

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 730**

51 Int. Cl.:

C02F 1/28 (2006.01)
C02F 101/30 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)
C02F 1/78 (2006.01)
C02F 1/32 (2006.01)
C02F 3/00 (2006.01)
C02F 1/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2013** **E 13187546 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019** **EP 2719667**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de aguas para reducir el efecto disruptor endocrino utilizando un organismo vivo**

30 Prioridad:

09.10.2012 FR 1259608

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.11.2019

73 Titular/es:

**VEOLIA WATER SOLUTIONS & TECHNOLOGIES
SUPPORT (100.0%)
L'Aquarène, 1 Place Montgolfier
94417 Saint-Maurice Cedex, FR**

72 Inventor/es:

**GAID, ABDELKADER y
SAUVIGNET, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 730 730 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de tratamiento de aguas para reducir el efecto disruptor endocrino utilizando un organismo vivo

5 1. Campo de la invención

El campo de la invención es el del tratamiento de las aguas residuales, ya sean de origen urbano o industrial.

10 Más precisamente, la invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de las aguas para reducir el contenido en contaminantes susceptibles de inducir un efecto disruptor endocrino o de tener un efecto tóxico y/o genotóxico.

2. Técnica anterior

15 Los procedimientos de tratamiento de aguas residuales urbanas y/o industriales permiten degradar la parte esencial de la contaminación orgánica contenida en estas. Sin embargo, la mayor parte de los procedimientos actuales tienen como objetivo disminuir la concentración de los compuestos orgánicos diversos contenidos en estas aguas, sin tener en cuenta la eventual producción de subproductos de degradación. Los compuestos orgánicos residuales y tales subproductos de degradación pueden tener efectos biológicos aditivos, sinérgicos o antagonistas que no se reflejan por un simple valor de su concentración en el agua.

25 Algunos de estos compuestos orgánicos denominados "disruptores endocrinos" o "sustancias con efecto disruptor endocrino" se revelaron tóxicos para las especies vivas expuestas, especialmente sobre los organismos acuáticos de los medios receptores de los vertidos de estación de depuración. Están constituidos de moléculas naturales o fabricadas por el hombre que poseen propiedades hormono-miméticas: se vinculan a receptores de hormonas naturales e interfieren así con uno o varios procesos hormonales que controlan, por ejemplo, el comportamiento, la síntesis de proteínas, la secreción, el transporte de moléculas, la reproducción y otros procesos vitales. Sus efectos tóxicos, incluso genotóxicos, pueden impactar sobre el organismo de un individuo expuesto, pero también sobre la descendencia de un individuo expuesto.

30 Con el deseo de conservación del medioambiente, y corolariamente de conservación de la salud humana, la disminución de este efecto disruptor endocrino y/o de los efectos tóxicos y genotóxicos en las aguas urbanas y/o industriales se ha convertido en un objetivo importante de los procedimientos de tratamiento de éstas.

35 Uno de los objetivos de estos tratamientos es, por lo tanto, la eliminación de la materia orgánica. En el ámbito de los procesos de tratamiento generalmente utilizados al final de sectores, además de la eliminación de microorganismos patógenos, la eliminación de estas sustancias orgánicas se lleva lo más lejos posible.

40 El estado de la técnica propone diferentes procedimientos de tratamiento de las aguas que utilizan compuestos clorados, ozono, radiaciones ultravioletas, etc. En particular, se conoce utilizar una etapa de adsorción, por un carbón activo denominado carbón activo o una etapa de adsorción y/o de intercambio (intercambio de iones) con la ayuda de resinas sintéticas o de elementos naturales como las zeolitas, unos compuestos orgánicos contenidos en el agua a tratar: estos tratamientos se combinan a veces con una etapa de oxidación de los compuestos orgánicos por el ozono, el peróxido de hidrógeno o la radiación UV a fin de facilitar su degradación. Se conoce la solicitud de patente americana US 2002/104787 A1 que se refiere, especialmente, a un sistema de control de una instalación de potabilización del agua. El problema que esta técnica pretende resolver es poder optimizar la cantidad de materiales inyectados en el agua a tratar a fin de limitar la formación de trihalometano, un compuesto carcinógeno.

50 La eficacia de estos procedimientos sobre la reducción de los disruptores endocrinos en el agua se evalúa por unas mediciones en laboratorio, complejas y particularmente costosas. Además del coste de estos análisis, los resultados de estos análisis no están disponibles antes de al menos una semana. Este plazo particularmente largo impide cualquier reactividad por parte de los operarios sobre la cadena del procedimiento de tratamiento del agua, y especialmente ajustar la dosis de reactivos a inyectar en el agua a tratar a la calidad del agua entrante. Por lo tanto, y debido al principio de precaución, los reactivos adsorbentes se inyectan a dosis alta, lo que aumenta considerablemente el coste del procedimiento de tratamiento del agua.

55 Además, estos análisis no pueden llevarse a cabo en continuo: sólo unas muestras extraídas a intervalos regulares sufren estos ensayos. La información obtenida no es entonces completamente fiable, ya que refleja sólo una situación a un tiempo dado y en ningún caso la realidad de la calidad de las aguas en continuo.

60 Otro inconveniente de esta técnica es que sólo se ensayan algunos disruptores endocrinos y compuestos tóxicos y/o genotóxicos. Ahora bien, existen miles de moléculas implicadas en estos fenómenos, que pueden impactar la salud humana y el medioambiente, y todas no están listadas. Por otro lado, algunos compuestos pueden no tener impacto sobre el organismo o el medioambiente solo pero tener un efecto particularmente deletéreo sobre la salud o el medioambiente cuando se encuentran en presencia de otros compuestos. Los análisis en laboratorio, cuyo objetivo

es determinar la presencia y la concentración por compuesto de un efecto disruptor endocrino y/o tóxico y/o genotóxico, no permiten por lo tanto poner en evidencia este efecto sinérgico.

Es para este propósito para el que se han realizado métodos alternativos, basados en la observación de organismos animales vivos en estas aguas. Algunos de estos métodos se basan en la observación del comportamiento de los animales (como los dafnias y las truchuelas) y de sus modificaciones para deducir un efecto disruptor.

Se conoce además la solicitud de patente alemana DE-3714612-A1 que se refiere especialmente a una cepa de bacterias luminiscentes *Klebsiella panticola* pDB 101 K 70 B y su utilización con fines analíticos, especialmente para evaluar la calidad de las aguas residuales y de los sistemas de depuración. Este documento explica que las bacterias luminiscentes utilizan los nutrimentos que encuentran en el medio a fin de producir luz. La presencia de materiales tóxicos inhibe la emisión de luz por las bacterias y permite detectar su presencia.

Se conoce también la publicación de Zhenfang *et al.* (Zhenfang *et al.*, Journal of Hazardous Material, 186 (2011) 1351-1354) que describe especialmente la utilización de bacterias fotoluminiscentes, *V. qinghaiensis* y *P. phosphoreum*, que describe un método basado en el principio de la medición de la reducción de la luminiscencia emitida por las bacterias cuando están en presencia de sustancias tóxicas. Los resultados se ponderan por el análisis de una muestra control en paralelo.

