

Memoria 2020



Cátedra Reciplasa
de Gestión de Residuos Urbanos

RECIPLASA[®]

Cátedra Reciclaje de Gestión de Residuos Urbanos
Instituto Universitario de Plaguicidas y Aguas (IUPA)
Universitat Jaume I
Av. de Vicent Sos Baynat s/n
12071 · Castelló de la Plana, Castelló, Espanya

Dirección:
Félix Hernández Hernández
Catedrático de Química Analítica
felix.hernandez@uji.es

catedrareciplasa@uji.es
<http://catedrareciplasa.uji.es>

MEMORIA DE ACTIVIDADES

CÁTEDRA RECIPLASA DE GESTIÓN DE RESIDUOS URBANOS

2020

INDICE

1. Actividades realizadas en 2020 en el marco de la Cátedra Reciplasa de Gestión de Residuos.....	5
2. Presupuesto ejecutado en 2020 en el marco de la Cátedra Reciplasa de Gestión de Residuos.....	17
3. Trabajo de investigación realizado por el grupo de Ingeniería de Residuos – INGRES. “El CSR producido a partir de rechazos de la planta de tratamiento mecánico-biológica de Onda. Diseño de combustibles sólidos recuperados a partir de residuos sólidos urbanos y biomasa”.....	21
A. Resumen	23
B. Introducción.....	23
C. Objetivos	25
D. Ámbito del estudio.....	25
E. Metodología.....	26
F. Resultados y discusión	28
F.1. Elección de los materiales susceptibles de ser transformados en CSR.....	28
F.2. Definición de los estándares de calidad del CSR	28
F.3. Producción del CSR y determinación de sus propiedades	30
F.4. Diseño de CSR	31
H. Conclusiones.....	34
I. Referencias.....	35
J. Alineamiento con los ODS.....	37
4. Trabajo de investigación realizado por el Instituto Universitario de Plaguicidas y Aguas. “Investigación de contaminantes orgánicos en aguas del entorno de la planta de tratamiento de residuos sólidos urbanos del término municipal de Onda (2020)”.....	39
A. Introducción.....	41
B. Compuestos	42
C. Muestras.....	42

D.	Metodología analítica.....	43
D.1.	Metodología analítica para la determinación fármacos y plaguicidas mediante inyección directa.....	44
D.2.	Metodología analítica para la determinación de plaguicidas incluidos en la Lista de Observación	49
E.	Confirmación de la identidad de los positivos	51
F.	Control de calidad de los análisis	51
G.	Análisis de muestras.....	52
G.1.	Determinación de fármacos mediante UHPLC-MS/MS (ID).....	52
G.2.	Determinación de plaguicidas mediante UHPLC-MS/MS (ID).....	56
G.3.	Determinación de plaguicidas mediante SPE-UHPLC-MS/MS	60
H.	Conclusiones preliminares.....	62
I.	Referencias.....	63
5.	Menciones a la Cátedra en Prensa Escrita 2020.....	65



1. Actividades realizadas en 2020 en el marco de la Cátedra Reciplasa de Gestión de Residuos

1. Actividades realizadas en 2020.

I) Acto de presentación de la memoria anual de 2019 y de la propuesta de actividades para 2020. Firma del convenio de Renovación de la Cátedra para las anualidades 2019-2022. Asistieron al acto, entre otros, la rectora de la UJI, Doña Eva Alcón, el Vicerrector de Planificación, Coordinación y Comunicación, Don Modesto Fabra, y el Vicerrector de Investigación y Transferencia, Don Jesús Lancis, además de los catedráticos Prof. Félix Hernández y Prof. Antonio Gallardo, y representantes de la Cátedra Reciplasa, D. Ignasi Garcia, presidente de Reciplasa, D. Salvador Aguilera, miembro del consejo de administración de Reciplasa, y D. Fernando Albarrán, director técnico de Reciplasa. La firma tuvo lugar en el Rectorado de la UJI. Se presentaron las actividades realizadas en 2019 y la propuesta de actividades para 2020. Edificio Rectorado de la Universitat Jaume I **21 de Diciembre de 2019.**



- Firma Renovación de la Cátedra 2019 -

II) Colaboración con la Comunidad de Centros para la Sostenibilidad de Castelló en la formación ambiental del profesorado. La Cátedra Reciplasa de Gestión de Residuos Sólidos Urbanos ha colaborado en la anualidad 2020 con la Comunidad de Centros para la Sostenibilidad de Castelló en la realización de diversos talleres formativos para el profesorado de educación no universitaria a lo largo del primer trimestre del 2020.



- Reunión de la Comunidad de Centros para la Sostenibilidad de Castelló -

Estos talleres tuvieron como objetivo proporcionar al personal docente materiales, habilidades y recursos para aplicar en las aulas de sus centros y transmitir a sus estudiantes la necesidad de proteger el planeta de las numerosas agresiones medioambientales que sufre como consecuencias de las actividades humanas. En esta edición, los talleres han centrado sus esfuerzos en profundizar en el conocimiento de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), más conocidos como Agenda 2030, y en el consumo responsable; teniendo como ponentes invitados a Vicent Vicent Parallés, M^a Jesús Vilches i Clara Segarra.





- Talleres impartidos en el marco de la colaboración con la Cátedra Reciplasa –

III) Entrega de premios al mejor trabajo final de grado (TFG) y mejor trabajo final de máster (TFM), Cátedra Reciplasa: Convocatoria 2019.. La resolución de los premios, dotados con 600€ para el ganador del TFM y 400€ para el TFG, se hizo pública a finales de 2019 posponiendo la entrega del premio al mes de febrero de 2020. El mejor TFM fue para el trabajo “Diseño del proceso de gasificación para los combustibles sólidos recuperados procedentes de una planta de tratamiento mecánico”, realizado por Ionut Cristian Ilie, elaborado en el Máster Universitario en Eficiencia Energética y Sostenibilidad. El premio a mejor TFG quedó desierto por incumplimiento de las bases de los solicitantes en algunos casos o porque la temática de los trabajos presentados no se ajustaba al ámbito de actuación de la Cátedra. Asistieron al acto de entrega del premio el vicerrector de Investigación y Transferencia, Jesús Lancis; el presidente de Reciplasa, Ignasi Garcia Felip; el director de la Cátedra, Félix Hernández; el director técnico de Reciplasa, Fernando Albarrán, y el coordinador del grupo de investigación INGRES y tutor del alumno ganador, Antonio Gallardo.



- Félix Hernández (izq.), Ignasi Garcia (centro), y Jesús Lancis (derecha) –



- Ionut Cristian Ilie recibe el premio por su trabajo de fin de máster –

III) Colaboración con el proyecto RECREACAS en la divulgación de la reducción, reutilización y reciclaje de materiales de un solo uso en los colegios de la provincia de Castellón. Dicha colaboración estaba planificada para ser realizada mediante talleres y/o actividades con estudiantes de centros de educación infantil, primaria y secundaria, así como mediante la formación específica del profesorado. La especial circunstancia sanitaria de 2020, con todas las restricciones asociadas a la pandemia de COVID-19, ha impedido realizar esta actividad, quedando pospuesta para posteriores anualidades.

IV) Premios Cátedra Reciplasa, Concurso “Què fem amb el fem?”. De nuevo, en esta tercera edición del concurso, se contó con la colaboración del Seminario Ambiental de Castelló. Aunque esta edición estuvo marcada por la pandemia de COVID-19, con las consiguientes restricciones en los centros educativos y la docencia en línea, se presentaron un total de 13 trabajos de centros de la provincia de Castellón en las etapas de Infantil, Primaria, Secundaria, y Educación especial.

En la etapa de infantil, se premió al proyecto “Reciclem i Juguem en temps de confinament” del Colegio Lope Castelló. En la etapa de primaria, al proyecto “Guardians i Guardianes del Planeta” del CEIP Lope de Vega de Nules. El proyecto premiado en la

etapa de educación secundaria fue “INVERCD” del Colegio Villa Fátima de Burriana. Finalmente, en la etapa de educación especial, se premió al proyecto “Patio Reciclado” del Centro de Educación Especial ‘Peñeta Roja’ de Castellón. Asimismo, se otorgó una mención especial a un proyecto colaborativo entre diversos centros educativos a nivel europeo, “Ecobricks: the best way to reuse light plastics and build houses” del IES Politécnico de Castellón.



- Ignasi Garcia (izq.), Félix Hernández (Centro), Jesús Lancis (derecha) –

Además de los respectivos trabajos, los participantes elaboraron un póster que se expuso durante el acto de entrega de premios, que tuvo lugar en la Universidad Jaime I el **12 de Noviembre de 2020** y corrió a cargo del director de la Cátedra, Profesor Félix Hernández, el presidente de Reciplasa, Ignasi García, y el vicerrector de investigación y transferencia de la UJI, Jesús Lancis. Se contó, además, con la presencia de la Sra. Alcaldesa de Burriana, Maria Josep Safont, y del Director Técnico de Reciplasa, Sr Fernando Albarrán.



- Entrega de Premios Qué fem amb el fem? -

En esta edición, no se pudo contar con la presencia de los estudiantes premiados por razones de seguridad, con lo que al acto de entrega de premios solo se invitó a los profesores responsables del trabajo realizado, así como a los directivos de los centros premiados. Se hizo entrega de los certificados correspondientes, tanto para el centro como para profesor responsable y para cada uno de los estudiantes que participó en el trabajo. Así mismo, se entregaron bolsas conteniendo los premios a los estudiantes, con material didáctico, regalos y material de “merchandising” donado por ECOEMBES, así como material protocolario para los profesores responsables de los trabajos premiados, para que ellos mismos lo pudieran repartir en cada uno de sus centros.

V) 5ª Conferencia del ciclo: “Gestión sostenible de los residuos urbanos. El valor de la basura”. “Uso y reciclado de plásticos”. Prevista para ser realizada con un formato de foro de discusión, la 5ª conferencia del ciclo pretendía presentar distintos puntos de vista acerca del uso y reciclaje de los plásticos, en especial, aquellos de un solo uso. Desde el productor de plásticos hasta el punto de gestión de residuos, pasando por el punto de vista del consumidor, así como de investigadores en nuevos materiales. Se pretendía aportar distintas visiones que enriquecieran el debate acerca de cómo poner una solución a un problema cada vez más acuciante, como es el uso excesivo de plásticos y su impacto negativo sobre el medio ambiente. Desafortunadamente, a pesar de que la organización y el programa de la jornada estaban cerrados, la pandemia de COVID-19 obligó a posponer esta actividad para próximas anualidades. La reducción de aforos, así como las limitaciones de movimiento, impidieron realizar esta jornada en el formato previsto.

VI) Concurso al mejor trabajo final de grado (TFG) y mejor trabajo final de máster (TFM), Cátedra Reciplasa: Convocatoria 2020. Los premios están dotados con 600€ para el ganador del TFM y 400€ para el TFG. La convocatoria se enmarca en esta edición 2020 dentro de la convocatoria conjunta de la Escuela Superior de Tecnología y Ciencias Experimentales (ESTCE) de la UJI de premios a mejor TFG y TFM otorgados por diferentes cátedras, aulas universitarias y convenios. Debido a la paralización de la actividad docente en el curso 2019/2020 por la COVID-19, y que afectó en gran medida a la realización de trabajos de investigación para TFG y TFM, se ampliaron los plazos para la presentación de este tipo de trabajos hasta finales del mes de octubre. En la ESTCE se estimó oportuno retrasar la convocatoria este curso hasta el mes de

noviembre, de forma extraordinaria. Se presentaron un total de 22 trabajos (14 correspondientes a TFG y 8 correspondientes a TFM) en áreas de investigación relacionadas con la Cátedra Reciplasa. La comisión de valoración ha estado constituida por el Dr. Félix Hernández, director de la Cátedra, el Dr. Antonio Gallardo, coordinador del grupo Ingeniería de Residuos (INGRES), y el Sr. Fernando Albarrán, director técnico de Reciplasa. En el momento de redacción de la presente memoria, el proceso de resolución de los premiados sigue abierto, previendo la resolución del mismo en los últimos días del 2020. La fecha prevista para la ceremonia de entrega de los premios es **Enero-Febrero de 2021**.

