

RESUMEN

Actualmente el planeta se enfrenta a una crisis global del agua provocada por el crecimiento demográfico, el desarrollo económico, el cambio climático y la contaminación de los recursos hídricos. La reutilización de aguas residuales urbanas en diferentes actividades, especialmente en agricultura, ha surgido como una solución real para enfrentar este problema, mejorando el equilibrio hídrico, reduciendo la extracción de agua dulce de aguas superficiales y subterráneas, promoviendo el ahorro de agua de acuerdo con el principio de economía circular, y al mismo tiempo garantizando la protección del medio ambiente y la salud humana. De hecho, promover la reutilización segura del agua se impone como obligatoriedad a través de la implantación de tratamientos terciarios eficientes en las Estaciones Depuradoras Aguas Residuales Urbanas (EDAR) para alcanzar los límites mínimos de calidad requeridos. De acuerdo a la nueva normativa europea (reglamento (UE) 2020/741), la seguridad microbiológica se debe garantizar mediante el seguimiento fundamentalmente de *Escherichia coli* como indicador bacteriano. No obstante, existen otra serie de requisitos no incluidos en este reglamento, pero que se consideran, por la comunidad científica, como factores de preocupación para la salud humana y el medio ambiente, tales como: (i) Contaminantes de preocupación emergente (CE) y sus productos de transformación, (ii) subproductos de desinfección y (iii) resistencia antimicrobiana (bacterias y genes resistentes a antibióticos, ARB y ARGs, por sus siglas en inglés, respectivamente), y cuya eliminación no se logra en una EDAR convencional.

Los tratamientos terciarios convencionales incluyen ozonización, cloración y radiación UV-C, pero éstos aún presentan importantes inconvenientes o limitaciones principalmente asociadas al alto costo (ozonización), formación de subproductos de desinfección (en ozonización y cloración), limitada eficiencia de eliminación de CE (en cloración y UV-C) y reactivación bacteriana post-tratamiento (en ozonización y UV-C). En las últimas décadas, los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) se han planteado como alternativa a los tratamientos convencionales tanto para la desinfección como para la descontaminación de aguas. Estos procesos se basan en la generación de especies reactivas de oxígeno altamente oxidantes y no selectivas, como el radical hidroxilo HO[•], el radical sulfato SO₄^{•-}, el radical superóxido O₂^{•-} y el oxígeno singlete ¹O₂, que pueden atacar compuestos en agua con cinéticas de difusión limitada (10⁹-10¹⁰ M⁻¹s⁻¹).

El objetivo general de este estudio es la evaluación de nuevos POA para la desinfección y descontaminación simultánea de agua y efluentes secundarios de EDAR. Para ello se investigaron los siguientes procesos: (i) fotocátalisis solar con ZnO modificado con Ce, Yb o Fe en comparación con TiO₂-P25 como referencia, (ii) peroxymonosulfato (PMS) bajo radiación solar natural (PMS/Solar), (iii) POA basados en generación de radical sulfato (RS-POA) utilizando PMS y radiación UV-C (PMS/UV-C) y (iv) combinación del mejor material fotocatalítico con PMS (PMS/ZnO modificado).

Los parámetros analizados y seleccionados en este estudio para el posterior establecimiento de los tratamientos terciarios en EDAR investigados como prometedores y adecuados fueron los siguientes: (i) capacidad para realizar simultáneamente desinfección y descontaminación química del agua, (ii) ausencia de recrecimiento de bacterias, garantizando la seguridad del agua durante el post-tratamiento, (iii) eficacia para controlar el fenómeno de resistencia a los antibióticos mediante la reducción de ARB y ARGs, (iv) generación de productos de transformación y capacidad de proceso para lograr su degradación eficiente, (v) eco-toxicidad del efluente de EDAR tratado y (vi) la evaluación económica de los procesos para su implementación.

Los objetivos biológicos y químicos analizados fueron seleccionados en base a la frecuente detección en fuentes naturales de agua dulce y aguas residuales, estos son: tres patógenos con impacto en la salud humana (dos bacterias gram-negativas *E. coli*, *Pseudomonas* spp. y una bacteria gram-positiva *Enterococcus* spp.) y tres CE (Diclofenaco-DCF, Sulfametoxazol-SMX y Trimetoprim-TMP).

El análisis de la eficiencia de los procesos seleccionados se realizó en diferentes matrices, partiendo de una matriz simple (agua isotónica), continuando con la evaluación en presencia de materia orgánica y compuestos inorgánicos utilizando agua residual simulada (S-EDAR) y agua de pozo y finalmente investigando su capacidad directamente en el efluente secundario real de la EDAR El Bobar (Almería, España).