Otros métodos utilizan el recuento de población para poner en evidencia una mortalidad anormal y poner en relación esta observación con una eventual toxicidad presente en el agua. Sin embargo, estos métodos siguen siendo completamente aleatorios, ya que diferentes parámetros pueden intervenir y no todos se dominan. No permiten entonces poner claramente en relación las observaciones hechas sobre los animales y la presencia eventual de un compuesto contaminante en el agua. Además, estos tipos de ensayos incluyen una frecuencia muy importante de "falsos positivos". No permiten tampoco explotar simplemente los resultados de estas observaciones según una simple ley dosis-respuesta. Además, estos métodos son costosos ya que necesitan una vigilancia constante de los organismos.

3. Objetivos de la invención

La invención tiene especialmente por objetivo paliar estos inconvenientes de la técnica anterior.

Más precisamente, un objetivo de la invención es proporcionar, en al menos un modo de realización, un procedimiento de tratamiento del agua que permite eliminar, o como mínimo disminuir, la presencia de los compuestos que tienen un efecto disruptor endocrino y/o tóxico y/o genotóxico en el agua tratada.

Otro objetivo de la invención es poner en práctica, en al menos un modo de realización, un procedimiento que permite ajustar rápidamente, en algunas decenas de minutos, incluso instantáneamente, la dosis de reactivos inyectados.

La invención tiene también como objetivo poner en práctica, en al menos un modo de realización, un procedimiento de tratamiento del agua que tenga en cuenta la situación real de la contaminación del agua.

La invención tiene también como objetivo poner en práctica, en al menos un modo de realización, un procedimiento de tratamiento del agua que sea fácil de realizar.

4. Descripción de la invención

Estos objetivos, así como otros que aparecerán a continuación, se alcanzan con la ayuda de un procedimiento de tratamiento de agua a tratar para reducir el contenido en contaminantes susceptibles de inducir un efecto disruptor endocrino y/o un efecto tóxico y/o genotóxico, comprendiendo dicho procedimiento:

- una etapa de adsorción que comprende una puesta en contacto de dicha agua a tratar con una cantidad de al menos un reactivo adsorbente que produce una mezcla de agua y de reactivo adsorbente;

- una etapa de separación líquido-sólido de dicha mezcla que produce agua tratada y lodos.

Según la invención, dicha etapa de adsorción está precedida y/o dicha etapa de separación líquido sólido está seguida de una etapa de puesta en contacto de dicha agua a tratar y/o de dicha agua tratada respectivamente con al menos un organismo vivo acuático, dicho organismo acuático vivo es un organismo acuático genéticamente modificado, que se encuentra en estado embrionario y que pertenece al grupo que incluye a peces y anfibios; y el valor de al menos una propiedad de dicho organismo vivo está correlacionado con la concentración de dichos contaminantes de dicha agua a tratar y/o de dicha agua tratada, dicha propiedad es una señal visual de fluorescencia emitida por dicho organismo vivo cuya intensidad es cuantificable y correlacionada con la concentración de dicha agua a tratar en dichos contaminantes. Además, dicho procedimiento comprende:

- una etapa de evaluación en continuo del valor de dicha propiedad por medición de la fluorescencia emitida por los organismos vivos acuáticos;

- una etapa de ajuste de la cantidad de reactivo adsorbente mezclado con el agua durante dicha etapa de adsorción en función de dicho valor obtenido en dicha etapa de evaluación.

Así, la invención se basa en un enfoque totalmente nuevo y original que consiste en asociar una etapa de adsorción de los compuestos orgánicos que tienen un efecto tóxico y/o genotóxico y/o disruptor endocrino a una etapa de detección en continuo y en tiempo real de estos compuestos por la puesta en contacto del agua tratada o a tratar con unos organismos vivos. La utilización de organismos vivos para detectar la presencia de al menos un compuesto que tiene un efecto disruptor endocrino y/o tóxico y/o genotóxico permite detectar la presencia de tal compuesto, incluso a baja concentración. Permite también poner en evidencia un posible efecto tóxico o disruptor que resultaría de la sinergia de diferentes compuestos, lo que no está permitido por los análisis en laboratorios actuales. Finalmente, permite también proporcionar unos resultados sensibles, fiables, rápidos y que reflejan la realidad de la contaminación del agua de manera predictiva.

Esta etapa de detección de la contaminación por los organismos vivos tiene por objeto, cuando se coloca aguas arriba de la etapa de adsorción, detectar la presencia de compuestos contaminantes que tienen un posible efecto disruptor endocrino y/o tóxico y/o genotóxico. Permite también controlar la inyección de reactivos adsorbentes y su cantidad en el agua a tratar y, por lo tanto, ajustar automáticamente esta cantidad en caso en particular de aparición de una importante contaminación del agua a tratar. Por lo tanto no es más necesario inyectar sistemáticamente fuertes dosis de reactivo adsorbente en el agua a tratar, lo que permite realizar importantes ahorros. Por el contrario, en caso de alta contaminación del agua por compuestos que tienen un efecto disruptor endocrino y/o tóxico y/o genotóxico, el procedimiento según la invención permite aumentar la cantidad de reactivos a inyectar en consecuencia. El procedimiento según la invención permite mejorar la reactividad del procedimiento de tratamiento de las aguas a las variaciones de calidad del agua que entra en la instalación.

Cuando la etapa de detección se coloca a la salida de la instalación de tratamiento de las aguas, permite evaluar la eficacia del procedimiento de tratamiento del agua y de su capacidad para eliminar, o como mínimo, disminuir, la concentración de compuestos disruptores endocrinos y/o tóxicos y/o genotóxicos. Permite también poner en práctica un circuito de regulación de la cantidad de reactivos adsorbentes inyectados en las aguas a tratar. En efecto, en caso de importante contaminación del agua, la cantidad de reactivos adsorbentes puede infravalorarse y pueden subsistir unos compuestos que tienen un efecto disruptor endocrino y/o tóxico y/o genotóxico. La detección de esta anomalía permite corregir automática y rápidamente la cantidad de reactivos adsorbentes a inyectar en las aguas tratadas. Permite también determinar cuándo disminuir de nuevo las dosis de reactivos adsorbentes cuando el pico de contaminación haya pasado.

El procedimiento según la invención ofrece por lo tanto una solución para el tratamiento de las aguas residuales: permite por un lado tratar el agua y eliminar, o como mínimo disminuir, la concentración de compuestos nocivos para la salud humana y el medioambiente gracias a la realización de una etapa de adsorción de estos compuestos, y por otro lado evaluar la eficacia del procedimiento utilizado y regular más finamente la dosis de reactivos adsorbentes inyectados en el agua a tratar.

Así, el procedimiento según la invención permite una más alta reactividad frente a las variaciones de la calidad del agua entrante, una mejor optimización de las cantidades de reactivos adsorbentes inyectados en función de la calidad del agua entrante y una reactividad más alta frente a las variaciones de la calidad del agua entrante.

