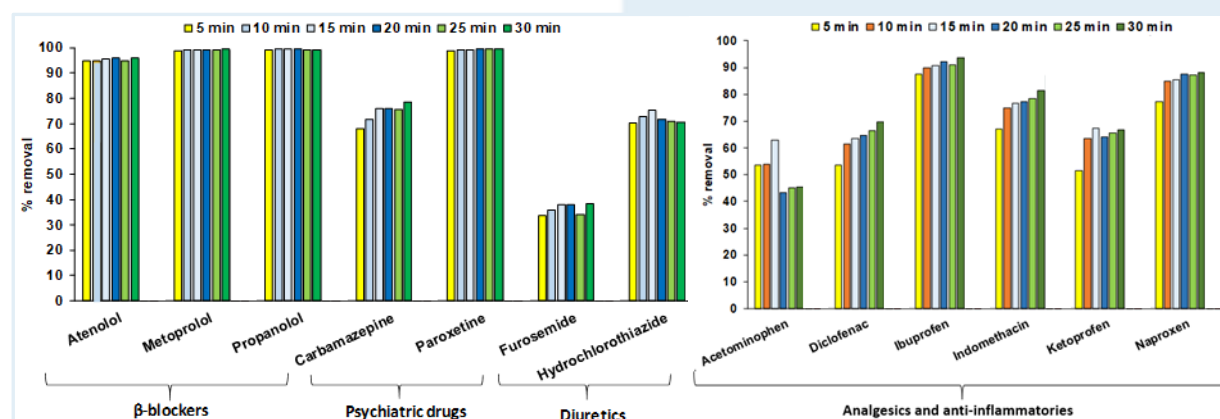
RESULTS

Etapa de CD

CDs stage

Se evaluó la capacidad de las ciclodextrinas α , β y γ , así como mezclas de las mismas, y los resultados mostraron que las β -CD eran las más eficaces a la hora de retener diferentes familias de contaminantes emergentes, con elevados rendimientos de eliminación.

The capacity of α -, β - and γ -cyclodextrins, as well as mixtures of them, was evaluated and the results showed that β -CDs were the most effective in retaining different families of emerging contaminants, with high removal efficiencies.



Por ejemplo, se obtuvieron elevados rendimientos de eliminación en tiempos de contacto de 5 minutos, con porcentajes de eliminación por encima del 95%. Es el caso de compuestos farmacéuticos de la familia de β -bloqueantes como el atenolol o el metoprolol, así como otros compuestos de diferentes familias como la paroxetina.

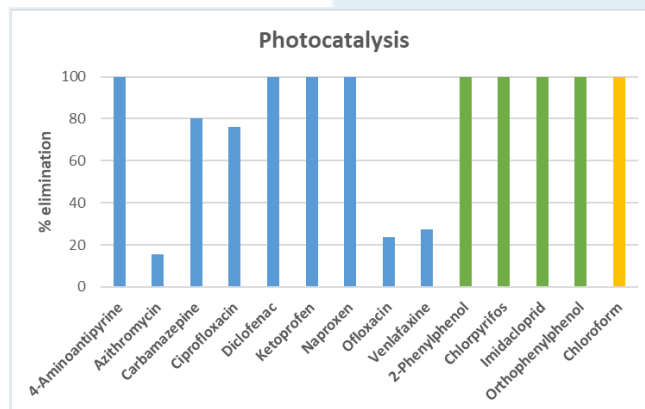
For example, high elimination yields were obtained at contact times of 5 minutes, with elimination rates above 95%. This is the case for pharmaceutical compounds from the β -blocker family such as atenolol or metoprolol, as well as other compounds from different families such as paroxetine.

En otros casos, sin embargo, eran necesarios 15 minutos de tratamiento para obtener resultados medios por encima del 60% y hasta el 90%, como en el caso de analgésicos y antiinflamatorios.

In other cases, however, 15 minutes of treatment were necessary to obtain average results above 60% and up to 90%, as in the case of analgesics and anti-inflammatory drugs.

Etapa de FC

Del mismo modo, la fotocatalisis mostró rendimientos de eliminación elevados en la mayoría de los compuestos evaluados empleando bajos tiempos de contacto (25 segundos).



Para el caso de los fitosanitarios ensayados, así como para subproductos de desinfección como el cloroformo, los rendimientos de eliminación fueron del 100%.

En el caso de los compuestos farmacéuticos, algunos compuestos fueron eliminados de forma completa, como los antiinflamatorios Diclofenaco, Ketoprofeno o Naproxeno, mientras que otros mostraron una mayor resistencia, como los antibióticos Azitromicina y Ofloxacino, o el antidepresivo Venlafaxina.

Sistema Clean Up

El prototipo ha sido instalado en la EDAR de Cabezo Beaza, ubicada en Cartagena (Murcia), y tiene capacidad para tratar en continuo un caudal de agua de 5 m³/h.

La combinación de tecnologías propuesta ha demostrado, tanto a escala de laboratorio como a escala semiindustrial, el cumplimiento de la calidad microbiológica del agua exigida en el actual Reglamento (UE) 2020/741, gracias a la etapa de pretratamiento.