VII) Participación en el II Ecoforum en Castellón. Organizado por el periódico Mediterráneo con la colaboración del Ayuntamiento de Castelló de la Plana, la Diputación provincial y la Conselleria de Agricultura, Desarrollo Rural, Emergencia Climática y Transición Ecológica de la Generalitat Valenciana los días **17 y 18 de Noviembre de 2020** en el Auditorio y Palacio de Congresos de Castelló. Se presentaron varias ponencias, sobre temas relacionados con la Economía circular, así como con empresas del entorno industrial de Castellón. Inaugurado por Ximo Puig, president de la Generalitat Valenciana, y Amparo Marco, alcaldesa de Castelló, el foro contó con Luis Basiero (director general del área de saneamiento y depuración de Facsa), Adela Torres (gerente de medio ambiente de Mercadona), Enrique Mesa (CEO de IM2 Energía Solar, Pamesa), Sandra Machirán (responsable de Renovables Comunitat Valenciana de Iberdrola), José Antonio Biosa (director de operaciones de planta de UBE), Pablo Matas (director de optimización y estrategia de BP), y Joan Piquer (director general de calidad y educación ambiental de la Conselleria de Agricultura). En su segunda jornada, la Consellera de Agricultura, Desarrollo Rural, Emergencia Climática y Transición Ecológica, Mireia Mollà, dio la bienvenida a los asistentes, dando paso a las ponencias de Jorge Fabregat (responsable de calidad y medio ambiente de Porcelanosa), Francisco Vea (director de innovación de Simetría), Jaime Ezquerro (responsable del departamento de estudios e I+D+i en FCC Medio ambiente), Jorge Tejedo (director regional de Medio Ambiente en Ferrovial Servicios), J. Manuel Ribes (asesor de nuevas aplicaciones de Espadán Corks y gerente de Suberlev), así como el director de la Cátedra Reciplasa, Félix Hernández. El foro fue clausurado por Ignasi Garcia, diputado de Sostenibilidad de la Diputación de Castellón, y presidente de Reciplasa.



- Prof. Félix Hernández durante el II Ecoforum -

El director de la cátedra, Prof. Félix Hernández, impartió una ponencia en la que destacó las actividades llevadas a cabo por la cátedra para acercar a la sociedad hacia una economía circular más respetuosa con los recursos disponibles. Hizo un repaso histórico de las actividades llevadas a cabo por la Cátedra desde su creación, y destacó la labor divulgativa que realiza la misma, los premios otorgados, las colaboraciones y la presencia en diversos foros de ámbito local y nacional. Incidió también en el papel crucial que juega la colaboración público-privada y entre instituciones en aspectos relativos a la gestión de residuos y protección del medio ambiente.

VIII) Jornada ‘Los residuos como fuente de energía’. Organizada de forma conjunta entre la Cátedra BP de Medio Ambiente Industrial y la Cátedra Reciplasa de la UJI, la jornada se llevó a cabo en formato virtual. Contó con un amplio número de asistentes, del orden de 120, lo que denota el interés del tema tratado. Participaron como ponentes Antonio Gallardo, Catedrático del Departamento de Ingeniería Mecánica y Construcción de la UJI; Francisco J. Colomer, Profesor titular del Departamento de Ingeniería Mecánica y Construcción de la UJI; Mónica Robert, Jefa del equipo de Desarrollo de Negocio de BP Oil Refinería de Castellón; y Fernando Albarrán, Director técnico de Reciplasa.



JORNADA

11 DE DICIEMBRE

LOS RESIDUOS COMO FUENTE DE ENERGÍA

CLAVES Y EJEMPLOS DE LA VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE RESIDUOS

ONLINE 9:30H



Los residuos urbanos y su valorización
Fernando Albarrán, Director Técnico de Reciplasa
Combustibles sólidos recuperados, una forma de valorización de los RSU
Antonio Gallardo, Catedrático en la Universitat Jaume I
Valorización energética de residuos mediante biometanización
Francisco J. Colomer, Profesor titular en la Universitat Jaume I
Ecocombustibles: potencial del residuo como materia prima para la movilidad
Mónica Robert, Jefa del Equipo de Desarrollo de Negocio de BP Refinería de Castellón

- Ponentes participantes en la Jornada -



Cátedra Reciplasa
de Gestión de Residuos Urbanos



2. Presupuesto ejecutado en 2020 en el marco de la Cátedra Reciplasa de Gestión de Residuos

2. Presupuesto ejecutado en 2020

El presupuesto ejecutado en 2020 a fecha 20 de Diciembre de 2020 es el siguiente:

Concepto	Total	Total (con IVA)	Disponible (UJI)*
Convenio creación de la Cátedra	10,800.00 €	10,800.00 €	9,720.00 €
Contrato investigación IUPA	15,000 €	18,150 €	13,500 €
Contrato investigación INGRES	5,000 €	6,050 €	4,500 €
TOTAL 2020 (IVA INCLUIDO)		35,000 €	27,720.00 €

Convenio Cátedra Reciplasa 2020		Entradas
Remanente ejercicio 2019		569.38 €
Convenio 2020		9720.00 €
Total disponible, ejercicio 2020		10,289 €

Concepto	Gasto	Saldo
Dirección Cátedra	1000 €	9289.38 €
Personal de apoyo (Alberto Celma)	2229.69 €	7,059.69 €
Colaboración Comunidad Centros Sostenibilidad	450 €	6,609.69
Premios TFG TFM	1000 €	5,609.69 €
Premios Que fem amb el fem	768.2 €	4,841.49 €
Gastos protocolarios	490 €	4,351.49 €
Otros, varios	451 €	3,900.49 €
Total ejecutado	6388.89 €	
Remanente del ejercicio 2020		3,900.49 €

* Se aplica retención UJI del 10%

Tal y como se ha podido observar en el apartado 1 de esta memoria de actividades, a lo largo de la anualidad 2020 diversas actividades fueron pospuestas y/o anuladas. Por consiguiente, los gastos asociados a dichas actividades no se llevaron a cabo, hecho que incrementó el remanente económico de 2020 para próximas anualidades.



Cátedra Reciplasa
de Gestión de Residuos Urbanos

The logo for Reciplasa features the word 'RECIPLASA' in a bold, blue, sans-serif font, with a registered trademark symbol (®) to the upper right of the 'A'.

RECIPLASA[®]

**3. Trabajo de investigación realizado por el grupo
de Ingeniería de Residuos – INGRES.
“El CSR producido a partir de rechazos de la planta
de tratamiento mecánico-biológica de Onda. Diseño
de combustibles sólidos recuperados a partir de
residuos sólidos urbanos y biomasa”**

3. Trabajo de investigación realizado por el grupo de Ingeniería de Residuos – INGRES. “El CSR producido a partir de rechazos de la planta de tratamiento mecánico-biológica de Onda. Diseño de combustibles sólidos recuperados a partir de residuos sólidos urbanos y biomasa”.

A. Resumen

Los combustibles sólidos recuperados (CSR) son una alternativa viable a los combustibles fósiles convencionales y puede reemplazarlos parcialmente en industrias productoras de calor y electricidad. Además, al tener un porcentaje de biomasa, tienen la importante ventaja de que parte de las emisiones de CO₂ se consideran neutras. En los últimos años, el mercado de emisiones ha elevado enormemente el pago por derechos de emisión de CO₂, por lo que estos combustibles se han vuelto muy interesantes.

El objetivo de este trabajo de investigación es el diseño de diferentes CSR procedentes de la mezcla de rechazos de plantas de tratamiento mecánico biológico (PTMB) de residuos sólidos urbanos (RSU) y de residuos de biomasa, en el que se maximice su valor económico considerando su poder calorífico y las emisiones computadas de CO₂. Para ello, se han obtenido diferentes CSR procedentes de varios rechazos de PTMB y de biomasa. Se han determinado sus propiedades como combustibles según la norma UNE-EN 15359 (2012). Finalmente, se han diseñado varios CSR a partir de diferentes mezclas de residuos y se han determinado aquellos que tienen un mayor valor económico en el mercado.

B. Introducción

Los combustibles sólidos recuperados (CSR) son aquellos que proceden de residuos no peligrosos y que cumplen con los requisitos de clasificación y las especificaciones establecidas en la norma UNE-EN 15359 (2012). Por otro lado, aquellos combustibles que no cumplan con estándares fijados por dicha norma serán considerados como combustibles derivados de residuos (CDR) y no como CSR.

Los CSR están compuestos principalmente por papel/cartón y plásticos, siendo estos materiales los responsables de sus elevados poderes caloríficos (Nasrullah et al., 2017). Además, los residuos no peligrosos a partir de los cuales se producen pueden provenir de múltiples fuentes como: residuos sólidos urbanos (RSU), rechazos del tratamiento de RSU, residuos comerciales, residuos industriales, residuos voluminosos o residuos de construcción y demolición (UNE-EN 15359, 2012; Garcés et al., 2016). Para la

fabricación de CSR en primer lugar, debe eliminarse el material no combustible y el no deseado (por ejemplo, el PVC). Posteriormente se tritura, seca y, en algunos casos, se peletiza (Pressley et al., 2014; Nasrullah et al., 2015).

A nivel europeo, las plantas de tratamiento mecánico-biológico (TMB) son una opción cada vez más utilizada para la producción de CSR (Rada y Andreottola, 2012; Ragazzi y Rada, 2012), puesto que los rechazos de estas instalaciones tienen un elevado poder calorífico y pueden ser transformados en un CSR tras su procesado (Rotter et al., 2011)(Figura 3.1).



Figura 3.1: CSR producido a partir del rechazo de una planta de TMB

Por otra parte, los CSR son una alternativa viable a los combustibles fósiles convencionales, los cuales pueden ser reemplazados parcialmente en industrias productoras de calor y electricidad (Nasrullah et al., 2017). En este sentido, los CSR son usados principalmente en plantas de producción de energía y hornos de cemento (co-combustión), así como en plantas incineradoras (mono-combustión) (Rotter et al., 2011; Flamme y Geiping, 2012; Lacovidou et al., 2018).

El uso de CSR en plantas de producción de energía tiene dos ventajas principales desde el punto de vista medioambiental. Por un lado, reduce las emisiones netas de CO₂ debido a que poseen parte de carbono de origen biogénico y cuyas emisiones se consideran neutras (Séverin et al., 2010; Nasrullah, 2015). Por otro lado, reduce las emisiones de otros tipos de contaminantes por su bajo contenido en nitrógeno y azufre (Sami et al., 2001; Velis et al., 2010; Gallardo et al., 2014). Además, el coste de abastecimiento de estos combustibles es menor al de otros combustibles fósiles, por lo que son más asequibles (Sami et al., 2001; Lacovidou et al., 2018). Sin embargo,

también tiene algunos inconvenientes como: la mayor producción de cenizas y escorias en las calderas (Frandsen, 2005) y su mayor contenido en cloro, que puede afectar a las cenizas volantes y por lo tanto, al uso de las mismas para la producción de cemento (Brás et al., 2017). Asimismo, este elevado contenido en cloro también es responsable de los mayores costes operativos y de mantenimiento requeridos para mitigar los efectos de la corrosión en los equipos producidos por dicho elemento (Lacovidou et al., 2018).

C. Objetivos

El objetivo de este trabajo de investigación es el diseño de diferentes CSR combinando residuos de biomasa con la mezcla de rechazos de plantas de tratamiento mecánico biológico (PTMB) de RSU, de forma que se pueda mejorar su calidad como combustible y por consiguiente, se maximice el valor económico. Para ello, se han obtenido diferentes tipos de biomasa y distintos tipos de rechazos, se han determinado sus propiedades como combustibles según la norma UNE-EN 15359 (2012) y, finalmente, se han diseñado varios CSR a partir de diferentes mezclas de residuos, determinando aquellos que pueden tener un mayor valor económico en el mercado.

D. Ámbito del estudio

El estudio de investigación se enmarca en el convenio de colaboración entre la empresa RECIPLASA, el grupo de investigación INGRES y la Cátedra RECIPLASA, los dos últimos pertenecientes a la Universitat Jaume I de Castellón.

Se ha trabajado con los residuos gestionados en planta de TMB de Onda, en las que se generan 4 corrientes de rechazo procedentes de diferentes etapas del tratamiento de los RSU:

- Rechazo grueso: generado en la fase de recuperación de materiales, con un diámetro de partícula superior a 80 mm.
- Rechazo de afino primario: generado en el trómel intermedio de pre-afino del material pre-bioestabilizado, con un tamaño de partícula entre 80 y 30 mm.
- Rechazo de afino secundario: generado en el trómel de afino del bioestabilizado, con un tamaño de partícula entre 30 y 14 mm.
- Rechazo de mesa densimétrica: generado en la mesa densimétrica de afino del bioestabilizado, compuesta principalmente por materiales inertes (vidrio, cerámicos y piedras) de pequeño tamaño.

De todos ellos, las tres primeras son las que tienen un mayor potencial para su transformación en un CSR y, por tanto, son los rechazos que conforman el ámbito de estudio.