Se pueden citar, a título de ejemplo de reactivos que son convenientes para poner en práctica la invención, el carbón activo en polvo (CAP), las resinas sintéticas, las zeolitas, etc. Preferentemente, el adsorbente es el CAP.

En una variante interesante de la invención, el procedimiento comprende además una etapa de oxidación química en la que la inyección de un oxidante químico se lleva a cabo aguas arriba o durante la etapa de adsorción, siendo la cantidad de dicho oxidante químico a inyectar determinada por dicha etapa de evaluación en continuo del valor de dicha propiedad. Se puede citar a título de ejemplo de oxidantes químicos que convienen para la realización de la invención el ozono, el aire, el peróxido de hidrógeno. Preferentemente, el oxidante utilizado es el ozono solo o combinado con una adición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Otro modo de realización comprende el pre-tratamiento del agua a tratar por unas radiaciones UV combinadas con una inyección de ozono, peróxido de hidrógeno o de óxido de titanio (TiO_2).

Los oxidantes como el ozono y el peróxido de hidrógeno son conocidos por ser "nocivos" para los organismos vivos. Sin embargo, los inventores han constatado que el acoplamiento oxidación-adsorción permite producir un agua sin residuo de oxidante. En consecuencia, esta etapa de oxidación no es peligrosa para los organismos vivos.

El oxidante puede así inyectarse directamente en la cuba de adsorción o bien aguas arriba de la cuba a través de un mezclador estático.

En un modo de realización ventajoso, la cantidad de reactivo adsorbente mezclada con agua durante dicha etapa de adsorción es proporcional a dicho valor obtenido a dicha etapa de evaluación. Este modo de realización permite ajustar muy exactamente la cantidad de reactivos adsorbentes a las variaciones que aparecen en la calidad del agua a tratar. Se realizan así importantes ahorros en la cantidad de reactivos utilizada.

5

En otro modo de realización interesante, la inyección de dicho reactivo adsorbente en dicha agua a tratar se inicia cuando dicho valor obtenido de dicha etapa de evaluación se vuelve superior o igual a un umbral predeterminado.

10

Este modo de realización permite también adaptar la cantidad de reactivos adsorbentes y/o de oxidante químico a inyectar en función de la calidad del agua a tratar. La fijación de un umbral de inicio de la inyección podría correlacionarse con la existencia de una norma que define un umbral de contaminación aceptable. Sería también posible fijar un umbral de inicio en función del umbral de impacto fisiológico comprobado sobre la especiación sexuada de los peces o bien la metamorfosis de los batracios.

15

Dicha etapa de ajuste de la cantidad de reactivo adsorbente mezclado con el agua durante dicha etapa de adsorción se realiza en función de dicho valor obtenido de dicha etapa de evaluación, que resulta de haber puesto en contacto dicha agua a tratar con dicho organismo vivo.

20

Esta característica permite regular la dosis de reactivos adsorbentes y químicos a inyectar en el agua en función de la calidad del agua que entra en la instalación de tratamiento del agua. Por lo tanto, es particularmente importante cuando la etapa de detección de los compuestos que tiene un efecto disruptor endocrino y/o tóxico y/o genotóxico por al menos un organismo vivo se realiza aguas arriba de la etapa de adsorción de estos compuestos.

25

Ventajosamente, el procedimiento según la invención comprende una etapa de control de la calidad de dicha agua tratada producida, comprendiendo dicha etapa de control una sub-etapa de determinación de una información representativa de la calidad de dicha agua tratada en función de dicho valor obtenido de dicha etapa de evaluación que resulta de la puesta en contacto de dicha agua tratada con dicho organismo vivo.

30

El procedimiento según la invención permite también evaluar en continuo el agua tratada a fin de evaluar su calidad en la salida de la instalación y los rendimientos del procedimiento utilizado. Estos datos sobre la calidad son importantes para un seguimiento de la calidad regular de las instalaciones y una evaluación del rendimiento del procedimiento utilizado.

35

Dicha propiedad es una señal visual emitida por dicho organismo vivo cuya intensidad es cuantificable y correlacionada con la concentración de dicha agua a tratar en dichos contaminantes.

40

La medición de una señal visual y la cuantificación de su intensidad pueden realizarse fácilmente por unos dispositivos existentes, particularmente fiables. Así, el procedimiento según la invención permite expresar la contaminación del agua en una señal claramente identificable y cuantificable.

Dicha señal visual es la fluorescencia.

45

En este modo de realización, la fluorescencia podrá emitirse por al menos un organismo acuático cuyo genoma se habrá modificado para reaccionar a la presencia de al menos un compuesto disruptor endocrino y/o tóxico y/o genotóxico. La emisión de la fluorescencia puede ser proporcional a la concentración de compuesto disruptor endocrino y/o tóxico y/o genotóxico, o bien correlacionable con la presencia de tal compuesto sin reflejar su concentración real en el agua. Además, esta fluorescencia puede relacionarse con un umbral conocido denominado de impacto fisiológico o bien sobre la especiación sexuada de los peces (ensayo OCDE 299 + 230) o bien sobre la metamorfosis de los batracios (ensayo OCDE 231).

50

En un modo de realización preferido, dicha o dichas etapas de evaluación son realizadas *in situ*. Así, el procedimiento según la invención puede fácilmente implementarse sobre unas instalaciones preexistentes. Por otro lado, se suprime así el riesgo de diseminación de organismos acuáticos genéticamente modificados.

55

Dicho organismo acuático es un organismo animal acuático genéticamente modificado.

60

Dicho organismo acuático se encuentra en estado embrionario. Tales organismos acuáticos embrionarios presentan la ventaja de ser en parte transparentes, lo que facilita la lectura de su fluorescencia cuando se produce. La utilización de organismo acuático en la fase embrionaria permite especialmente detectar los compuestos que tienen un efecto deletéreo sobre los fetos y los embriones únicamente. Esto permite también observar el desarrollo de los embriones sometidos a estos contaminantes y relacionar los niveles de contaminación con unos efectos precisos sobre el organismo. Preferentemente, el organismo acuático en la fase embrionaria permite la detección de cualquier compuesto nocivo, sea cual sea su concentración en el agua. Esto constituye así una alternativa ética a la experimentación animal, siendo los embriones desprovistos de córtex y no sintiendo por lo tanto el dolor. Este aspecto reviste una gran importancia cuando se trata de detectar la presencia de un disruptor endocrino. En efecto, estos compuestos presentan la particularidad de tener un impacto sobre el desarrollo y el funcionamiento de los

65

organismos vivos, incluso a muy baja dosis. Además, la detección reviste un carácter predictivo de las malformaciones eventuales futuras en la fase adulta gracias al conocimiento del desarrollo fisiológico de los embriones.

5 Dicho organismo vivo pertenece al grupo que comprende los peces y los anfibios. En efecto, estos organismos parecen ser particularmente sensibles a los disruptores endocrinos. Se ha observado ya un fenómeno de reversión sexuada sobre las larvas de batracios.