FC stage

Similarly, photocatalysis showed high removal efficiencies for most of the compounds evaluated using low contact times (25 seconds).

For the tested phytosanitary products, as well as for disinfection by-products such as chloroform, removal efficiencies of 100% were obtained.

In the case of pharmaceutical compounds, some compounds were completely eliminated, such as the anti-inflammatory drugs Diclofenac, Ketoprofen or Naproxen, while others showed higher resistance, such as the antibiotics Azithromycin and Ofloxacin, or the antidepressant Venlafaxine.

Clean Up System

The prototype has been installed in the Cabezo Beaza WWTP, located in Cartagena (Murcia), and has the capacity to treat continuously a water flow rate of 5 m³/h.

The proposed combination of technologies has demonstrated, both at laboratory and semi-industrial scale, compliance with the microbiological water quality required by the current Regulation (EU) 2020/741, thanks to the pre-treatment stage.

Esta calidad, además, se ve asegurada gracias a la fase de oxidación mediante fotocatalisis.

This quality is furthermore ensured thanks to the oxidation stage by photocatalysis.

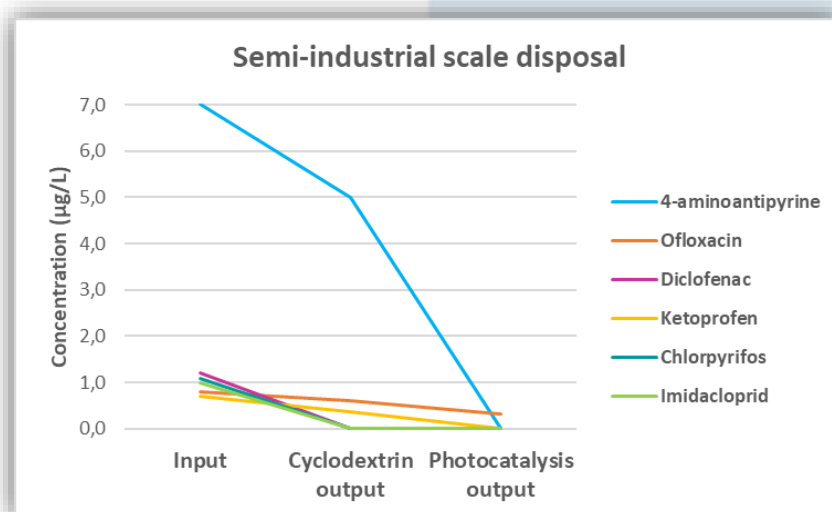
	Microbiology (cfu/100 mL)		
	Inlet	Outlet	% Elimination filtration stage
<i>E. coli</i>	21.000 (<10 – 80.000)	Not detected	100
<i>C. perfringens</i>	14.500 (<10 – 50.000)	Not detected	100
<i>C. perfringens spores</i>	10.000 (<10 – 45.000)	Not detected	100
			100

Del mismo modo, la fase de filtración permite eliminar materia orgánica y sólidos en suspensión, mejorando la efectividad de la fase de adsorción mediante ciclodextrinas, y alargando así su vida útil.

Similarly, the filtration phase allows the removal of organic matter and suspended solids, improving the effectiveness of the adsorption phase by means of cyclodextrins, thus extending its useful life.

Respecto a los contaminantes emergentes, el prototipo semiindustrial de la combinación propuesta ha demostrado una capacidad de eliminación media superior al 80%, evaluando tanto subproductos de desinfección, como compuestos fitosanitarios y farmacéuticos de diversas familias (casi 400 materias activas evaluadas).

With regard to emerging pollutants, the semi-industrial prototype of the proposed combination has demonstrated an average removal capacity of over 80%, evaluating both disinfection by-products and phytosanitary and pharmaceutical compounds from various families (almost 400 active substances evaluated).



Asimismo, el prototipo, frente a la mayoría de los tratamientos de desinfección utilizados como la cloración o la ozonización, no supone el aporte o generación de subproductos de desinfección.

Furthermore, the prototype, compared to most of the disinfection treatments used, such as chlorination or ozonisation, does not involve the contribution or generation of disinfection by-products.

En cuanto a la capacidad de regeneración del polímero, los resultados obtenidos han permitido validar un protocolo de regeneración efectivo, y la vida útil del polímero se ha demostrado que es larga, muy por encima de los 25 ciclos, lo que fomenta tanto la economía circular como su viabilidad industrial.

En cuanto a la eliminación de los contaminantes desorbidos, los pulsos de luz son capaces de eliminar hasta el 70% de mezclas de CE bajo condiciones moderadas de uso.

SUMINISTRO ENERGÉTICO DEL SISTEMA

El prototipo (7) se alimenta de energía fotovoltaica (1), pudiendo almacenar los excesos de producción en una batería (3) que es empleada cuando la producción fotovoltaica no es suficiente para abastecer al prototipo.