E. Metodología

La metodología que se ha seguido para la realización del trabajo ha sido la siguiente:

A.- Elección de los materiales susceptibles de ser transformados en CSR: se ha elegido un conjunto de rechazos y el bioestabilizado de una planta de TMB. La planta colaboradora ha sido RECIPLASA, ubicada en Onda, Castellón, y próximas al laboratorio donde se ha realizado la parte experimental. A ella llega la fracción resto (residuos mezclados) de los núcleos urbanos que forman el Consorcio de Residuos Zona 2 de la provincia de Castellón. Está compuesta por una primera etapa de separación mecánica semiautomática y una segunda etapa de compostaje mediante túneles. En la primera etapa se separan los materiales reciclables (biorresiduos y envases) y se genera un rechazo grueso (RG) formado por aquellos materiales no reciclables y otros que se escapan al proceso mecánico-manual de recuperación, con un diámetro de partícula superior a 80 mm. En la etapa de compostaje se produce la fermentación aerobia de la fracción de biorresiduo, generando por una parte, un bioestabilizado (compost de baja calidad), que es limpiado (afino) para su posterior venta y, por otra parte, dos corrientes de rechazos: afino primario (RAP), generado en el trómel intermedio de afino del material pre-estabilizado y ubicado a la salida de los túneles (tamaño de partícula de entre 30 y 80 mm) y el afino secundario (RAS), generado en la mesa densimétrica de limpieza del bioestabilizado (tamaño de partícula entre 14 y 30 mm). En cuanto a la biomasa utilizada, se ha obtenido de talleres de madera de la zona y de marcas comerciales.

B.- Definición de los estándares de calidad del CSR: se ha utilizado la norma UNE-EN 15359 (2012): "Combustibles sólidos recuperados: especificaciones y clases" para definir los parámetros de calidad que darán al CSR un valor en el mercado.

C.- Producción del CSR y determinación de sus propiedades: los rechazos y el bioestabilizado se han procesado en el laboratorio y se han transformado en CSR. Se decidió trabajar con las tres corrientes de rechazo y con el bioestabilizado, puesto que tiene difícil mercado. Por otro lado, como los rechazos tienen diferentes propiedades en los períodos primavera-verano y otoño-invierno, se han tomado muestras en ambos. La biomasa con la que se ha trabajado no ha sido necesario procesarla. Las propiedades se han determinado según los procedimientos establecidos en las normas UNE EN sobre CSR. Los parámetros analizados han sido: el poder calorífico inferior (PCI), cloro, mercurio, azufre, cenizas y humedad. Se realizó una primera caracterización en la que cada muestra se dividió en fracción combustible y no combustible. La fracción combustible se secó, trituró y homogeneizó. En el caso del bioestabilizado solo se tomó una muestra, pues sus propiedades no varían a lo largo del tiempo. También se secó, trituró y homogeneizó. La biomasa se recibió en pellet, por lo que solo hubo que triturar y secar.

Para la determinación de los parámetros de calidad se siguió el conjunto de normas UNE-EN sobre caracterización y determinación de las propiedades de los CSR. Para cada determinación se hicieron tres réplicas y se determinó la media y desviación estándar. En el caso de la humedad se tomó el valor absoluto de la muestra (toda la muestra fue secada).

D.- Diseño de los CSR: se han definido unos criterios para obtener diferentes mezclas de rechazos/bioestabilizado y de biomasa, a partir de cuales se pueda producir un CSR con una mejor calidad y con ello un mayor valor económico en el mercado.

F. Resultados y discusión

F.1. Elección de los materiales susceptibles de ser transformados en CSR

Respecto a la biomasa, se decidió utilizar pellets comerciales de diferentes marcas y biomasa procedente de varias industrias de la madera. La codificación de los materiales aparece en la **tabla 3.1**.

Tabla 3.1. Descripción de rechazos y biomasa

Código	Descripción
RG-P1	Rechazo Grueso recogido en el Periodo primavera verano
RG-P2	Rechazo Grueso recogido en el Periodo otoño invierno
RAP-P1	Rechazo del Afino Primario recogida en el Periodo primavera verano
RAP-P2	Rechazo del Afino Primario recogida en el Periodo otoño invierno
RAS-P1	Rechazo del Afino Secundario recogida en el Periodo primavera verano
RAS-P2	Rechazo del Afino Secundario recogida en el Periodo otoño invierno
BIOES	Bioestabilizado
BIO-1	Pellet comercial de madera de pino
BIO-2	Pellet comercial de madera
BIO-3	Pellet comercial de madera
BIO-4	Viruta de carpintería, compuesta de pino y madera en general
BIO-5	Viruta de aserradero, compuesta de pino

F.2. Definición de los estándares de calidad del CSR

A la hora del diseño de los CSR es necesario fijar unos criterios de calidad, que será un factor clave para su demanda, utilización y comercialización. En la industria de la producción de energía, para que un CSR sea aceptado como sustituto de los combustibles fósiles es fundamental lograr la calidad requerida o exigida (Glorious, 2014). En general, esta se define en términos de homogeneidad (composición), eficiencia energética (valor calorífico) y parámetros técnicos y ambientales (concentración de cloro y mercurio), además, la concentración de metales pesados debe de mantenerse lo más bajo posible (Nasrullah et al., 2017).

En la Unión Europea existe un paquete de normas desarrolladas por el Comité Europeo de Estandarización, en concreto por el Comité Técnico CEN/TC 343 - Solid Recovered Fuels, que regulan la calidad de los CSR. En ellas, se define el CSR como aquellos combustibles producidos a partir de residuos no peligrosos (como los rechazos), tras su adecuado tratamiento, y que cumplen los requisitos de clasificación y especificaciones establecidas en la norma UNE-EN 15359 (2012): “Combustibles sólidos recuperados: especificaciones y clases”. Esta norma propone un sistema de clasificación de la calidad de los CSR basado en los valores límite de tres parámetros: el PCI, como parámetro económico; el contenido en cloro, como parámetro técnico, y el contenido en mercurio, como parámetro medioambiental. En la **tabla 3.2** aparece la clasificación de los CSR en función del valor de estos parámetros. El combustible que tenga clase 1 en los tres parámetros será el de mayor calidad.

Tabla 3.2. Estándares de calidad del CSR en Europa (UNE-EN 15359, 2012)

Parámetro de clasificación	Medida estadística	Unidad	Clases				
			1	2	3	4	5
PCI	Media	MJ/kg (ar)	≥ 25	≥ 20	≥ 15	≥ 10	≥ 3
Cl	Media	% (d)	$\leq 0,2$	$\leq 0,6$	$\leq 1,0$	$\leq 1,5$	≤ 3
	Mediana	mg/MJ (ar)	$\leq 0,02$	$\leq 0,03$	$\leq 0,08$	$\leq 0,15$	$\leq 0,50$
Hg	Percentil 80	mg/MJ (ar)	$\leq 0,04$	$\leq 0,06$	$\leq 0,16$	$\leq 0,30$	$\leq 1,00$

En el caso del Hg, el mayor de los dos valores estadísticos es el que determina el número de clase

ar: según se recibe

d: en base seca

Además de estos tres parámetros existen otras propiedades como el contenido en humedad, cenizas, metales, fracción volátil, tamaño de partícula etc., que también son importantes para evaluar el comportamiento de los CSR en las instalaciones de combustión (Velis et al., 2010; Rotter et al., 2011; Lorber et al., 2012; Di Lonardo et al., 2016). Por otro lado, muchos países tienen sus propios estándares que regulan el mercado de estos combustibles (Carlos et al., 2017).

En este trabajo se han elegido como parámetros de calidad el PCI, Cl y Hg y también se ha determinado los valores de humedad, azufre y cenizas por ser indicadores secundarios que también pueden ayudar en la decisión de compra de un CSR.

F.3. Producción del CSR y determinación de sus propiedades

En la **tabla 3.3** se presentan los resultados obtenidos tras los análisis. Todos los datos están referidos a muestra seca, excepto la humedad. Las cinco muestras de biomasa presentan valores muy similares en todos los parámetros, a pesar de tener orígenes distintos, por lo que se ha incluido en última fila de la **tabla 3.3** la media todos ellos.

Tabla 3.3. Resultados de los parámetros de calidad

	Humedad (%)		Cenizas (%)			S (%)		PCI (MJ/kg)		Cl (%)		Hg (mg/kg)		Hg (mg/MJ)
	m	s	m	s	m	s	m	s	m	s	m	s	m	
RG-P1	34,42	9,70	0,10	0,187	0,015	19,43	0,17	1,711	0,232	0,0415	0,0012	0,0021		
RG-P2	29,58	11,53	0,31	0,102	0,007	20,15	0,13	2,650	0,155	0,0551	0,0050	0,0027		
RAP-P1	25,81	18,85	0,40	0,144	0,006	15,81	0,03	0,953	0,045	0,0959	0,0026	0,0061		
RAP-P2	37,65	19,29	0,11	0,134	0,006	17,43	0,24	1,352	0,036	0,1430	0,0300	0,0082		
RAS-P1	12,61	25,32	0,89	0,208	0,045	13,84	2,35	1,115	0,119	0,7511	0,0225	0,0543		
RAS-P2	22,06	21,84	0,84	0,198	0,010	14,01	0,38	0,695	0,058	0,2777	0,0052	0,0198		
BIOES	10,17	28,48	1,39	0,210	0,040	13,76	0,23	0,768	0,090	0,3027	0,0122	0,0220		
BIO-1	9,39	2,48	0,13	0,029	0,002	18,97	0,10	0,097	0,021	0,0100	0,0025	0,0005		
BIO-2	7,74	0,55	0,03	0,023	0,005	18,92	0,19	0,122	0,003	0,0031	0,0014	0,0002		
BIO-3	7,64	3,60	0,11	0,069	0,003	17,56	0,20	0,119	0,005	0,0086	0,0048	0,0005		
BIO-4	7,24	0,67	0,06	0,024	0,003	18,94	0,29	0,096	0,018	0,0037	0,0001	0,0002		
BIO-5	7,65	3,64	0,08	0,021	0,003	18,27	1,47	0,130	0,040	0,0031	0,0002	0,0002		
BIO med	7,93	2,18		0,033		18,53		0,113		0,006		0,0003		

m: media; s: desviación típica

En la **tabla 3.3** aparecen los resultados de los análisis de las 12 muestras consideradas. Respecto a la humedad, los rechazos tienen un valor mucho más elevado que la biomasa, que presenta la mínima necesaria para la cohesión de los pellets y es muy parecida en todos ellos. Respecto al RG, en primavera-verano la humedad es mayor debido a que los residuos llegan a la planta más húmedos. En los RAP y RAS de primavera-verano la humedad es menor que en el período otoño-invierno, debido al clima seco y de altas temperaturas que hace que en el proceso de compostaje se pierda una mayor humedad. El bioestabilizado es un material elaborado y tiene una humedad parecida a la biomasa.

En cuanto a las cenizas, los rechazos presentan mayores porcentajes que las muestras de biomasa, que presentan valores parecidos entre sí e inferiores al 3,6%. El RG presenta valores más bajos que los RAP y RAS, ya que en el proceso de compostaje estos se impregnan de material inerte. Finalmente, el bioestabilizado tiene el valor más alto, porque contiene una gran cantidad de tierra y otros inertes.

El azufre es otro elemento importante a tener en cuenta en un combustible. Si bien su contenido en los rechazos y el estabilizado es más alto que en las muestras de biomasa, son muy bajos respecto a los combustibles sólidos y líquidos de origen fósil, lo que supone una ventaja.

Las dos muestras de RG representan los valores más altos de PCI (19,43 y 20,15 MJ/kg), debido a que están formados por materiales muy combustibles (plásticos, celulosas, textiles, gomas, papel, etc.). En segundo lugar, se encuentran las muestras de biomasa, con valores de entre 17,6 y 19 MJ/kg. Los RAP y RAS, a pesar de que contienen material combustible, su alto contenido en cenizas hace que el PCI sea más bajo que la biomasa. Finalmente, el bioestabilizado presenta menor contenido energético debido a que es un material biogénico y con gran cantidad de inerte.

En relación al cloro, las muestras de biomasa presentan valores de entre 0,10 y 0,13% por lo que, considerando que norma UNE EN 15359 cataloga de clase 1 al combustible cuando el valor es menor o igual a 0,2%, los datos son muy buenos. Sin embargo, todos los rechazos presentan valores elevados, lo que es una gran desventaja. Finalmente, respecto al mercurio, todas las muestras presentan valores muy bajos, lo que es un aspecto positivo de todos los CSR analizados. En la última columna se ha añadido el valor del mercurio expresado en mg/MJ, para poder comparar con el estándar de calidad.

F.4. Diseño de CSR

A partir de los datos de la **tabla 3.3** se puede hacer una clasificación de los CSR según la norma UNE EN 15359 (**tabla 3.4**). En el caso del mercurio, la norma utiliza la mediana, pero el valor de este es tan bajo en todos los casos, que se ha tomado la media para hacer la clasificación. Respecto a las muestras de biomasa, al ser tan parecidas se ha tomado la media de cada parámetro y se ha procedido a su clasificación (BIO med).

Tabla 3.4. Clasificación de los CSR

	Clases		
	PCI	Cl	Hg
RG-P1	3	5	1
RG-P2	2	5	1
RAP-P1	3	3	1
RAP-P2	3	4	1
RAS-P1	4	4	1
RAS-P2	4	3	1
BIOES	4	3	1
BIO med	3	1	1

Se puede observar en la **tabla 3.4** que la biomasa (BIO med) es el mejor combustible desde el punto de vista del cloro y el mercurio, clase 1, pero el moderado PCI le hace clase 3 en este parámetro. Respecto a los CSR procedentes de los rechazos, todos tienen bajas calificaciones en el cloro y moderadas en el PCI. Todos tienen clase 1 en el mercurio.