10 Una instalación de tratamiento de agua para la puesta en práctica de un procedimiento según la invención comprende:

- una zona de tratamiento por adsorción que comprende medios de inyección de al menos un reactivo adsorbente en dicha agua a tratar;

15 - una zona de separación líquido-sólido cuya entrada comunica con la salida de dicha zona de tratamiento por adsorción, comprendiendo dicha zona de separación líquido-sólido unos medios de evacuación de un agua tratada y unos medios de extracción de lodos;

20 - una zona de puesta en contacto de dicha agua a tratar y/o de dicha agua tratada con al menos un organismo vivo acuático, correlacionándose el valor de al menos una propiedad de dicho organismo vivo con la concentración en dichos contaminantes de dicha agua a tratar y/o de dicha agua tratada;

- unos medios de evaluación en continuo del valor de dicha propiedad;

25 - unos medios de ajuste de la cantidad de reactivo adsorbente inyectada en dicha agua a tratar por dichos medios de inyección en función de dicho valor obtenido por dichos medios de evaluación.

30 En una variante, la instalación según la invención comprende además unos medios de oxidación química del agua a tratar, seleccionándose estos medios entre una cuba de ozonización situada aguas arriba de dicha zona de tratamiento por adsorción, unas lámparas UV y unos medios de inyección de un oxidante químico aguas arriba o en la zona de tratamiento por adsorción.

35 Así, la instalación según la invención permite ajustar la cantidad de reactivos adsorbentes, y eventualmente de oxidante químico, a inyectar en el agua a tratar/en el agua tratada en función de su nivel de contaminación por unos compuestos disruptores endocrinos y/o tóxicos y/o genotóxicos. Permite también evaluar la eficacia del procedimiento utilizado en la salida de la instalación sobre el agua tratada.

40 Dichos medios de ajuste ajustan la cantidad de reactivo adsorbente mezclada con dicha agua a tratar en función de dicho valor obtenido por dichos medios de evaluación que resultan de poner en contacto dicha agua a tratar con dicho organismo vivo.

45 Este modo de realización permite ajustar la cantidad de reactivos adsorbente de manera muy precisa a la cantidad de compuestos contaminantes en el agua entrante. Así, el tratamiento del agua es más eficaz suprimiendo al mismo tiempo el desperdicio de reactivos dictado por el principio de precaución cuando el agua está poco contaminada.

50 La instalación comprende unos medios de control de la calidad de dicha agua tratada, comprendiendo dichos medios de control unos medios de determinación de una información representativa de la calidad de dicha agua tratada en función de dicho valor obtenido por dichos medios de evaluación que resulta de la puesta en contacto de dicha agua tratada con dicho organismo vivo.

55 Esta característica permite por un lado poner en práctica un circuito de ajuste y de regulación de la cantidad de reactivos adsorbentes a inyectar en el agua a tratar en función de la calidad del agua tratada, es decir a la salida de la instalación. Permite también evaluar la eficacia del procedimiento utilizado y recoger unos datos útiles para la comprensión de los contaminantes presentes en las aguas y sus impactos sobre la salud y el medioambiente. Permite también verificar que el agua a la salida presenta una calidad aceptable para su distribución en el medioambiente y eventualmente su reutilización.

5. Lista de las figuras

60 Otras características y ventajas de la invención aparecerán más claramente a la lectura de la descripción siguiente de un modo de realización preferido, dado a título de simple ejemplo ilustrativo y no limitativo, y de los dibujos anexos, entre los cuales:

65 - la figura 1 presenta una sinóptica de un modo de realización de una instalación para la realización del procedimiento según la invención.

- la figura 2 presenta una sinóptica de otro modo de realización de una instalación para la realización del procedimiento según la invención.

- la figura 3 es un gráfico que presenta los resultados de ensayos de calibración del procedimiento según la invención sobre la medición de hormonas estrogénicas.

6. Ejemplos

El principio general de la invención se basa en la utilización de organismos vivos, acuáticos y genéticamente modificados, capaces de detectar la presencia de un compuesto disruptor endocrino y/o tóxico y/o genotóxico, sea cual sea su concentración en el agua. La detección de esta contaminación y su cuantificación permite ajustar muy rápidamente los rendimientos del procedimiento de tratamiento del agua y en particular la cantidad de reactivos adsorbentes, y eventualmente oxidantes, inyectados en el agua a tratar, en función de la calidad del agua que entra en la instalación. Este procedimiento permite por lo tanto, en una primera fase, realizar importantes ahorros en la cantidad de reactivos utilizada y producir un agua de mejor calidad. Permite también detectarla presencia de un compuesto nocivo para la salud del hombre, de los animales o del medioambiente de manera rápida, precisa y fiable. Permite además comprender mejor el mecanismo de acción de estos compuestos sobre los organismos vivos.

6.1. Descripción de un primer modo de realización de la invención

Se presenta, en relación con la figura 1, un primer modo de realización de una instalación para la realización del procedimiento según la invención.

El agua a tratar entra en una canalización 1. Una parte del agua a tratar se desvía por una canalización 21 hacia una célula de análisis aguas arriba 2. La célula de análisis 2 comprende una piscina que contiene agua a tratar en la que evolucionan unos embriones de organismos acuáticos 22 como larvas de batracios o alevines de peces genéticamente modificados disponibles en el comercio (OGM clase 1). Estos embriones 22 emiten una fluorescencia cuando se encuentran en contacto con un compuesto disruptor endocrino y/o tóxico y/o genotóxico presente en el agua en la cual se encuentran. Cabe señalar que la célula de análisis aguas arriba 2 puede aislarse por un recinto de confinamiento 2a (que figura en línea discontinua en la figura 1) a fin de impedir cualquier fuga de estos organismos genéticamente modificados hacia el exterior. Preferentemente, la intensidad de la fluorescencia emitida por estos organismos acuáticos es proporcional a la cantidad de compuestos disruptores endocrinos y/o tóxicos y/o genotóxicos.

La célula 2 comprende también un sensor capaz de medir la fluorescencia emitida por los embriones 22. La medición obtenida está integrada por un sistema de regulación (no representado).

Una cantidad de reactivo adsorbente apropiado para el tratamiento del agua para disminuir el contenido en compuestos disruptores endocrinos y/o tóxicos y/o genotóxicos, y que está en el presente modo de realización un carbón activo en polvo (CAP) se introduce en el agua a tratar. Esta inyección de reactivo adsorbente se efectúa, en el modo de realización aquí descrito, gracias a una canalización 3 prevista aguas arriba de una cuba de adsorción 4 provista de medios de agitación (no representados). Cabe señalar que en otros modos de realización, esta inyección podrá efectuarse directamente en la cuba 4.

En esta cuba de adsorción 4 el agua se pone en contacto con el reactivo adsorbente durante un tiempo de aproximadamente 10 minutos. Esta etapa de adsorción se acopla preferentemente a una etapa de oxidación. En el ámbito del modo de realización descrito, la oxidación acoplada se efectúa por una inyección de ozono que puede llevarse a cabo o bien directamente en la cuba 4 por una canalización 4a unida a unos difusores (no representados), o bien por una inyección en línea aguas arriba de la cuba 4 gracias a una canalización 4b (representada en línea discontinua en la figura 1) y con la ayuda de un mezclador estático (no representado).

