

Dado que el mundo se enfrenta a la escasez de agua como consecuencia global del cambio climático y el uso excesivo de agua potable, se requiere, con urgencia, procedimientos de gestión más inteligentes (ej. el uso de agua recuperada). Los productos farmacéuticos, plaguicidas, retardantes de llama y muchas otras sustancias que se utilizan en los hogares, la industria o las granjas están presentes en las aguas residuales urbanas en concentraciones mínimas (ng - µg / L). Estas sustancias, denominadas contaminantes de preocupación emergente (CEC), generalmente no son biodegradables y presentan una degradación baja o incompleta frente a la tecnología de las plantas de tratamiento de aguas residuales (EDAR) (típicamente, fangos activados) que terminan en el entorno natural donde se descargan los efluentes. Los problemas asociados con los CEC pueden ser varios, como los efectos toxicológicos (agudos y de bioacumulación) hacia la biota acuática, el daño al ecosistema, la proliferación de bacterias resistentes a los antibióticos, entre otros. En consecuencia, se requiere que los denominados Procesos Avanzados de Oxidación (AOP) se acoplen a la EDAR para obtener la calidad suficiente requerida para las futuras directivas de efluentes de aguas residuales. Para este trabajo, nos hemos centrado principalmente en procesos Fenton, foto-Fenton(-solar) y Fenton basado en hierro cerovalente (ZVI).

Fenton en oscuridad y foto-Fenton fueron empleados para degradar fluoroquinolonas (FQ) (una clase de antibióticos sintéticos considerados CEC) como contaminantes modelo en diferentes condiciones: pH (3 - 8), concentración de contaminante (3 - 300 µM), número de FQ presentes (1, 3 y 5), y matriz de agua (agua ultrapura, salada y de EDAR simulada). Los experimentos se realizaron a escala de banco y planta piloto, empleando luz solar (simulada y real) e irradiaciones de luz ultravioleta. Las velocidades de degradación de contaminantes obtenidas con procesos tipo-Fenton se compararon con fotólisis, fotocatalisis heterogénea y H₂O₂/UV. En igualdad de condiciones, solo a través del proceso foto-Fenton se logró una mineralización significativa de FQ. En aquellos casos en los que el carbono orgánico total (TOC) no mostró una disminución considerable, la razón se atribuye a la liberación de subproductos de oxidación.

Dado que las FQ son fluorescentes, decidimos emplear matrices de excitación-emisión de fluorescencia (EEM) en combinación con la herramienta quimiométrica, análisis paralelo de factores (PARAFAC) para estudiar sus degradaciones. Si bien la metodología EEM-PARAFAC es utilizada mayoritariamente dentro de la caracterización y monitoreo de materia orgánica disuelta (DOM) en aguas naturales y efluentes durante los últimos 15 años (estudiado también en este trabajo para estudiar los cambios del DOM en las distintas etapas de una planta de agua potable), es apenas la primera vez que es utilizada para los fines que hemos propuesto en este trabajo. El objetivo sería demostrar que EEM-PARAFAC es una metodología complementaria factible para el estudio de degradaciones de CECs fluorescentes, evitando el uso de técnicas costosas y sofisticadas (por ejemplo, espectrometría de masas), no siempre disponibles.

EEM-PARAFAC ha demostrado ser una técnica económica, que no requiere del uso de reactivos, y veloz, para seguir simultáneamente la eliminación de la degradación de hasta 5 FQ fluorescentes presentes en una misma muestra, en presencia de interferencias sin calibrar, y obtener información sobre las posibles estructuras moleculares de los intermediarios de reacción. Los resultados indicaron que la fotólisis por sí sola no es capaz de producir cambios importantes en la estructura de las FQ, mientras que con (foto-)Fenton, sí se observó una notable disminución de los *scores* de los componentes PARAFAC asociados con el núcleo de FQ. Los ensayos de zona de inhibición que emplean *E. coli* mostraron que la actividad antibiótica disminuyó en paralelo con la desintegración de todos los componentes PARAFAC relacionados con FQ y subproductos similares a FQ.

Se estudió en detalle la fotólisis de FQ, y el efecto del pH y el hierro que tienen sobre ella. Para el primero, las constantes de velocidad fotolítica fueron más altas a pH neutro para cada FQ estudiada, ya que su forma zwitteriónica es más fotolábil que las catiónicas o aniónicas. Se estudió el efecto del hierro para la enrofloxacin (ENR) sola, una de las FQ más utilizadas y frecuentes en aguas, y se observó que se forma un complejo estable con Fe³⁺, estequiometría ENR: Fe³⁺ = 3:1. El tiempo de vida media (t_{1/2}) de ENR bajo condiciones simuladas por el sol fue de alrededor de 22 min, mientras que la coordinación con el hierro

mejoró su fotoestabilidad, lo que llevó a un $t_{1/2}$ de 2,1 h. Además, la generación de ROS y los intermediarios de reacción formados también son dependientes del hierro. Sin embargo, en presencia de H_2O_2 , ocurre el proceso foto-Fenton, siendo eficaz incluso a pH neutro, capaz también de potenciar la degradación de otros CEC presentes. Por lo tanto, hemos confirmado que la interacción FQ-hierro, generalmente obviada, siempre debe considerarse al realizar estudios de foto-Fenton relacionados con estos antibióticos y similares.

El otro aspecto importante de la tesis fue el uso de procesos Fenton basados en ZVI. Algunos CEC, como los compuestos nitroaromáticos, exhiben tasas de degradación lentas incluso cuando son degradadas por una AOP. El desarrollo de trenes de tratamiento ZVI para la degradación de contaminantes ha despertado un gran interés en los últimos años. Este enfoque consiste en un primer pretratamiento solo con ZVI (es decir, reducción, deshalogenación), seguido del proceso Fenton aprovechando los iones de hierro liberados en el primer paso. Con el fin de analizar las posibles ventajas e inconvenientes de esta estrategia en las aplicaciones de tratamiento de aguas residuales, se ha estudiado este enfoque empleando micropartículas de ZVI (mZVI) comerciales. Utilizando ácido p-nitrobenzoico (PNBA) como contaminante modelo, se analizó el efecto de la cantidad inicial de mZVI, H_2O_2 , pH, conductividad, aniones y oxígeno disuelto. Utilizando agua natural en condiciones aeróbicas, pH inicial 3,0, y adicionando 1,4 g/L de mZVI, se consiguió en 2 h una reducción del 83% de PNBA 6 μ M en ácido p-aminobenzoico (PABA). Se investigó también la conveniencia de eliminar las mZVI después de la fase reductora (antes de la etapa Fenton) así como la reutilización de las mZVI. El paso de Fenton contra el PABA, más reactivo que PNBA, requirió 50 mg/L de H_2O_2 para lograr una eliminación de más del 96% en 15 min a pH 7,5 (pH final del pretratamiento reductor). Las mZVI reutilizadas fueron efectivas por lo menos con un ciclo completo (reducción/oxidación). Este enfoque puede ser interesante para tratar aguas residuales que contienen contaminantes inicialmente resistentes al HO^\bullet , pero que se reducen fácilmente, pudiendo disminuir su carga tóxica y aumentar su reactividad para un paso de oxidación posterior.