Para mejorar la calidad del CSR que se pueda producir a partir de los rechazos y el bioestabilizado de la planta de Onda, se pueden mezclar con la biomasa. Esta le puede aportar una bajada en la concentración de cloro y en algunos casos una subida del PCI. Por otro lado, otro aspecto positivo importante estaría relacionado con las emisiones de CO₂, puesto que las producidas por la combustión de la biomasa no computan, por tanto, cuanto más porcentaje de biomasa lleve la mezcla, menores emisiones de CO₂ serían computadas en la combustión del CSR resultante.

El objetivo del estudio es producir un combustible a partir de los rechazos y el bioestabilizado de la planta con las mejores propiedades posibles y como consecuencia minimizar su depósito en vertedero. Por tanto, una forma de hacerlo sería mezclarlo con otros combustibles ventajosos, como puede ser la biomasa. No obstante, la prioridad de valorizar el rechazo y las limitaciones de las fuentes de biomasa marcan unos criterios a la hora de hacer la mezcla, que son los siguientes:

El porcentaje de rechazo/bioestabilizado será mayor o igual al 50%.

Rebajar la cantidad de cloro, que es un limitante importante en los hornos de combustión.

A partir de estos criterios se han obtenidos las mezclas que aparecen en la **tabla 3.5**. En ella se puede observar la proporción rechazo/biomasa y bioestabilizado/biomasa, el

incremento en el PCI respecto al rechazo/bioestabilizado original y la clasificación de los nuevos CSR.

Tabla 3.5. Clasificación de los nuevos CSR

	Proporción mezcla (%)	PCI Incremento (%)	Clases		
			PCI	Cl	Hg
RG-P1/ BIO med	55/45	-2,1	3	3	1
RG-P2/ BIO med	55/45	-3,7	3	4	1
RAP-P1/ BIO med	58/48	14,3	3	2	1
RAP-P2/ BIO med	72/28	1,8	3	3	1
RAS-P1/ BIO med	88/12	4,1	4	3	1
RAS-P2/ BIO med	84/16	5,2	4	2	1
BIOES/ BIO med	74/26	11.0	4	2	1

En la **tabla 3.5** se puede observar que los nuevos CSR han mejorado su clase respecto al cloro al menos en un grado, excepto en RG-P1/ BIO med que ha sido mayor, pasando de 5 a 3.

En los combustibles RG-P1/ BIO med y RG-P2/ BIO med, se ha disminuido en una pequeña proporción su contenido energético, pero la rebaja importante en la concentración de cloro los hace más competitivos en el mercado. La elevada concentración de cloro ha hecho que se necesite un porcentaje muy importante de biomasa, lo que aumenta el volumen de producción y encarece el producto final. Como ventaja, el producto final tiene una reducción en las emisiones de CO₂ del 45%.

El resto de nuevos CSR han mejorado sus características energéticas respecto al material inicial, además las necesidades de biomasa no son tan elevadas. Por el contrario, los productos finales no tienen tanta rebaja en las emisiones de CO₂.

H. Conclusiones

Como conclusión se puede afirmar que se ha cumplido con el objetivo del trabajo de investigación, diseñando un CSR para cada una de las corrientes de rechazos y del biorresiduo producidos en la planta de tratamiento de RSU de Onda. Además, para los rechazos se han diferenciado entre los producidos en el período primavera-verano y otoño invierno.

Los rechazos/bioestabilizado, en general, presentan un poder calorífico elevado y unas bajas concentraciones de azufre y mercurio, aunque un elevado porcentaje de cenizas, sobre todo los rechazos de afino primario/secundario y el bioestabilizado. Pero el parámetro limitante de la calidad de los rechazos es el cloro, que aparece en porcentajes altos para poder ser considerados como buenos combustibles.

Se ha demostrado que la biomasa procedente de la industria de la madera es un combustible con buenas propiedades (bajos contenidos en cloro, azufre, mercurio y cenizas), aunque con un poder calorífico limitado. La mezcla en determinadas proporciones de este material con los rechazos/biorresiduo mejoran su calidad, que viene determinada por la norma UNE EN 15359.

Se pueden diseñar diferentes CSR a partir de mezclas de residuos y biomasa, pero si el objetivo prioritario es valorizar los residuos y no depositarlos en el vertedero, será necesario mejorar sus propiedades utilizando la menor cantidad de biomasa posible, ya que esta aumenta el volumen final de CSR y encarece el proceso de producción, aunque tiene la ventaja de generar un producto con una reducción del cómputo de CO₂ emitido en su combustión en relación directa a la biomasa utilizada.

I. Referencias

Brás, I., Silva, M.E., Lobo, G., Cordeiro, A., Faria, M., De Lemos, L.T., 2017. Refuse Derived Fuel from Municipal Solid Waste rejected fractions- a Case Study. *Energy Procedia* 120, 349–356. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.227>

Carlos, M., Gallardo, A., Colomer, F.J., Edo-Alcón, N. 2017. Producción y consumo de CSR. Estudio comparativo de la situación europea. *Actas del VII Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos*. Santander. ISBN: 978-697-3824-5

Di Lonardo, M.C., Franzese, M., Costa, G., Gavasci, R., Lombardi, F., 2016. The application of SRF vs. RDF classification and specifications to the material flows of two mechanical-biological treatment plants of Rome: Comparison and implications. *Waste Manag.* 47, 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.07.018>

Flamme, S., Geiping, J., 2012. Quality standards and requirements for solid recovered fuels: a review. *Waste Manag. Res.* 30, 335–53. <https://doi.org/10.1177/0734242X12440481>

Frandsen, F.J., 2005. Utilizing biomass and waste for power production—a decade of contributing to the understanding, interpretation and analysis of deposits and corrosion products. *Fuel* 84, 1277–1294. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2004.08.026>

Gallardo, A., Carlos, M., Bovea, M.D., Colomer, F.J., Albarrán, F., 2014. Analysis of refuse-derived fuel from the municipal solid waste reject fraction and its compliance with quality standards. *J. Clean. Prod.* 83, 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.07.085>

Garcés, D., Díaz, E., Sastre, H., Ordóñez, S., González-LaFuente, J.M., 2016. Evaluation of the potential of different high calorific waste fractions for the preparation of solid recovered fuels. *Waste Manag.* 47, 164–173. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.029>

Glorious, T., 2014. Production and Use of Solid Recovered Fuels – Developments and Prospects. *ZKG* 9, 72–80.

Lacovidou, E., Hahladakis, J., Deans, I., Velis, C., Purnell, P., 2018. Technical properties of biomass and solid recovered fuel (SRF) co-fired with coal: Impact of on multi-dimensional resource recovery value. *Waste Manag.* 73, 535–545. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.001>

Lorber, K.E., Sarc, R., Aldrian, a., 2012. Design and quality assurance for solid recovered fuel. *Waste Manag. Res.* 30, 370–380. <https://doi.org/10.1177/0734242X12440484>.

Nasrullah, M., 2015. Material and energy balance of solid recovered fuel production (Tesis Doctoral). Aalto University, School of Chemical Technology.

Nasrullah, M., Hurme, M., Oinas, P., Hannula, J., Vainikka, P., 2017. Influence of input waste feedstock on solid recovered fuel production in a mechanical treatment plant. *Fuel Process. Technol.* 163, 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.03.034>

Pressley, P.N., Aziz, T.N., Decarolis, J.F., Barlaz, M.A., He, F., Li, F., Damgaard, A., 2014. Municipal solid waste conversion to transportation fuels: A life-cycle estimation of global warming potential and energy consumption. *J. Clean. Prod.* 70, 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.02.041>

Rada, E.C., Andreottola, G., 2012. RDF/SRF: Which perspective for its future in the EU. *Waste Manag.* 32, 1059–1060. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2012.02.017>

Ragazzi, M., Rada, E.C., 2012. RDF/SRF evolution and MSW bio-drying, in: *WIT Transactions on Ecology and the Environment*. WIT Press, pp. 199–208. <https://doi.org/10.2495/WM120191>

Rotter, V.S., Lehmann, A., Marzi, T., Möhle, E., Schingnitz, D., Hoffmann, G., 2011. New techniques for the characterization of refuse-derived fuels and solid recovered fuels. *Waste Manag. Res.* 29, 229–236. <https://doi.org/10.1177/0734242X10364210>

Sami, M., Annamalai, K., Wooldridge, M., 2001. Co-firing of coal and biomass fuel blends. *Prog. Energy Combust. Sci.* 27, 171–214. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(00\)00020-4](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(00)00020-4)

Séverin, M., Velis, C.A., Longhurst, P.J., Pollard, S.J.T., 2010. The biogenic content of process streams from mechanical–biological treatment plants producing solid recovered fuel. Do the manual sorting and selective dissolution determination methods correlate? *Waste Manag.* 30, 1171–1182. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2010.01.012>

UNE-EN 15359, 2012. Combustibles sólidos recuperados: Especificaciones y clases. AENOR, Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid

Velis, C.A., Longhurst, P.J., Drew, G.H., Smith, R., Pollard, S.J.T., 2010. Production and quality assurance of solid recovered fuels using Mechanical- Biological Treatment (MBT) of waste: a comprehensive assessment. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technolgy* 40, 979–1105. <https://doi.org/10.1080/10643380802586980>

J. Alineamiento con los ODS

**Trabajo alineado con los
Objetivos de Desarrollo
Sostenible**





Cátedra Reciplasa
de Gestión de Residuos Urbanos



4. Trabajo de investigación realizado por el Instituto Universitario de Plaguicidas y Aguas.

**“Investigación de contaminantes orgánicos en aguas del
entorno de la planta de tratamiento de residuos sólidos
urbanos del término municipal de Onda (2020)”**

4. Trabajo de investigación realizado por el Instituto Universitario de Plaguicidas y Aguas – IUPA. “Investigación de contaminantes orgánicos en aguas del entorno de la planta de tratamiento de residuos sólidos urbanos del término municipal de Onda (2020)”

A. Introducción

En este Informe se resumen los resultados llevados a cabo en el marco del convenio de investigación suscrito entre RECIPLASA y la Universitat Jaume I para la realización del proyecto “Investigación de contaminantes orgánicos en aguas del entorno de la Planta de Tratamiento de Residuos Sólidos Urbanos del término municipal de Onda (2020)”. En este proyecto se contempla la realización de dos campañas de muestreo y análisis, previstas para Febrero y Noviembre de 2020.

La metodología aplicada en el presente estudio se basa en estrategias analíticas desarrolladas en nuestro laboratorio para la investigación de contaminantes orgánicos en aguas superficiales y subterráneas del entorno de la planta de Reciplasa mediante cromatografía de líquidos (UHPLC) acoplada a espectrometría de masas en tándem (MS/MS) con analizador de triple cuadrupolo (QqQ).

Por un lado, se ha llevado a cabo el análisis de 40 fármacos mediante inyección directa (ID), entre los que se incluyen 4 de los 5 antibióticos que aparecen en la Lista de Observación (*Watch List*) de la UE (Decisión de ejecución 2018/840 de la comisión de 5 de junio de 2018). Adicionalmente, se han aplicado dos metodologías analíticas, una basada en inyección directa (ID) para la investigación de 25 plaguicidas, y otra que incluye una etapa de extracción en fase sólida (SPE) para la determinación de los 7 plaguicidas que aparecen en la Lista de Observación. De este modo, se han controlado los niveles de concentración de 11 de los 15 compuestos incluidos en la Lista de Observación de la UE.

En los apartados siguientes del presente informe se describe la metodología analítica aplicada y los resultados obtenidos en el análisis de las aguas del entorno de la planta de Reciplasa (7 subterráneas y 2 superficiales), recogidas en la primera campaña de muestreo en febrero 2020. Este informe de seguimiento se complementará con el informe final en el que se recogerán los resultados de las dos campañas de muestreo de 2020.

B. Compuestos

Por una parte, el estudio se ha centrado en el análisis de residuos de fármacos, compuestos de gran relevancia como contaminantes emergentes. Se han seleccionado un total de 40 compuestos, entre los cuales se encuentran 4 de los 5 antibióticos incluidos en la Lista de Observación de la UE (azithromycin, ciprofloxacina, clarithromycin, erithromycin), quedando excluida únicamente la amoxicilina, cuya determinación requiere condiciones experimentales diferenciadas a las del resto de fármacos analizados. La Lista de Observación (Decisión 218/840) es una lista de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas en base a un posible riesgo significativo para el medio acuático o a través de éste.

Por otra parte, y debido a las actividades agrícolas en el entorno de la planta Reciplasa, en este trabajo también se ha investigado la presencia de plaguicidas en las aguas. Además de los 25 plaguicidas estudiados en convenios anteriores (2018), se han considerado los 7 plaguicidas que se incluyen en la Lista de Observación de la UE: methiocarb, metaflumizone y 5 neonicotinoides (acetamiprid, clothianidin, imidacloprid, thiacloprid y thiamethoxam).