Esta etapa de adsorción permite fijar una gran parte de los compuestos orgánicos que tienen posiblemente un efecto disruptor endocrino y/o tóxico y/o genotóxico sobre las partículas de reactivo adsorbente. Permite además eliminar un residual de oxidante que puede ser nefasto para la vida y el desarrollo de los embriones.

Después de la etapa de adsorción, el agua sufre una etapa de coagulación en una cuba 5 en la que se inyecta un coagulante 51, después una etapa de floculación en una cuba 6 en la cual se inyecta un floculante 61. Estas etapas se llevan a cabo según cualquier método bien conocido por el experto en la técnica. El agua se lleva después hacia un sistema de separación sólido-líquido como un decantador laminar 7 que permite separar el agua clarificada y tratada 9 de los lodos de decantación 10. Cabe señalar que se podrá utilizar cualquier tipo de sistema de separación líquido-sólido tal como un sistema de filtración, preferiblemente granular o mecánico.

Los lodos que contienen el reactivo adsorbente son en gran parte renovados en la cuba 4 por la canalización 12. Esto permite el reciclaje de una gran parte del reactivo adsorbente, lo que contribuye a disminuir los costes del

procedimiento. La parte de los lodos extraída por la canalización 10 se envían, por su parte, preferiblemente hacia una etapa de tratamiento biológico de las aguas o bien hacia un tratamiento de los lodos.

Una parte del agua clarificada 9 se extrae y se lleva en continuo hacia la célula 8, cuya estructura es idéntica a la célula 2 y que puede también protegerse por un recinto de confinamiento 8a: comprende también una cuba que contiene unos embriones de organismos acuáticos 82 genéticamente modificados (OGM clase 1) a fin de emitir una fluorescencia cuando entran en contacto con un contaminante disruptor endocrino y/o tóxico y/o genotóxico. Los embriones 82 son preferentemente de la misma especie que los embriones 22. La célula 8 comprende también un sensor capaz de medir la fluorescencia emitida por los embriones 82. La medición obtenida se integra por el sistema de regulación (no representado).

El sistema de regulación calcula permanente o regularmente el porcentaje de reducción de la fluorescencia gracias a las mediciones efectuadas por los sensores de las células 2 y 8. Este porcentaje traduce el porcentaje de reducción de la concentración de compuestos que tienen un efecto tóxico, genotóxico o disruptor endocrino de manera predictiva.

El sistema de regulación compara la fluorescencia medida gracias a la célula 8 a un valor umbral de fluorescencia de referencia que corresponde a una concentración en tales compuestos más allá del cual puede observarse un impacto fisiológico. Cuando el sistema de regulación detecta que la fluorescencia medida gracias a la célula 8 es igual o superior al valor umbral de referencia, una distribución de una cantidad de reactivo adsorbente nuevo se inicia casi inmediatamente para aumentar la concentración de reactivo adsorbente en el agua a tratar.

Las células 2 y 8 proporcionan unos resultados de intensidad de fluorescencia medida. Estas intensidades se ponen en relación con la cantidad de reactivo adsorbente a inyectar en el agua a tratar según una simple ley dosis-respuesta, tal como se representa en la figura 3. En función de las observaciones realizadas sobre los embriones de organismos acuáticos, es posible determinar un umbral de fluorescencia a partir del cual se constata un estado patológico o unos efectos nocivos comprobados sobre el desarrollo de los embriones. Estos efectos pueden ser diversos: malformaciones, mortalidad de los embriones, perturbación de la reversión sexual, disminución del crecimiento, etc. Esta mejor comprensión de la toxicidad de los compuestos presentes en el agua no se permitía con los métodos de la técnica anterior.

6.2. Descripción de un segundo modo de realización de la invención

Se presenta en relación con la figura 2 un segundo modo de realización de la invención.

El agua a tratar entra en una canalización 10. Una parte del agua a tratar se desvía por una canalización 210 hacia una célula de análisis aguas arriba 20. La célula de análisis 20 comprende una piscina que contiene agua a tratar en la que evolucionan unos embriones de organismos acuáticos 220 como larvas de batracios o alevines de peces genéticamente modificados. Esta célula está también provista de medios de detección de la fluorescencia, tal como un sensor, que permite detectar, medir y registrar la fluorescencia emitida por los embriones 220. Estos medios de detección se unen a un sistema de regulación (no representado).

El agua a tratar 10 entra después en una cuba de adsorción 40 provista de medios de agitación 41 denominada cuba de pre-contacto, para ponerse en contacto con el reactivo adsorbente, aquí un CAP, que es principalmente un reactivo adsorbente empleado 30 con un complemento como necesidad del reactivo adsorbente nuevo 31.

Esta etapa de adsorción se acopla preferiblemente a una etapa de oxidación. En el ámbito del modo de realización descrito, la oxidación acoplada se efectúa por una inyección de ozono directamente en la cuba 40 por una canalización 42. En otro modo de realización, la inyección de oxidante podrá efectuarse por una inyección en línea aguas arriba de la cuba 40.

Esta etapa de pre-contacto puede proseguirse, si es necesario, en una cuba de mezcla 45 antes de sufrir una etapa de coagulación que puede efectuarse con la ayuda de un mezclador estático 50 (o una cuba agitada) y en el que se inyecta un reactivo coagulante 51. Cabe señalar que la presencia de la cuba de mezcla 45 entre la cuba de pre-contacto 40 y el mezclador estático 50 es opcional. El agua coagulada se canaliza a una piscina de floculación 60, en la que se inyecta un floculante 61, que contiene una guía de flujo 62. Simultáneamente, se inyecta un lastre 110, que puede ser microarena o cualquier otro material lastrante. Este método se conoce bajo el nombre de floculación decantación de flóculos lastrados.

El agua se lleva después hacia un decantador laminar 70 que permite separar el agua clarificada y tratada 90 de los lodos 100. Estos lodos 100, después de haberse enviado hacia una instalación de separación del lastre de los lodos, aquí un hidrociclón 110, sufren después un espesamiento 35. Los lodos así espesados 32 se separan en dos partes: se devuelve la mayor parte, que contiene el reactivo adsorbente 30, al principio de la instalación, en la cuba de pre-contacto 40. La parte de los lodos extraídos 32 se envía preferiblemente hacia una etapa de arrastre biológico de las aguas o bien hacia un tratamiento de los lodos.

El lastre recuperado en salida del hidrociclón se inyecta de nuevo a nivel del guía-flujo presente en la piscina de floculación 60.

Una parte del agua clarificada 90 se extrae y se lleva en continuo hacia la célula 80 cuya estructura es idéntica a la célula 20.

Un sistema de regulación (no representado) integra las señales emitidas por los medios de detección de la fluorescencia medida sobre el agua a tratar y sobre el agua tratada, calcula el porcentaje de reducción de la fluorescencia, la compara con un porcentaje de reducción de referencia e inicia una distribución de una cantidad de CAP nuevo si el porcentaje de reducción observado es inferior al porcentaje de referencia. En función de las señales emitidas y del calibrado del procedimiento, el sistema de regulación puede así modificar la cantidad de reactivos adsorbentes a inyectar, especialmente en lo que se refiere al reactivo nuevo 31 a fin de no desperdiciar inútilmente el reactivo adsorbente.