Respecto a los tratamientos, en primer lugar, se investigó la fotoactividad de un amplio rango de concentraciones (0-500 mg/L) de ZnO modificado con Ce, Yb o Fe en suspensión, a escala de laboratorio (200 mL) y bajo luz solar natural. Los resultados en agua isotónica demostraron una clara mejora en la eliminación de los microorganismos y CE en comparación con el mero efecto de la radiación solar, siendo 100 y 500 mg/L la

concentración de catalizador que alcanzó el mejor resultado para la eliminación de los objetivos biológicos y químicos, respectivamente.

El mecanismo de inactivación bacteriana y degradación de CE mediante estos fotocatalizadores se estableció en base a la generación de HO[•] en la interfase del semiconductor-solución tras la foto-excitación del mismo, confirmado por resonancia paramagnética electrónica (espectros RPE) y ensayos de secuestro de radicales.

Posteriormente, la eficiencia de los fotocatalizadores se analizó en presencia de materia orgánica y elementos inorgánicos en S-EDAR, encontrando un efecto negativo en términos de cinéticas de degradación más bajas en comparación con agua isotónica, aunque no totalmente limitante. Las tasas de degradación más bajas se obtuvieron con los fotocatalizadores ZnO-Fe y Zn-Yb en comparación con TiO₂-P25, mientras que ZnO-Ce se seleccionó por su mejor rendimiento de tratamiento para su posterior análisis en efluente de EDAR. En esta matriz compleja y real de agua, el mejor resultado de tratamiento se obtuvo en presencia de 500 mg/L de ZnO-Ce, donde el 80 % del total de CE se eliminó tras 45 minutos de tratamiento (4,4 kJ/L de energía UV acumulada (Q_{UV})), y la completa inactivación bacteria (límite detección) en 120 minutos (14 kJ/L de Q_{UV}), siendo estos resultados similares a los obtenidos con TiO₂-P25. Sin embargo, y dado que la eficiencia no superó al fotocatalizador de referencia TiO₂-P25, ni tampoco los resultados obtenidos son competitivos frente a los típicos tratamientos convencionales y considerando el coste (producción del fotocatalizador), esta tecnología se descartó como potencialmente interesante para trasladarla a una mayor escala de tratamiento.

Además, se evaluó la estrategia de mejora de la actividad del fotocatalizador ZnO-Ce mediante la combinación con PMS bajo luz solar natural y, a pesar del buen rendimiento que se observó inicialmente, también se consideró como no adecuado debido a un importante efecto de post-contaminación relacionado con la liberación de Zn²⁺ (hasta 20 mg/L) durante el tratamiento.

En cuanto al uso de PMS como agente oxidante para la purificación de agua, en primer lugar, se realizó un detallado estudio de su reactividad usando SMX como sustrato modelo, evaluando el efecto del aumento de la concentración de oxidante, temperatura, pH e iones comunes del agua (Cl⁻ y HCO₃⁻), y obteniendo mejoras en la cinética de degradación de SMX. Además, se llevaron a cabo ensayos de secuestro de radicales junto con el análisis de espectros RPE, permitiendo determinar las especies radicales involucradas en la

degradación de SMX bajo luz solar simulada, radiación UV-C y en oscuridad. En presencia de luz solar, se pudo establecer la degradación mediante una vía no radical (sin generación de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y HO^{\bullet}) atribuida principalmente a la transferencia directa de electrones, no descartándose el incremento de la temperatura del agua como parámetro para mejorar la capacidad de oxidación de PMS. Por otro lado, las longitudes de onda de la radiación UV-C son capaces de romper el enlace O-O del oxidante con la consecuente formación de los $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y HO^{\bullet} , generados con una proporción de 1.2:1, confirmado experimentalmente mediante espectros RPE DMPO- $\text{SO}_4^{\bullet-}$ /DMPO- HO^{\bullet} , y siendo, por tanto, la vía radical la principal responsable de la degradación del contaminante modelo.

La herramienta '*Laser Flash Photolysis*' (LFP) es una técnica de resolución que permite determinar constantes de velocidad e investigar mecanismos de reacción, y en este estudio, su uso ha proporcionado una mejor comprensión del mecanismo de desinfección y descontaminación de agua mediante RS-POA. Para ello, se ha evaluado la formación de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ mediante LFP en base de su detección y análisis cinético de estados excitados e intermedios de corta duración (escala de microsegundos). El $\text{SO}_4^{\bullet-}$ se generó por radiación láser (longitudes de onda UV-C) partiendo de persulfato (PS) como sustrato y determinándose su reactividad con compuestos modelo de la pared celular de bacterias gram-positivas (*E. faecalis*) y gram-negativas (*E. coli*) y con los tres CE (DCF, SMX y TMP) investigados.