C. Muestras

Se ha analizado un total de 9 muestras de agua, tanto subterránea como superficial, procedentes de puntos situados en el entorno de la Planta de Tratamiento de Residuos Sólidos Urbanos del término municipal de Onda (ver **Tabla 4.1**).

Las muestras se recogieron en febrero de 2020, por personal especializado de una empresa acreditada para estudios en la realización de interés ambiental (puntos de muestreo 1-4 y 8-9) y por personal del IUPA (puntos de muestreo 5-7). Una vez recibidas las muestras en el laboratorio, se procedió a su congelación a $<-18^{\circ}\text{C}$, hasta el momento de los análisis.

Tabla 4.1. Muestras de aguas tomadas en el entorno de la Planta de Tratamiento Reciplasa

Código Muestra	Punto de muestreo	Localización	Tipo muestra	Fecha recogida
1	1	Piezómetro aguas arriba	Subterránea	17/02/2020
2	2	Piezómetro aguas abajo (zona afino compost)	Subterránea	17/02/2020
3	3	Piezómetro aguas abajo (zona acopio restos de poda)	Subterránea	17/02/2020
4	4	Piezómetro aguas abajo (balsa de lixiviados)	Subterránea	17/02/2020
5	5	Río Mijares, Central eléctrica	Superficial	25/02/2020
6	6	Río Mijares, Estación de Aforo	Superficial	25/02/2020
7	7	Pozo San Martín de Porres	Subterránea	25/02/2020
8	8	Pozo Sabater I	Subterránea	17/02/2020
9	9	Pozo Sabater II	Subterránea	17/02/2020

D. Metodología analítica

La determinación de fármacos y plaguicidas se ha llevado a cabo mediante la aplicación de tres métodos analíticos, basados en la técnica de cromatografía líquida de ultra-resolución acoplada a espectrometría de masas en tándem (UHPLC-MS/MS) con analizador de triple cuadrupolo (QqQ), en modo de ionización *Selected Reaction Monitoring* (SRM). La moderna instrumentación analítica utilizada permite alcanzar una excelente sensibilidad y selectividad.

La determinación de los 40 fármacos y de los 25 plaguicidas se ha llevado a cabo mediante la inyección directa (ID) de las muestras de agua, sin ningún tipo de tratamiento/pre-concentración previo, con lo cual se minimizan notablemente los potenciales errores analíticos asociados a la etapa de tratamiento de muestra. La determinación de los 7 plaguicidas incluidos en la *Lista de Observación* se ha llevado a cabo con una etapa previa de extracción en fase sólida (SPE), con el fin de poder alcanzar los límites de detección requeridos en dicha lista.

D.1. Metodología analítica para la determinación fármacos y plaguicidas mediante inyección directa

Preparación de las muestras

El procedimiento aplicado, basado en la inyección directa de la muestra, es el siguiente: se toman 2 mL de agua y se centrifugan a 12.000 rpm durante 10 min. Posteriormente, en un vial de inyección se introducen 950 μ L de la muestra de agua centrifugada y se añaden 50 μ L de una disolución de patrones internos marcados isotópicamente (ILIS) de concentración 20 ng/mL. Finalmente, se inyectan 50 y 100 μ L en el sistema UHPLC-MS/MS para la determinación de fármacos y plaguicidas, respectivamente.

Determinación UHPLC-MS/MS

El análisis de las muestras se ha llevado a cabo en un sistema UPLC Waters Acquity (Waters, Milford, MA., USA) acoplado a un espectrómetro de masas con analizador de triple cuadrupolo (TQS, Waters Micromass, Manchester, UK) utilizando la interfase electrospray (ESI).

Las **Tablas 4.2** y **4.3** muestran las condiciones MS/MS utilizadas para los 40 fármacos y los 25 plaguicidas seleccionados, respectivamente. Se muestra el modo de ionización (ESI), la energía de cono, las transiciones seleccionadas -cuantificación (Q) y confirmación (q)- y las respectivas energías de colisión (EC). En las **Tablas 4.4** y **4.5** se incluyen las condiciones de medida para los ILIS utilizados para fármacos y plaguicidas, respectivamente.

Cuantificación

La cuantificación se ha realizado mediante el método del patrón interno (para aquellos compuestos de los que se disponía de patrón marcado isotópicamente (ILIS)) o del patrón externo, con curvas de calibrado preparadas en agua HPLC / metanol (90:10, v/v).

En las **Tablas 4.2** y **4.3** se indica el punto del calibrado de menor concentración (*lowest calibration level*, LCL), que, a efectos prácticos, se ha considerado como el valor más bajo al que se puede cuantificar cada compuesto.

Tabla 4.2. Condiciones MS/MS para los fármacos analizados

Compuesto	ESI	Cono (V)	Transición Q	EC (eV)	Transición q	EC (eV)	LCL (ng/L)
Acetaminophen	+	10	152 > 110	15	152 > 93 152 > 65	20 25	5
Alprazolam	+	10	309 > 281	25	309 > 274 309 > 205	25 25	5
Atorvastatin	+	10	559 > 440	20	559 > 466 559 > 292	15 25	5
Azithromycin	+	10	375 > 83	15	375 > 591 375 > 116	15 25	5
Bezafibrate	-	10	360 > 274	20	360 > 154 360 > 85	25 15	5
Carbamazepine	+	10	237 > 194	20	237 > 179 237 > 192	25 10	5
Ciprofloxacin	+	10	332 > 245	20	332 > 231 332 > 294	20 25	10
Clarithromycin	+	10	748 > 158	35	748 > 590 748 > 83	15 35	10
Clindamycin	+	10	425 > 126	20	425 > 377 425 > 389	20 15	5
Diclofenac	+	10	296 > 214	30	296 > 250 296 > 278	10 5	5
Enalapril	+	10	377 > 234	15	377 > 303 377 > 177	15 25	5
Erythromycin	+	10	734 > 158	25	576 > 158 576 > 116	25 30	5
Furaltadone	+	10	325 > 100	20	325 > 281 325 > 252	10 15	5
Flumequine	+	10	262 > 202	30	262 > 126 262 > 146	40 40	5
Gabapentin	+	10	172 > 154	15	172 > 137 172 > 95	15 20	5
Ioprimide	+	10	792 > 573	25	792 > 559	25	5
Irbesartan	+	10	429 > 207	25	429 > 195 429 > 180	20 25	5
Levamisole	+	10	205 > 178	20	205 > 91 205 > 123	25 25	5
Lincomycin	+	10	407 > 126	20	407 > 359 407 > 389	15 15	5
Lorazepam	+	10	321 > 275	20	321 > 303 321 > 229	15 25	5
Losartan	+	10	423 > 405	10	423 > 377	15	5

Compuesto	ESI	Cono (V)	Transición Q	EC (eV)	Transición q	EC (eV)	LCL (ng/L)
					423 > 207	15	
Metoprolol	+	10	268 > 116	15	268 > 74	20	5
					268 > 191	15	
Metronidazole	+	10	172 > 128	15	172 > 82	20	5
					172 > 56	20	
Nalidixic acid	+	10	233 > 215	10	233 > 187	25	5
					233 > 159	25	
Norfloxacin	+	10	320 > 233	25	320 > 282	30	10
					320 > 256	20	
Omeprazole, Sulfide 4-hydroxy	+	10	316 > 149	20	316 > 168	20	5
					316 > 283	15	
Oxolinic adic	+	10	262 > 244	15	262 > 216	25	5
					262 > 283	25	
Pantoprazole	+	10	384 > 200	10	384 > 138	25	5
					384 > 153	15	
Phenazone	+	10	189 > 58	20	189 > 104	20	5
					189 > 131	20	
Pirimidone	+	10	219 > 162	10	219 > 119	15	5
					219 > 91	20	
Roxithromycin	+	10	419 > 83	15	419 > 158	25	5
					419 > 116	15	
Salbutamol	+	10	240 > 148	15	240 > 222	10	5
					240 > 166	10	
Salicylic acid	-	30	137 > 92.9	15	137 > 65	25	10
Sulfadiazine	+	10	251 > 156	15	251 > 92	25	5
					251 > 108	20	
Sulfamethoxazole	+	10	254 > 156	15	254 > 92	25	5
					254 > 108	20	
Tetracycline	+	10	445 > 410	15	445 > 154	25	5
					445 > 427	10	
Tramadol	+	10	264 > 58	10	264 > 246	10	5
					264 > 121	25	
Trimethoprim	+	10	291 > 123	25	291 > 230	20	5
					291 > 261	25	
Valsartan	+	10	436 > 235	15	436 > 207	25	5
Venfalaxine	+	10	278 > 58	15	278 > 260	10	5
					278 > 121	25	

Tabla 4.3. Condiciones MS/MS para los plaguicidas analizados

Compuesto	ESI	Cono (V)	Transición Q	EC (eV)	Transición q	EC (eV)	LCL (ng/L)
2,4-D	-	10	219 > 125	25	219 > 161	15	1
Atrazine	+	50	216 > 174	20	216 > 96	25	1
Atrazine-desethyl (DEA)	+	10	188 > 146	15	188 > 104	25	1
Atrazine-desisopropyl (DIA)	+	10	174 > 132	15	174 > 96	15	1
Carbaryl	+	30	202 > 145	20	202 > 127	30	1
Chlorpyrifos	+	10	350 > 97	30	350 > 198	20	1
DesetTerbumetone	+	50	198 > 142	15	198 > 86	20	1
DesetTerbuthylazine	+	20	202 > 146	25	202 > 79	25	1
Diuron	+	30	233 > 72	20	233 > 160	20	1
Imazalil	+	30	298 > 159	20	298 > 256	20	1
Imidacloprid	+	20	256 > 209	10	256 > 175	10	1
Linuron	+	10	249 > 160	15	249 > 182	15	1
Metalaxyl	+	35	280 > 220	15	280 > 160	25	1
Metolachlor	+	50	284 > 252	15	284 > 176	25	1
OH-Tbza	+	30	212 > 156	15	212 > 86	20	1
Prometryn	+	10	242 > 158	20	242 > 200	15	1
Propamocarb	+	10	189 > 102	15	189 > 144	10	1
Pyridaphention	+	20	341 > 189	20	341 > 205	20	1
Simazine	+	10	202 > 132	15	202 > 124	15	1
Tebuconazole	+	10	308 > 70	15	308 > 125	30	1
Terbumetone	+	50	226 > 170	20	226 > 114	15	1
Terbuthylazine	+	10	230 > 174	15	230 > 104	25	1
Terbutryn	+	30	242 > 91	30	242 > 186	30	1
Thiabendazole	+	20	202 > 131	40	202 > 175	40	1
Thiophanate-methyl	+	10	343 > 151	20	343 > 311	10	1

Tabla 4.4. Condiciones MS/MS para los ILIS utilizados en el análisis de fármacos

Compuesto	ESI	Cono (V)	Transición Q	EC (eV)
Acetaminophen-d4	+	10	156 > 114	10
Atorvastatin-d5	+	10	564 > 445	20
Azithromycin-d3	+	10	377 > 83	15
Carbamazepine-epoxi-d10	+	10	263 > 190	25
Ciprofloxacin-d8	+	30	340 > 235	35
Clarithromycin-d7	+	30	752 > 162	30
Diclofenac-d4	+	10	300 > 219	20
Erythromycin- ¹³ C-d3	+	10	738 > 162	30
Irbesartan-d6	+	10	435 > 213	25
Levamisole-d5	+	20	210 > 183	25
Norfloxacin-d5	+	10	325 > 287	30
Omeprazole-d3	+	10	349 > 198	10
Roxithromycin-d7	+	10	423 > 158	15
Salicylic acid-d4	-	10	141 > 97	15
Sulfamethoxazole-d4	+	10	260 > 162	15
Trimethoprim- ¹³ C-d3	+	10	294 > 264	20
Valsartan-d8	+	10	444 > 207	25
Venfalaxine-d6	+	30	284 > 64	30

Tabla 4.5. Condiciones MS/MS para los ILIS utilizados en el análisis de plaguicidas

Compuesto	ESI	Cono (V)	Transición Q	EC (eV)
Atrazine-d5	+	40	221 > 179	20
Chlorpyrifos methyl-d6	+	10	328 > 130	20
Diuron-d6	+	30	239 > 78	20
Imazalil-d5	+	30	302 > 159	20
Metolachlor-d6	+	25	290 > 258	15
Simazine-d5	+	30	207 > 137	20
Terbutylazine-d5	+	10	235 > 179	15
Thiabendazole-d6	+	20	208 > 137	40

D.2. Metodología analítica para la determinación de plaguicidas incluidos en la Lista de Observación

Preparación de las muestras

A 50 mL de muestra, previamente centrifugada a 4500 rpm durante 5 min, se le añaden 50 µL de la disolución mezcla de ILIS de 20 ng/mL en metanol y se pasan a través de un cartucho Oasis HLB Prime (60 mg, 3 mL). El cartucho se lava con 3 mL agua HPLC con un 15% de metanol y se deja secar. A continuación, se eluye con 6 mL de acetona. El extracto se evapora hasta sequedad a 40 °C bajo corriente de N₂. El residuo se reconstituye con 100 µL de metanol y 900 µL de agua HPLC. El extracto final se centrifuga a 12000 rpm durante 5 min y 20 µL se inyectan en el sistema UHPLC-MS/MS.