6.3. Ensayo de calibración

Se ha realizado un ensayo de calibración de una instalación para la realización del procedimiento según la invención, con el objetivo de determinar un valor umbral en disruptores endocrinos aceptable en el agua tratada. Este ensayo de calibración permite también discriminar la fluorescencia natural del agua y la fluorescencia basal de los organismos acuáticos genéticamente modificados, relacionados con el funcionamiento normal de los genes, de la fluorescencia emitida por estos mismos organismos cuando detectan la presencia de un contaminante disruptor endocrino y/o tóxico y/o genotóxico. La fluorescencia del agua y la fluorescencia basal de los organismos acuáticos genéticamente modificados son asimilables a un ruido de fondo que es necesario evaluar a fin de eliminarlo de la señal medida en presencia de un contaminante.

El disruptor seleccionado como ejemplo es el estrógeno, que se encuentra en las aguas residuales urbanas. Más precisamente, unas larvas de batracios genéticamente modificados se ponen en contacto con unas concentraciones conocidas y crecientes en estrógenos, a fin de determinar la concentración máxima aceptable en el agua tratada y que no provoca ningún efecto fisiológico sobre las larvas. Estas concentraciones se pusieron en relación con las intensidades de fluorescencia medidas. Estos resultados se presentan en la figura 3.

Por supuesto, se puede utilizar en lugar del estrógeno como disruptor, cualquier otra molécula que tiene un impacto sobre el eje hormonal estrogénico. De la misma manera, se puede utilizar cualquier otra molécula que tiene un impacto tiroideo.

Se constata a la lectura de este gráfico que las larvas de batracios son sensibles a muy bajas dosis de estrógenos como el etinil-oestradiol (EE2) ($2,5 \times 10^{-10}$ mol/l) y emiten una intensidad de fluorescencia detectable y cuantificable. Se constata que la concentración en estrógeno conduce a una reversión fisiológica a partir de 2×10^{-9} mol/l. Esta concentración se pone en relación con la intensidad de fluorescencia medida. La intensidad de fluorescencia correspondiente puede entonces registrarse como el valor umbral predeterminado que iniciará una regulación de la cantidad de reactivo adsorbente inyectado en el agua a tratar.

6.4. Rendimiento del procedimiento según la invención sin inyección de ozono

Los rendimientos del procedimiento según la invención se evaluaron para el tratamiento de aguas residuales municipales por la extracción regular de muestras de agua tratada, a la salida de instalación, sobre un periodo de 6 meses. El reactivo adsorbente utilizado para la etapa de adsorción es el polvo de carbón activo en polvo de Norit® a una concentración de 10 ppm. El coagulante utilizado es el cloruro de hierro FeCl_3 a una concentración comprendida entre 4-5 mg/l expresada en Fe.

Los rendimientos del procedimiento de tratamiento del agua se resumen en la tabla 1 siguiente:

Tabla 1 – Calidad del agua tratada a la salida de la invención

Parámetros	Media de las mediciones (mg/l)	Máximo medido (mg/l)
Materia en suspensión	<3	<5
Demanda química en oxígeno	12,6	20
Carbono orgánico Total	3,4	6,2
Fósforo Total	<0,1	<0,2

Según la tabla 1, el procedimiento según la invención permite obtener un agua de buena calidad, clara y adaptada a la vida acuática de los embriones anteriormente citados.

También se han evaluado los rendimientos del procedimiento según la invención para eliminar los disruptores endocrinos. Varias moléculas conocidas por su papel nocivo sobre la salud, como el atenolol, el benzotriazol, el

hidroclorotiazido, el benzafibrato, la carbamazepina, la claritromicina, el diclofenaco, la trimetoprima, la venlafaxina, el metoprolol, el metil-benzotriazol, el ácido mefenámico y la pirimidona, se buscaron y midieron en el agua a tratar y en el agua tratada. Con la excepción del benzotriazol que es un agente corrosivo, las otras sustancias son unos disruptores endocrinos conocidos y comúnmente buscados durante análisis en laboratorio.

Los rendimientos de eliminación son superiores al 75% para el atenolol, el bentirol y el hidroclorotiazol, y superiores al 80% para las otras moléculas. Estos resultados demuestran la eficacia del procedimiento según la invención para eliminar los contaminantes disruptores endocrinos y/o tóxicos y/o genotóxicos del agua.

Cabe señalar que unos resultados similares se obtuvieron gracias a las instalaciones representadas en la figura 1 y en la figura 2.

6.5. Rendimiento del procedimiento según la invención con inyección de ozono

Los rendimientos del procedimiento según la invención, con inyección de ozono, se han evaluado para el tratamiento de aguas residuales municipales por la extracción regular de 65 muestras de agua tratada, a la salida de instalación, sobre un periodo de 6 meses (de junio a diciembre). El reactivo adsorbente utilizado para la etapa de adsorción es el carbón activo en polvo de Norit® a una concentración de 10 ppm. El coagulante utilizado es el cloruro de hierro FeCl₃ a una concentración comprendida entre 4-5 mg/l expresado en Fe. El oxidante utilizado en este caso es el ozono y se ha inyectado a nivel de la cuba de contacto a dosis de 1 a 2 mg/l.

Se han evaluado los rendimientos del procedimiento según la invención con inyección de ozono para eliminar los disruptores endocrinos. Se han buscado y medido, en el agua a tratar y en el agua tratada, siete moléculas conocidas por su papel nocivo sobre la salud. Con la excepción del benzotriazol que es un agente corrosivo, las otras sustancias son disruptores endocrinos conocidos y comúnmente buscados durante análisis en laboratorios. Los resultados de estos análisis se resumen en la tabla 2 siguiente:

Tabla 2: Eliminación de disruptores endocrinos y de agente tóxico por el procedimiento según la invención

Sustancia	Concentración en agua a tratar (µg/l)	Concentración en agua tratada (µg/l)	Porcentaje de eliminación (%)
Diclofenaco	1,093	0,034	97
Carbamazepina	1,288	0,014	99
Hidroclorotiazido	3,658	0,146	95
Metoprolol	0,05	0,01	76
Sulfametaxol	0,256	0,03	88
Atenolol	0,142	0,018	82
Benzotriazol	11,075	0,301	97

Se obtuvieron unos resultados similares gracias a las instalaciones representadas en la figura 1 y en la figura 2.

Según los resultados de estos ensayos, el procedimiento según la invención permite disminuir el contenido en compuestos disruptores endocrinos y/o tóxicos y/o genotóxicos de manera particularmente eficaz ya que los porcentajes de eliminación de estas sustancias superan, en su globalidad, el valor del 80%.

Así, el procedimiento según la invención permite producir un agua que no presenta ningún peligro para el medioambiente apto a sufrir después unos tratamientos ulteriores.