El consumo medio en sus horas de funcionamiento en continuo de 3,2 kWh. El consumo base del prototipo (solo sistema de bombeo de agua) es de 1,8 kWh.

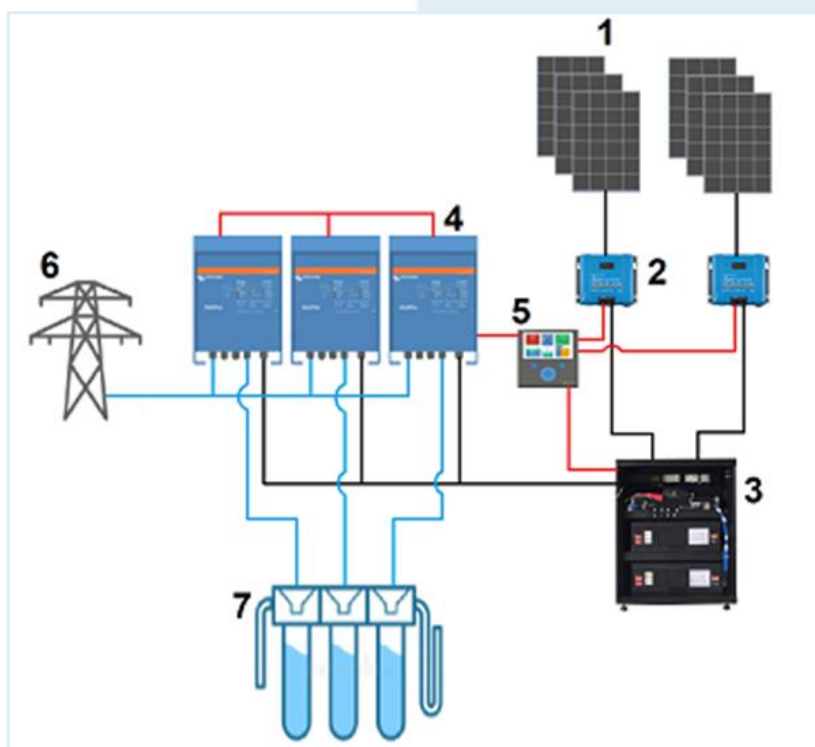
In terms of the polymer's regeneration capacity, the results obtained have enabled the validation of an effective regeneration protocol, and the polymer's useful life has been shown to be long, well above 25 cycles, which promotes both the circular economy and its industrial viability.

As for the removal of desorbed pollutants, light pulses can remove up to 70% of EC mixtures under moderate conditions of use.

SYSTEM ENERGY SUPPLY

The prototype (7) is powered by photovoltaic energy (1). Excess production can be stored in a battery (3) which is used when the photovoltaic production is not sufficient to supply the prototype.

The average consumption in its continuous operating hours of 3.2 kWh. The base consumption of the prototype (water pumping system only) is 1.8 kWh.



BENEFICIOS MEDIOAMBIENTALES

Los principales beneficios ambientales conseguidos son:

- Asegura la calidad microbiológica de las aguas residuales depuradas.
- Elimina contaminantes de preocupación emergente en porcentajes medios superiores al 80%.
- No utiliza reactivos ni supone la incorporación o generación de subproductos de desinfección.
- Mejora notablemente la calidad del agua residual depurada, garantizando con ello una segura reutilización del agua.
- Sistema compacto y versátil, lo que facilita su transferencia a otros sectores industriales (hospitales, industrias químicas tipo farmacéuticas, fitosanitarios, textiles, etc.).
- Sistema totalmente automatizado alimentado por energía renovable.

ENVIRONMENTAL BENEFITS

The main environmental benefits achieved are:

- It ensures the microbiological quality of treated wastewater.
- It eliminates pollutants of emerging concern in average percentages of over 80%.
- It does not use reagents and does not involve the incorporation or generation of disinfection by-products.
- Significantly improves the quality of treated wastewater, thus ensuring safe water reuse.
- Compact and versatile system, which facilitates its transfer to other industrial sectors (hospitals, chemical industries such as pharmaceuticals, phytosanitary products, textiles, etc.).
- Fully automated system powered by renewable energy





Datos del proyecto/ Facts about project

- **Presupuesto:** 1.492.512 €
- **Cofinanciación:** 895.506 €
- **Duración:** 01/10/2017 a 30/06/2022
- **Budget:** 1,492,512 €
- **Co-financing:** 895,506 €
- **Duration:** 01/10/2017 to 30/06/2022

Socios/ Beneficiaries



UCAM
UNIVERSIDAD
CATÓLICA DE MURCIA



**Centro Tecnológico
Nacional de la Conserva
y Alimentación**



HiDROGEA



**UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DI BARI
ALDO MORO**



**Consiglio Nazionale
delle Ricerche**

HIDROTEC
TRATAMIENTO DE AGUAS



REGENERA
energía&medioambiente

This project is financed by the LIFE Programme 2014-2020 of the European Union for the Environment and Climate Action under the project number LIFE16 ENV/ES/000169.