Determinación UHPLC-MS/MS

El análisis de las muestras se ha llevado a cabo en un sistema UPLC Waters Acquity (Waters, Milford, MA., USA) acoplado a un espectrómetro de masas con analizador de triple cuadrupolo (TQD, Waters Micromass, Manchester, UK) utilizando la interfase electrospray (ESI).

La **Tabla 4.6** muestra las condiciones MS/MS utilizadas para la determinación de los plaguicidas. Se muestra el modo de ionización (ESI), la energía de cono, las transiciones seleccionadas -cuantificación (Q) y confirmación (q)- y las respectivas energías de colisión (EC). En la **Tabla 4.7** se incluyen las condiciones de medida para los ILIS utilizados.

Cuantificación

La cuantificación de los plaguicidas se ha realizado mediante el método del patrón interno (excepto para metaflumizone, para el que no se disponía de patrón marcado), con curvas de calibrado preparadas en agua HPLC / metanol (90:10, v/v).

En la **Tabla 4.6** se indican los límites de cuantificación (LOQ) para cada compuesto, todos ellos menores al límite de detección máximo establecido en la Lista de Observación (2 ng/L para methiocarb, 65 ng/L para metaflumizone y de 8.3 ng/L para el resto de plaguicidas).

Tabla 4.6. Condiciones MS/MS para los plaguicidas analizados

Compuesto	ESI	Cono (V)	Transición Q	EC (eV)	Transición q	EC (eV)	LOQ (ng/L)
Acetamiprid	+	35	223 > 126	20	223 > 56	15	0.9
Clothianidin	+	20	250 > 169	15	250 > 132	15	1.9
Imidacloprid	+	25	256 > 209	25	256 > 175	20	0.3
Metaflumizone	-	45	505 > 302	25	302 > 116*	20	0.2
Methiocarb	+	10	226 > 169	10	226 > 121	10	0.7
Thiacloprid	+	25	253 > 126	20	253 > 186	10	1.0
Thiamethoxam	+	25	292 > 132	30	292 > 181	30	1.3

* fragmentación en fuente a una energía de cono de 55 V

Tabla 4.7. Condiciones MS/MS para los ILIS utilizados en el análisis de plaguicidas

Compuesto	ESI	Cono (V)	Transición Q	EC (eV)
Acetamiprid-d3	+	35	226 > 126	20
Clothianidin-d3	+	20	253 > 172	15
Imidacloprid-d4	+	25	260 > 213	20
Methiocarb-d3	+	10	226 > 169	10
Thiacloprid-d4	+	25	257 > 126	20
Thiamethoxam-d3	+	25	295 > 132	30

E. Confirmación de la identidad de los positivos

La confirmación inequívoca de la identidad de los compuestos detectados en las muestras, se ha llevado a cabo mediante el cálculo de las relaciones iónicas (q/Q). Según las guías europeas, es necesario que, al menos, una de ellas tenga una desviación inferior al $\pm 30\%$ con respecto al valor de la relación iónica en el QC (SANTE, 2015).

La presencia de estos compuestos queda también confirmada por el tiempo de retención, tolerándose una desviación máxima de ± 0.2 min con respecto al patrón de referencia (SANTE, 2015).

Estos dos parámetros, junto a la adquisición de tres transiciones, han permitido confirmar la identidad de cada uno de los compuestos encontrados en las muestras.

F. Control de calidad de los análisis

El control de calidad de la metodología usada para la determinación de fármacos y plaguicidas se ha llevado a cabo mediante análisis de muestras control (Quality Control, QC) incluidas en cada secuencia de análisis. Los QC consistieron en muestras reales de agua fortificadas al menos a dos niveles de concentración. En el campo del análisis de residuos se consideran como aceptables las recuperaciones en el rango entre el 60 y el 140% para valores individuales (SANTE, 2015).

G. Análisis de muestras

G.1. Determinación de fármacos mediante UHPLC-MS/MS (ID)

Las 9 muestras de agua se sometieron al procedimiento de análisis cuantitativo basado en UHPLC-MS/MS (QqQ) con el fin de investigar la presencia y los niveles de concentración de 40 fármacos seleccionados.

La **Tabla 4.8** muestra el valor de recuperación (%) para los controles de calidad (QC) analizados, que se prepararon a partir de una de las muestras de agua, fortificada a dos niveles de concentración, 100 y 1000 ng/L. La **Tabla 4.9** muestra los resultados obtenidos en Los análisis.

Como ejemplo, en la **Figura 4.1** se observan los cromatogramas UHPLC-MS/MS, correspondientes a los fármacos encontrados en la muestra 3, Piezómetro aguas arriba (zona acopio restos de poda).

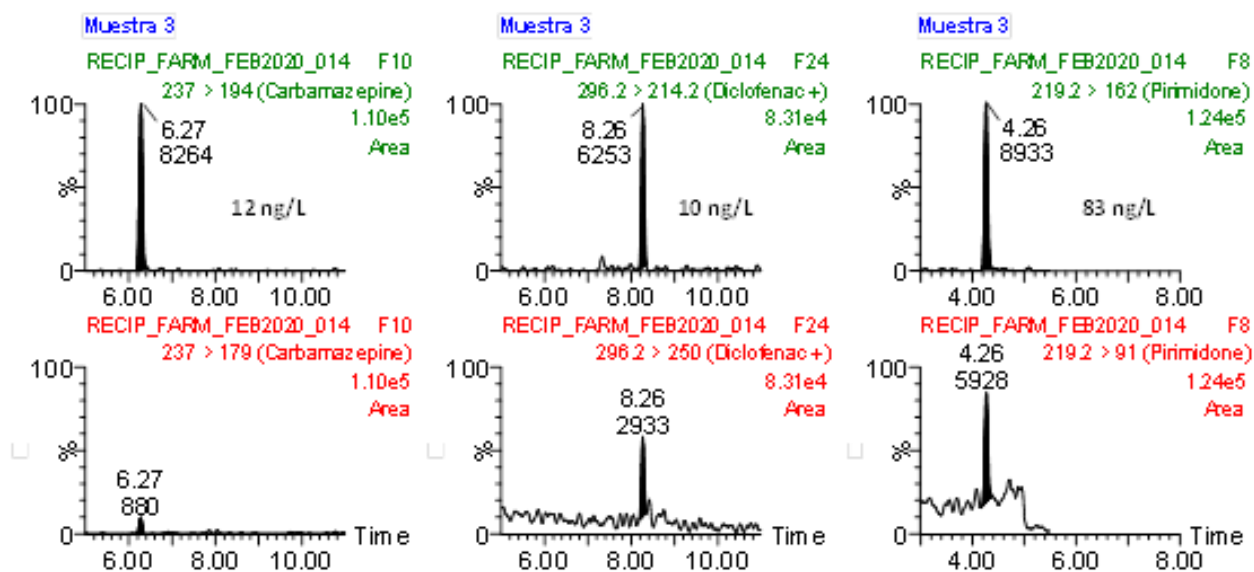


Figura 4.1. Fármacos encontrados en la muestra 3, Piezómetro aguas abajo (zona acopio restos de poda), mediante análisis por UHPLC-MS/MS (ID)

Tabla 4.8. Recuperaciones (%) obtenidas en las muestras control de calidad (QCs) correspondientes al análisis de fármacos mediante UHPLC-MS/MS (ID)

Compuestos	QC100	QC1000	ILIS
Acetaminophen	111	89	Acetaminophen-d4
Alprazolam	72	107	-
Atorvastatin	84	100	Atorvastatin-d5
Azithromycin	67	87	Azithromycin-d3
Bezafibrate	79	85	-
Carbamazepine	96	100	Carbamazepine-epoxi-d10
Ciprofloxacin	78	72	Ciprofloxacin-d8
Clarithromycin	99	79	Clarithromycin-d7
Clindamycin	102	80	-
Diclofenac	105	102	Diclofenac-d4
Enalapril	67	87	-
Erythromycin	110	81	Erythromycin- ¹³ C-d3
Flumequine	97	96	-
Furaltadone	81	96	-
Gabapentin	-	121	-
Ioprimide	118	92	-
Irbesartan	109	109	Irbesartan-d6
Levamisole	78	101	Levamisole-d5
Lincomycin	88	90	-
Lorazepam	80	104	-
Losartan	77	97	-
Metoprolol	96	93	-
Metronidazole	109	105	-
Nalidixic acid	134	80	-
Norfloxacin	73	106	Norfloxacin-d5
Omeprazole sulfide 1- hydroxy	101	105	Omeprazole-d3
Oxolinic acid	80	100	-
Pantoprazole	63	110	-
Phenazone	110	81	-
Primidone	116	90	-
Roxithromycin	78	97	Roxithromycin-d7
Salbutamol	85	93	-

Compuestos	QC100	QC1000	ILIS
Salicylic acid	95	84	Salicylic acid-d4
Sulfadiazine	102	93	-
Sulfamethoxazole	138	91	Sulfamethoxazole-d4
Tetracycline	61	71	-
Tramadol	110	91	-
Trimethoprim	56	101	Trimethoprim- ¹³ C-d3
Valsartan	134	137	Valsartan-d8
Venlafaxine	130	84	Venlafaxine-d6

En negrita y cursiva se muestran las recuperaciones fuera del rango general de aceptabilidad 60-140%
 ILIS: patrón interno isotópico usado para la corrección del efecto matriz

Tabla 4.9. Resultados de los análisis realizados mediante UHPLC-MS/MS (ID) para la determinación de fármacos en las aguas de la primera campaña de 2020

Compuestos	Muestras (concentración en ng/L)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Acetaminophen	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alprazolam	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Atorvastatin	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Azithromycin*	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bezafibrate	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbamazepine	-	80	12	-	-	-	-	-	-
Ciprofloxacin*	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Clarithromycin*	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Clindamycin	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diclofenac	10	-	10	-	-	5	-	-	-
Enalapril	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Erithromycin*	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Flumequine	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Furaltadone	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gabapentin	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ioprimide	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Irbesartan	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Levamisole	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lincomycin	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lorazepam	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Losartan	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Metoprolol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Metronidazole	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nalidixic acid	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Norfloxacin	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Omeprazole sulfide 1- hydroxy	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Oxolinic acid	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pantoprazole	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Phenazone	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Primidone	-	129	83	-	-	-	-	57	-
Roxithromycin	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Salbutamol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Salicylic acid	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfadiazine	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfamethoxazole	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetracycline	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tramadol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Trimethoprim	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Valsartan	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Venlafaxine	-	-	-	-	-	-	-	-	-

*Fármacos incluidos en la Lista de Observación de la UE

G.2. Determinación de plaguicidas mediante UHPLC-MS/MS (ID)

En paralelo, las 9 muestras de agua se sometieron al procedimiento de análisis cuantitativo basado en UHPLC-MS/MS (QqQ) mediante inyección directa (ID), con el fin de investigar la presencia y los niveles de concentración de 25 plaguicidas seleccionados.

La **Tabla 4.10** muestra el valor de recuperación para cada los QC analizados, que se prepararon a partir de dos muestras de agua fortificadas a tres niveles de concentración cada una, 10, 100 y 1000 ng/L. La **Tabla 4.11** muestra los resultados obtenidos en la determinación de los 25 plaguicidas en las aguas.

Como ejemplo, la **Figura 4.2** ilustra los positivos encontrados en la muestra 3, Piezómetro aguas abajo (zona acopio restos de poda), analizada mediante UHPLC-MS/MS (ID).