7. Variantes

En una variante de la instalación, se utiliza sólo la célula 8: la regulación de la cantidad de reactivo adsorbente se efectúa entonces por un circuito de ajuste y de regulación que permite ajustar la cantidad de reactivos adsorbente y oxidante inyectados en el agua a tratar en función de la calidad del agua analizada en salida. Esta alternativa permite detectar y paliar una eventual disfunción de la instalación.

En otra variante, se utiliza sólo la célula 2: la cantidad de reactivo adsorbente se regula entonces únicamente en función de la calidad del agua entrante, lo que permite adaptar el procedimiento de tratamiento del agua a las variaciones de la calidad del agua a tratar.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento de agua a tratar para reducir el contenido en contaminantes susceptibles de inducir un efecto disruptor endocrino y/o un efecto tóxico y/o genotóxico, comprendiendo dicho procedimiento:

- una etapa de adsorción que comprende una puesta en contacto de dicha agua a tratar con una cantidad de al menos un reactivo adsorbente que produce una mezcla de agua y de reactivo adsorbente;

- una etapa de separación líquido-sólido de dicha mezcla que produce agua tratada y lodos;

caracterizado por que dicha etapa de adsorción está precedida y/o dicha etapa de separación líquido-sólido está seguida de una etapa de puesta en contacto de dicha agua a tratar y/o de dicha agua tratada respectivamente con al menos un organismo acuático vivo, siendo dicho organismo acuático un organismo acuático genéticamente modificado que se encuentra en estado embrionario y que pertenece al grupo que comprende los peces y los anfibios; y

por que el valor de al menos una propiedad de dicho organismo vivo se correlaciona con la concentración en dichos contaminantes de dicha agua a tratar y/o de dicha agua tratada, siendo dicha propiedad una señal visual de fluorescencia emitida por dicho organismo vivo cuya intensidad es cuantificable y correlacionada con la concentración de dicha agua a tratar en dichos contaminantes;

comprendiendo dicho procedimiento además:

- una etapa de evaluación en continuo del valor de dicha propiedad por medición de la fluorescencia emitida por los organismos vivos acuáticos;

- una etapa de ajuste de la cantidad de reactivo adsorbente mezclado con agua durante dicha etapa de adsorción en función de dicho valor obtenido en dicha etapa de evaluación.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que comprende además una etapa de oxidación química en la que la inyección de un oxidante químico se realiza aguas arriba o durante la etapa de adsorción.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la cantidad de reactivo adsorbente mezclada con el agua durante dicha etapa de adsorción es proporcional a dicho valor obtenido a dicha etapa de evaluación.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la inyección de dicho reactivo adsorbente en dicha agua a tratar se inicia cuando dicho valor obtenido en dicha etapa de evaluación se vuelve superior o igual a un umbral predeterminado.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que dicha etapa de ajuste de la cantidad de reactivo adsorbente mezclado con el agua durante dicha etapa de adsorción se realiza en función de dicho valor obtenido en dicha etapa de evaluación que resulta de la puesta en contacto de dicha agua a tratar con dicho organismo vivo.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que comprende una etapa de control de la calidad de dicha agua tratada producida, comprendiendo dicha etapa de control una sub-etapa de determinación de una información representativa de la calidad de dicha agua tratada en función de dicho valor obtenido en dicha etapa de evaluación que resulta de la puesta en contacto de dicha agua tratada con dicho organismo vivo.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que dicha o dichas etapas de evaluación son realizadas *in situ*.