Tabla 4.10. Recuperaciones (%) obtenidas para las muestras control de calidad (QCs) correspondientes al análisis de plaguicidas mediante UHPLC-MS/MS (ID)

Compuestos	QC10	QC100	QC100	ILIS
2,4-D	*	*	*	-
Atrazine	107	100	98	Atrazine-d ₅
Atrazine-desethyl	96	92	97	Atrazine-d ₅
Atrazine-desisopropil	104	92	96	Atrazine-d ₅
Carbaryl	83	106	99	-
Chlorpyrifos	120	98	96	Chlorpyrifos Methyl-d ₆
DesetTerbumetone	101	100	**	-
DesetTerbuthylazine	106	101	99	Terbuthylazine-d ₅
Diuron	104	100	97	Diuron-d ₆
Imazalil	119	96	106	Imazalil-d ₅
Imidacloprid	96	96	98	-
Linuron	105	99	102	-
Metalaxyl	86	109	103	-
Metolachlor	102	103	99	Metolachlor-d ₆
OH-Tbza	107	97	97	Terbuthylazine-d ₅
Prometryn	89	101	105	-
Propamocarb	*	82	100	-
Pyridaphention	151	126	126	-
Simazine	97	109	102	Simazine-d ₅
Tebuconazole	*	116	114	-
Terbumeton	97	103	103	-
Terbuthylazine	100	97	**	Terbuthylazine-d ₅
Terbutryn	86	101	98	-
Thiabendazole	108	93	95	Thiabendazole-d ₆
Thiophanate-methyl	***	***	***	-

En negrita y cursiva se muestran las recuperaciones fuera del rango general de aceptabilidad 60-140%

* Sensibilidad insuficiente

** Saturación del detector

*** Comportamiento anómalo

Tabla 4.11. Resultados de los análisis realizados mediante UHPLC-MS/MS (ID) para la determinación de plaguicidas en las aguas de la primera campaña de 2020

Compuestos	Muestras (concentración en ng/L)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2,4-D	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Atrazine	-	-	-	-	-	-	7	6	-
Atrazine-desethyl	-	-	-	-	-	-	37	7	-
Atrazine-desisopropil	-	-	9	-	-	-	20	23	-
Carbaryl	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chlorpyrifos	6	2	3	-	5	-	-	2	1
DesetTerbumetone	-	4	3	-	-	-	24	21	-
DesetTerbuthylazine	-	-	2	1	-	-	43	53	3
Diuron	-	2	3	-	-	-	-	20	-
Imazalil	5	5	-	-	7	-	-	-	-
Imidacloprid*	-	-	-	-	-	-	-	2	-
Linuron	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Metalaxyl	-	9	16	-	-	-	-	60	-
Metolachlor	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OH-Tbza	4	188	4	-	-	-	3	76	3
Prometryn	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propamocarb	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pyridaphention	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Simazine	-	-	40	-	-	-	2	44	-
Tebuconazole	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Terbumeton	-	-	-	-	-	-	-	53	-
Terbuthylazine	-	-	2	-	-	-	4	892	-
Terbutryn	-	13	-	-	-	-	-	61	-
Thiabendazole	3	-	-	-	4	-	-	-	-
Thiophanate-methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* Los datos de concentración para imidacloprid se encuentran en la Tabla 4.12, correspondiente al método SPE-LC-MS/MS aplicado específicamente para los plaguicidas incluidos en la Lista de Observación

Muestra 3

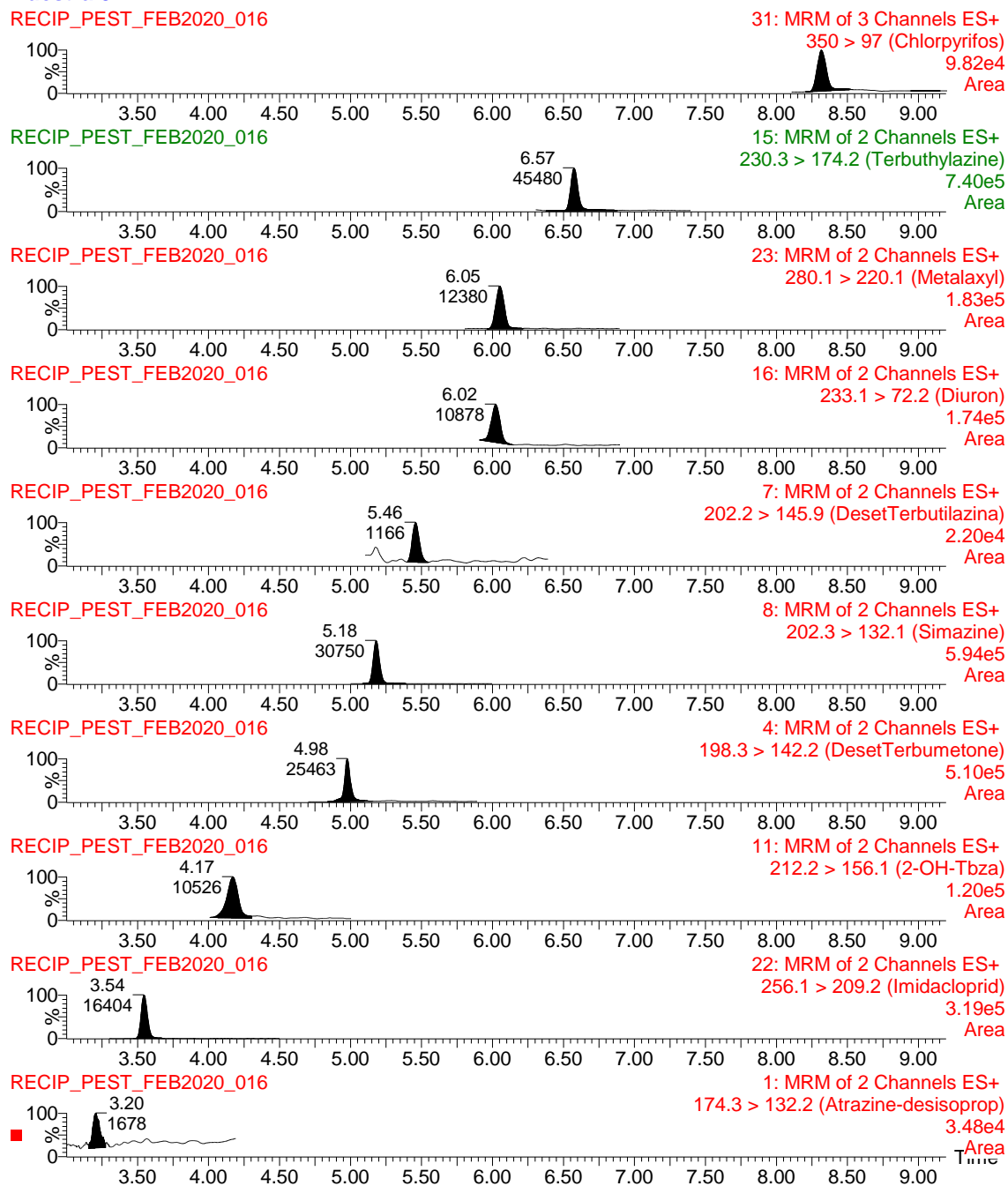


Figura 4.2. Plaguicidas encontrados en la muestra 3, Piezómetro aguas abajo (zona acopio restos de poda), mediante análisis por UHPLC-MS/MS (ID)

G.3. Determinación de plaguicidas mediante SPE-UHPLC-MS/MS

Las muestras de agua también se analizaron previa extracción en fase sólida (SPE) seguida de una medida por UHPLC-MS/MS (QqQ), aplicando un método específico desarrollado para los 7 plaguicidas incluidos en la Lista de Observación de la UE.

La **Tabla 4.12** muestra el valor de recuperación para cada QC, preparado a partir de dos muestras de agua fortificadas a dos niveles de concentración, 10 y 100 ng/L. La **Tabla 4.13** muestra los resultados obtenidos en la determinación de los 7 plaguicidas en las aguas.

Como ejemplo, en la **Figura 4.3** se muestran los positivos encontrados en la muestra 8 (Pozo Sabater) mediante SPE-UHPLC-MS/MS

Tabla 4.12. Recuperaciones (%) obtenidas para las muestras control de calidad (QCs) correspondientes al análisis de plaguicidas de la Lista de Observación

Compuestos	QC10	QC100	ILIS
Acetamiprid	131	132	Acetamiprid-d3
Clothianidin	109	105	Clothianidin-d3
Imidacloprid	118	107	Imidacloprid-d4
Metaflumizone	*	*	-
Methiocarb	107	100	Methiocarb-d3
Thiacloprid	113	104	Thiacloprid-d4
Thiamethoxam	112	97	Thiamethoxam-d3

*Sensibilidad insuficiente

Tabla 4.13. Resultados de los análisis realizados mediante SPE-UHPLC-MS/MS para los plaguicidas incluidos en la Lista de Observación en las aguas de la primera campaña de 2020

Compuestos	Muestras (concentración en ng/L)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Acetamiprid	-	-	-	-	-	-	3	4	-
Clothianidin	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Imidacloprid	-	53	40	d	d	-	d	d	d
Metaflumizone	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methiocarb	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Thiacloprid	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Thiamethoxam	-	-	-	-	-	-	-	-	-

d: detectado; concentración inferior al nivel de concentración del punto más bajo del calibrado (LCL, 1 ng/L)

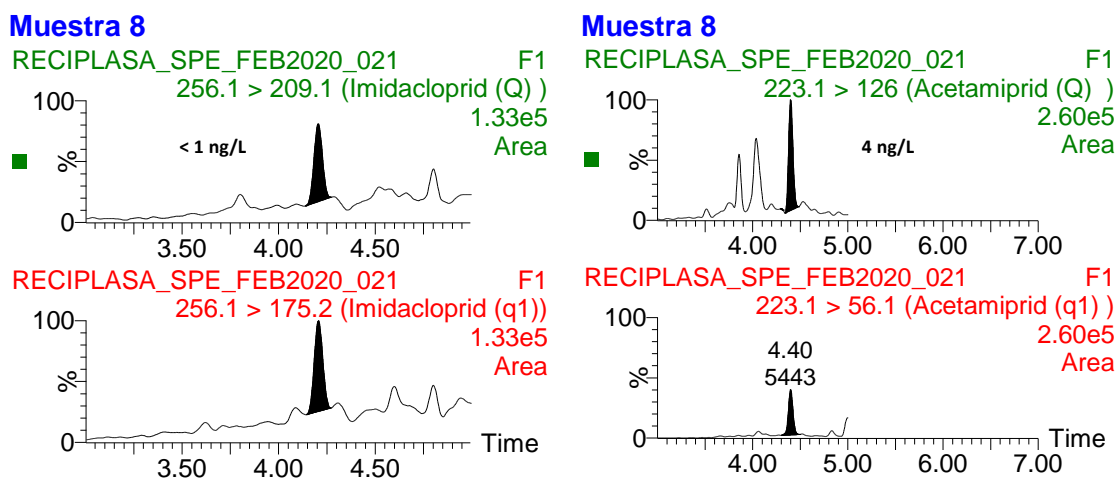


Figura 4.3. Plaguicidas encontrados en la muestra 8, Pozo Sabater I, mediante análisis por SPE-UHPLC-MS/MS

H. Conclusiones preliminares

En este estudio se ha investigado un elevado número de contaminantes orgánicos en aguas, mediante análisis cuantitativo por UHPLC-MS/MS, con analizador de triple cuadrupolo (QqQ). La metodología analítica utilizada destaca por su elevada sensibilidad, lo que permite detectar y cuantificar diferentes tipos de contaminantes orgánicos a muy bajos niveles de concentración. El uso de dos metodologías basadas en LC-MS/MS sin ningún tratamiento de muestra (inyección directa de la muestra, ID) ha permitido la determinación de 40 fármacos y 25 plaguicidas. Adicionalmente, el uso de una tercera metodología con una etapa previa de extracción en fase sólida (SPE), ha permitido la determinación de los 7 plaguicidas incluidos en la Lista de Observación de la UE, con los bajos límites de detección establecidos para los mismos.

Las muestras objeto de estudio han correspondido a aguas subterráneas y superficiales tomadas en el entorno de la planta de tratamiento Reciplasa, en una primera campaña de muestreo realizada en junio de 2020.

Mediante análisis directo basado en UHPLC-MS/MS se han detectado varios de los fármacos incluidos en el estudio, aunque la mayoría de las detecciones correspondió a compuestos con niveles muy bajos de concentración.

La contaminación de aguas por contaminantes emergentes, como son los fármacos, es un hecho bien conocido e investigado por nuestro grupo de investigación (Bade, 2015; Boix, 2015), y también ha sido reportado en anteriores informes realizados para Reciplasa. Sin embargo, este tipo de contaminación es más frecuente en aguas residuales urbanas y en aguas superficiales que reciben los efluentes urbanos. Los análisis llevados a cabo mediante UHPLC-MS/MS (ID) también han permitido detectar plaguicidas y TPs, la mayoría de ellos a muy bajos niveles de concentración (del orden de pocos ng/L).

La contaminación de aguas por plaguicidas en la Comunidad Valenciana, y más concretamente en la provincia de Castellón, es un hecho bien conocido, que ya ha sido reportado anteriormente por nuestro propio grupo de investigación (Rousis, 2017; Pitarch, 2010, 2016; Hernández, 2008; Marín, 2009), así como en anteriores informes realizados para Reciplasa. Este hecho se justifica por la intensa actividad agrícola en la zona de estudio.

Los resultados de los análisis del segundo muestreo, llevado a cabo en Noviembre de 2020, se adjuntarán posteriormente como Anexo a este informe.