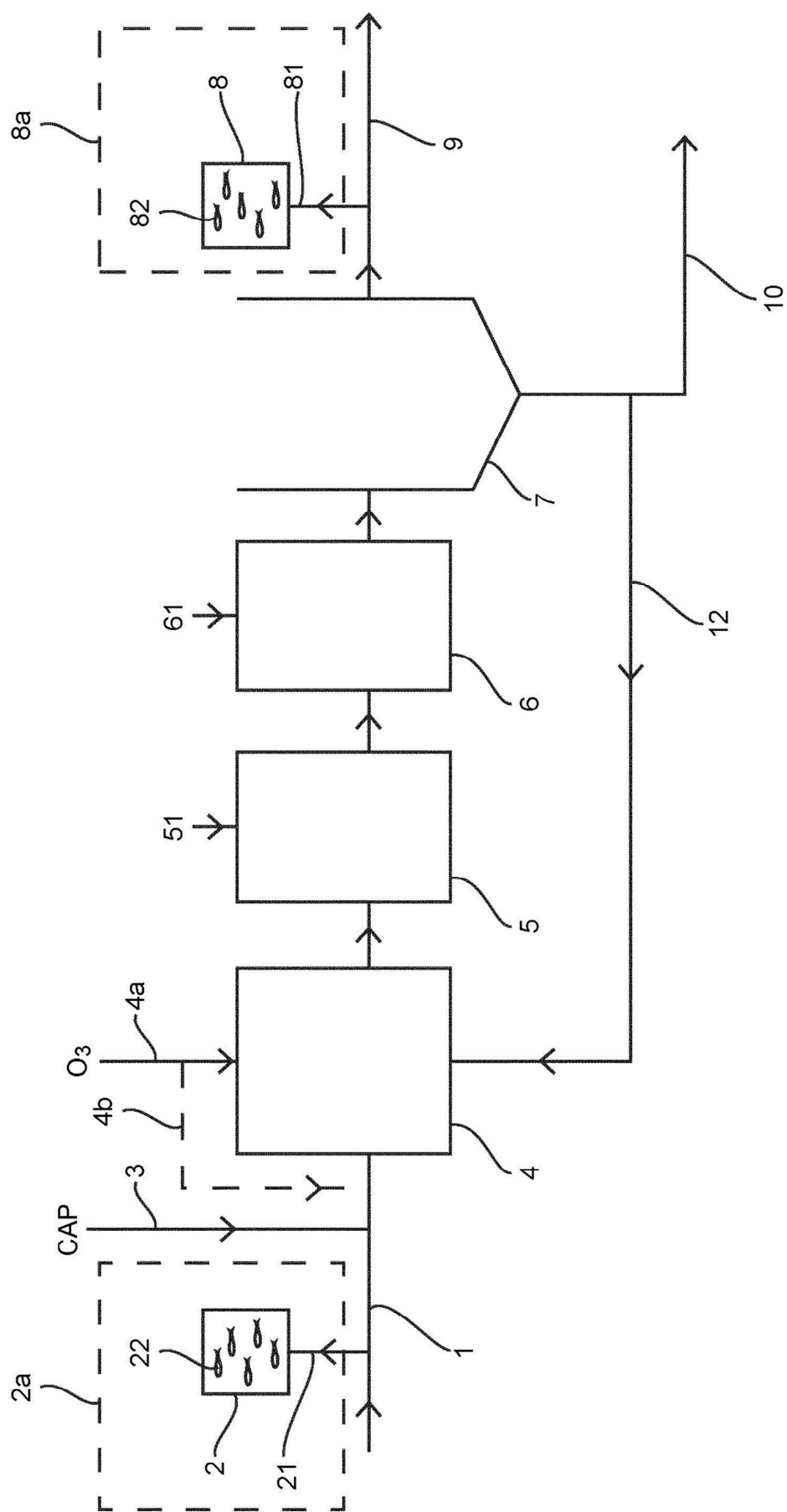


Fig. 1

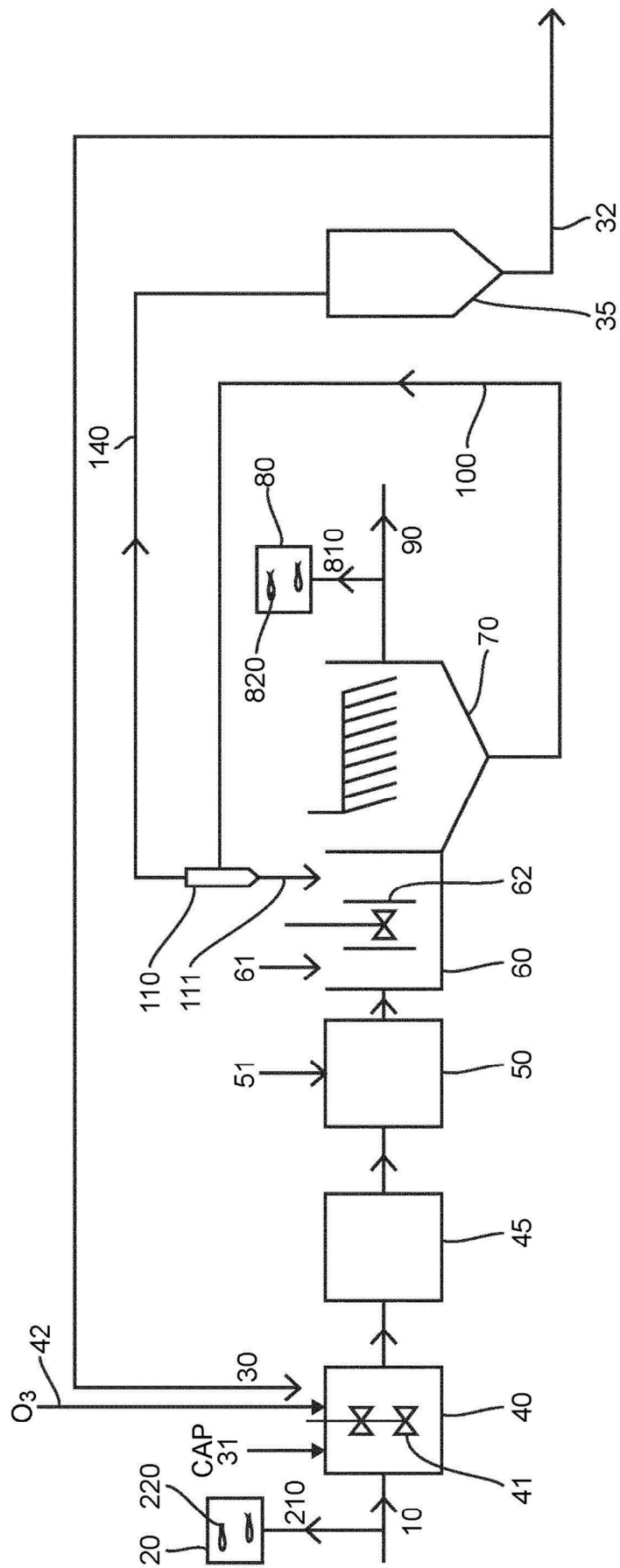


Fig. 2

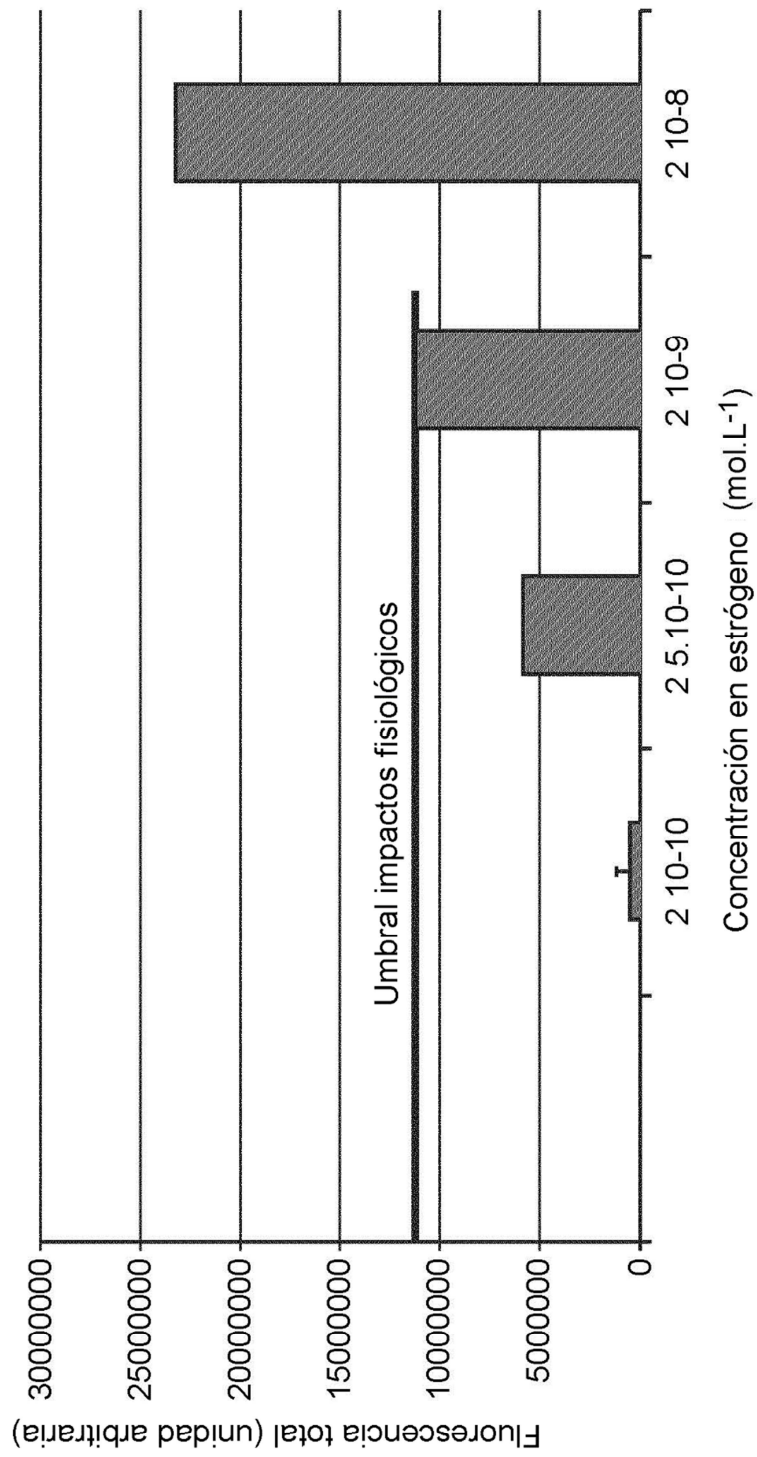


Fig. 3