I. Referencias

Bade R., Bijlsma L., Miller F.H., Barron L.P., Sancho J.V., Hernández F. (2015), Suspect screening of large numbers of emerging contaminants in environmental waters using artificial neural networks for chromatographic retention time prediction and high resolution mass spectrometry data analysis, *Science of the Total Environment* 15:934-941

Boix C., Ibáñez M., Sancho J.V., Rambla J., Aranda J.L., Ballester, S., Hernández F. (2015) Fast determination of 40 drugs in water using large volume direct injection liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Talanta* 131:719-727

DECISIÓN DE EJECUCIÓN (UE) 2018/840 DE LA COMISIÓN de 5 de junio de 2018 por la que se establece una lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas, de conformidad con la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, y se deroga la Decisión de Ejecución (UE) 2015/495 de la Comisión (DO L 141 de 7.6.2018, p.9)

Gracia-Lor, E., Sancho, J. V., Serrano, R., Hernández, F. (2012) Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia, *Chemosphere* 87: 453–462

Hernández F., Marín J.M., Pozo O.J., Sancho J.V., López F.J., Morell I. (2008), *Pesticide residues and transformation products in groundwater from a Spanish agricultural region on the Mediterranean Coast*, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 88:409-424

Hernández F., Bakker J., Bijlsma L., de Boer J., Botero-Coy A.M., Bruinen de Bruin Y., Fischer S., Hollender J., Kasprzyk-Hordern B., Lamoree M., López F.J, ter Laak T.L, van Leerdam J.A., Sancho J.V., Schymanski E., de Voogt P., Hogendoorn E.A. (2018), *The role of analytical chemistry in exposure science: identification of New and/or Emerging Risks of Chemicals in the aquatic environment*, *Chemosphere*, submitted

Hernández F., Calisto-Ulloa N., Gómez-Fuentes C., Gómez M., Ferrer J., González-Rocha G., Bello-Toledo H., Botero-Coy A.M., Boix C., Ibáñez M., Montory M. (2019), *Occurrence of antibiotics and bacterial resistance in wastewater and sea water from the Antarctic*, *Journal of Hazardous Materials* 363:447-456

Marín J.M., Gracia-Lor E., Sancho J.V., López F.J., Hernández F. (2009), Application of ultra-high pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry to the determination of multi-class pesticides in environmental and wastewaters samples. Study of matrix effects, *Journal of Chromatography A* 1216:1410

Rousis N.I., Bade R., Bijlsma L., Zuccato E., Sancho J.V., Hernández F., Castiglioni S. (2017), *Monitoring a large number of pesticides and transformation products in water samples from Spain and Italy*, *Environmental Research* 156:31-38

Pitarch E., Portolés T., Marín J.M., Ibáñez M., Albarrán F., Hernández F. (2010), Analytical strategy based on the use of liquid chromatography and gas chromatography with triple-quadrupole and time-of-flight MS analyzers for investigating organic contaminants in wastewater, *Analytical Bioanalytical Chemistry* 397:2763-2776

Pitarch E., Cervera M.I., Portolés T., Ibáñez M., Barreda M., Renau-Pruñonosa A., Morell I., López F., Albarrán F., Hernández F. (2016), *Comprehensive monitoring of organic micro-pollutants in surface and groundwater in the surrounding of a solid-waste treatment plant of Castellón, Spain*, *Science of the Total Environment* 548-549: 211-220

SANTE/11945/2015. 30 November -1 December 2015 rev.0. European Commission Directorate-General for Health & Food Safety. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed



Cátedra Reciplasa
de Gestión de Residuos Urbanos



5. Menciones a la Cátedra en Prensa Escrita 2020

5. Menciones a la Cátedra en Prensa Escrita de 2020

A continuación, se presenta una relación de las menciones a la Cátedra Reciplasa de Gestión de Residuos Urbanos de la UJI en la prensa:

Residuos y energía

(Mediterráneo, 12/12/2020)

La Càtedra BP de Medi Ambient Industrial i la de Reciplasa de Gestió de Residus Urbans de la Universitat Jaume I han dut a terme, de manera conjunta, una jornada en línia sobre residus i energia

<https://www.uji.es/com/revista/base/2020/12/12/noticiesuji/2/>

«La contaminación de las aguas contaminación de las aguas residuos de Reciplasa es baja»

(Mediterráneo, 19/11/2020)

El paper de la Universitat Jaume I com a agent actiu i col·laborador de la societat i les empreses per a potenciar l'economia circular a Castelló té un exemple en la Càtedra Reciplasa.

<https://www.uji.es/com/revista/base/2020/11/19/noticiesuji/4/>

La UJI incide en el valor de la colaboración público-privada

(Mediterráneo, 17/11/2020)

La Càtedra Reciplasa de Gestió de Residus Urbans de l'UJI té com a objectius generals el foment de la docència, la investigació, la difusió del coneixement i la innovació en el sector de gestió i tractament de residus sòlids urbans.

<https://www.uji.es/com/revista/base/2020/11/17/noticiesuji/7/>

La Cátedra Reciplasa entrega els premis Qué fem anib el fem? 2020

(Mediterráneo, 17/11/2020)

La Càtedra UJI-Reciplasa de Gestió de Residus Sòlids Urbans, en col·laboració amb el seminari d'Educació Ambiental de Castelló, han organitzat un any més el concurs escolar Quin fem amb el fem?, que premia els millors projectes d'educació mediambiental d'Educació Infantil, Educació Especial, Primària i Secundària

<https://www.uji.es/com/revista/base/2020/11/17/noticiesuji/3/>

Premios a la sostenibilidad

(El Mundo Castellón al Día, 14/11/2020)

La Càtedra UJI-Reciplasa de Gestió de Residus Sòlids Urbans va fer lliurament dels premis del concurs escolar 'Què fem amb el fem?'

<https://www.uji.es/com/revista/base/2020/11/14/noticiesuji/5/>

Gestión de los residuos urbanos

(Mediterráneo, 14/11/2020)

La Universitat Jaume I també estarà present en l'II Ecoforum a través de la Càtedra

Reciplasa de Gestió de Residus Urbans

<https://www.uji.es/com/revista/base/2020/11/14/noticiesuji/8/>

Entregan los galardones 'Què fem amb el fem?'

(Mediterráneo, 14/11/2020)

La Càtedra UJI-Reciplasa de Gestió de Residus Sòlids Urbans, en col·laboració amb el Seminari d'Educació Ambiental de Castelló, van lliurar els premis del concurs escolar Què fem amb el fem?

<https://www.uji.es/com/revista/base/2020/11/14/noticiesuji/4/>

Els Centres per la Sostenibilitat fan balanç

(Mediterráneo, 22/07/2020)

La Càtedra de Reciplasa-UJI col·labora en el projecte de sostenibilitat Recicla l'Escola

<https://www.uji.es/com/revista/base/2020/07/22/noticiesuji/3/>

La cátedra Reciplasa premia los mejores proyectos de reciclaje

(Mediterráneo, 21/06/2020)

El concurs Què fem amb el fem?, que té l'impuls de la Càtedra Reciplasa de Gestió de Residus Urbans de la Universitat Jaume I ja té els premiats, són dos centres de Castelló, un de Nules i un altre de Borriana, els premis es lliuraren al començament del curs al setembre

<https://www.uji.es/com/revista/base/2020/06/21/noticiesuji/3/>

La Cátedra Reciplasa preserva el concurso de reciclaje

(El Mundo Castellón al Día, 24/05/2020)

La Càtedra Reciplasa de Gestió de Residus Urbans de la Universitat Jaume I manté el seu compromís amb la formació en matèria de gestió sostenible dels residus, particularment quant a reducció, reutilització i reciclatge, en l'actual situació de crisi sanitària

<https://www.uji.es/com/revista/base/2020/05/24/noticiesuji/3/>

La Cátedra Reciplasa sigue con "Qué fem amb el fem?"

(Mediterráneo, 23/05/2020)

La Càtedra RECIPLASA de Gestió de Residus Urbans de l'UJI manté el seu programa d'activitats per a 2020, entre les quals està el concurs "Qué fem amb el fem?" que allarga el termini de presentació de projectes fins el 30 de maig

<https://www.uji.es/com/revista/base/2020/05/23/noticiesuji/7j/>

Reciplasa estudia la forma de reciclar mascarillas y guantes

(Mediterráneo, 01/05/2020)

La Càtedra RECIPLASA de la Universitat Jaume I col·laborarà amb l'empresa en l'elaboració d'estudis i informes sobre reciclatge de guants, mascaretes i equips de protecció utilitzats a conseqüència del COVID-19

<https://www.uji.es/com/revista/base/2020/05/01/noticiesuji/9j/>

La Cátedra Reciplasa apuesta por la formación ambiental del docente

(Mediterráneo, 06/04/2020)

La Càtedra Reciplasa de Gestió de Residus Sòlids Urbans de la Universitat Jaume I ha col·laborat amb la Comunitat de Centres per a la Sostenibilitat de Castelló en la realització de diversos tallers formatius per al professorat d'educació no universitària al llarg del primer trimestre del 2020

<https://www.uji.es/com/revista/base/2020/04/06/noticiesuji/4/>

La Càtedra Reciplasa de l'UJI i la Comunitat de Centres per la Sostenibilitat en la formació ambiental del professorat

(Castellon Informació, 04/04/2020)

La Càtedra Reciplasa de Gestió de Residus Sòlids Urbans de la Universitat Jaume I ha col·laborat amb la Comunitat de Centres per la Sostenibilitat de Castelló per a la realització de diversos tallers formatius per al professorat d'educació no universitària al llarg del primer trimestre del 2020

<https://www.uji.es/com/revista/base/2020/04/04/noticiesuji/2j/>

Un concurso escolar para la gestión de residuos

(El Mundo Castellón al Día, 11/03/2020)

La Càtedra Reciplasa de Gestió de Residus Urbans de la Universitat Jaume I de Castelló anima l'estudiantat preuniversitari a presentar els seus treballs en la tercera edició del concurs 'Què fem amb el fem?', organitzat per la càtedra amb la col·laboració del Seminari d'Educació Ambiental amb el propòsit de fomentar en els centres d'ensenyament mitjà una major conscienciació sobre la gestió responsable dels residus urbans

<https://www.uji.es/com/revista/base/2020/03/11/noticiesuji/12j/>

Tercera edició del concurs ¿què fem en el fem?

(Mediterráneo, 11/03/2020)

La Càtedra Reciplasa de Gestió de Residus Urbans de la Universitat Jaume I de Castelló anima l'estudiantat preuniversitari a presentar els seus treballs en la tercera edició del concurs Què fem amb el fem?

<https://www.uji.es/com/revista/base/2020/03/11/noticiesuji/5/>

Reciplasa anima a participar en su cátedra sobre residuos

(Mediterráneo, 11/03/2020)

La Càtedra RECIPLASA de Gestió de Residus Urbans organitza un concurs de sensibilització als estudiants de secundària sobre reciclatge i gestió de residus

<https://www.uji.es/com/revista/base/2020/03/11/noticiesuji/2/>

Formació UJI

(Mediterráneo, 25/02/2020)

Cursos de vídeo, fotografia, innovacions educatives i llengües, i premis per Alba Saura de l'Institut de la Joventut i per a Ionut Cristina Ilie de la Càtedra RECIPLASA, entre les novetats formatives a l'UJI

<https://www.uji.es/com/revista/base/2020/02/25/noticiesuji/11/>

La càtedra Reciplasa premia al millor TFM

(Mediterráneo, 19/02/2020)

La Càtedra Reciplasa de l'UJI ha atorgat el premi al millor treball final de màster (TFM) a l'estudiant Ionut-Cristian Ilie, del Màster Universitari en Eficiència Energètica i Sostenibilitat

<https://www.uji.es/com/revista/base/2020/02/19/noticiesuji/2/>

Reciplasa premia la investigació en la UJI

(El Mundo Castelló al Día, 13/02/2020)

L'estudiant del màster en Eficiència Energètica i Sostenibilitat de l'UJI, Ionut-Cristina Ilie, premiat pel seu treball final de màster per la Càtedra RECIPLASA de Gestió de Residus Urbans

<https://www.uji.es/com/revista/base/2020/02/13/noticiesuji/9/>

La Càtedra Reciplasa da el premio al mejor TFM a Ionut-Cristian Ilie

(Mediterráneo, 13/02/2020)

Premi al millor treball final de màster de la Càtedra RECIPLASA de Gestió de Residus Urbans a l'estudiants Ionut-Cristina Ilie, per un treball sobre el disseny del procés de gasificació per a combustibles sòlids

<https://www.uji.es/com/revista/base/2020/02/13/noticiesuji/7/>

Presenten les activitats de la Càtedra Reciplasa

(Mediterráneo, 08/01/2020)

La comissió mixta de seguiment de la Càtedra RECIPLASA de Gestió de Residus Urbans va presentar la memòria d'activitats previstes per a 2020

<https://www.uji.es/com/revista/base/2020/01/08/noticiesuji/16j/>

UJI

RECIPLASA[®]

<http://catedrareciplasa.uji.es>