Los resultados de LFP revelaron que el radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ reacciona con los constituyentes de la pared celular bacteriana a través de un mecanismo de abstracción de H (10^6 - $10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), mientras que velocidades más alta ($10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, atribuidas a mecanismos de transferencia de electrones) se detectaron con el análisis de aminoácidos aromáticos (triptófano (Trp), tirosina (Tyr) y fenilalanina (Phe)) presentes en el esqueleto de porinas, proteínas de la membrana externa de bacterias gram-negativas, sugiriendo una mayor susceptibilidad de este tipo de bacterias en comparación con las gram-positivas al radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Los CE también reaccionaron con velocidades altas asociadas al mecanismo de transferencia de electrones ($k_{\text{SO}_4^{\bullet-}, \text{CECs}}, 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

En base a la reactividad del PMS, a continuación, se llevó a cabo el análisis de su eficacia para la depuración de aguas en ausencia y en presencia de radiación solar natural, evaluando la inactivación simultánea de los tres patógenos microbianos (*E. coli*, *E. faecalis* y *P. aeruginosa*) y la degradación de los tres CE (DCF, SMX y TMP) de este estudio a escala de laboratorio y en varias matrices de agua.

En general, la eficiencia del proceso PMS/Solar: (i) aumentó en presencia de un alto contenido de iones cloruro (agua isotónica, debido a la formación de HClO), (ii) disminuyó en presencia de una composición química inorgánica compleja (agua de pozo), no siendo influenciada por la concentración de HCO_3^- (agua de pozo *versus* agua de pozo diluida) y (iii) disminuyó en presencia de materia orgánica (S-EDAR, debido al consumo de oxidante).

Tras ello, la capacidad del proceso se evaluó en efluente de EDAR real a escala de planta piloto en un colector parabólico compuesto (CPC) de 10L, siguiendo la inactivación de bacterias presentes de manera natural en este efluente (*E. coli*, coliformes totales, *Enterococcus* spp. y *Pseudomonas* spp.), y la degradación de los tres CE (adicionados) en presencia de diferentes concentraciones de PMS (0-1 mM) bajo radiación solar natural. Se encontró que la concentración óptima de PMS fue de 1 mM, alcanzándose el 80 % de la eliminación total de CE en 27 minutos (2,0 kJ/L de Q_{UV}) y el límite de detección (2UFC/mL) para todos los objetivos microbianos (incluidas ARB) en 30 minutos (2,6 kJ/L de Q_{UV}) de tratamiento. No se detectó recrecimiento bacteriano tras 48 h, pero tanto el análisis genético (16S rRNA, *intI1* y ARGs comúnmente presentes en efluente de EDAR *sull1*, *qnrS*, *blaTEM*, *blaCTX-M32*, *tetM*) como la degradación de los productos de transformación formados no se eliminaron de manera significativa.

Por otro lado, la eficiencia del proceso RS-POA para la depuración de agua y aguas residuales, generando $\text{SO}_4^{\cdot-}$ y HO^{\cdot} en solución, se investigó mediante la activación de PMS por irradiación UV-C a escala de planta piloto (80 L). La influencia del tipo de matriz de agua sobre la eficiencia del proceso también se investigó en este caso, destacando la misma tendencia fundamental de rendimiento del tratamiento que la observada en PMS/Solar, pero en todos los casos exhibiendo cinéticas de degradación más altas, atribuido al efecto de base de la radiación UV-C sobre los objetivos biológicos y químicos investigados.

Los resultados en efluente de EDAR mostraron que la mejor concentración de PMS también fue 1 mM, a la cual todas las bacterias (incluidas ARB) alcanzaron una concentración < 10 UFC/100 mL en 6 minutos de tratamiento (0,01 kJ/L de Q_{UV}), sin observar recrecimiento tras 48 h. En cuanto a los CE, éstos se degradaron en 12 minutos (0,13 kJ/L de Q_{UV}), mientras que sus productos de transformación se eliminaron a los 90 minutos de tratamiento, excepto el refractario SMX-TP 283. El límite de cuantificación de todos los ARGs se alcanzó en 60 minutos (1,4 kJ/L de Q_{UV}), excepto en el caso de 16S rRNA e *intI1*, con solo un 50 % de eliminación.

Summary/Resumen/Resum

El análisis de eco-toxicidad del efluente de EDAR tratado con los procesos PMS/Solar y PMS/UV-C no mostró toxicidad para *Allivibrio fischeri*, excluyendo un efecto nocivo para el medio ambiente acuático receptor, y un muy leve efecto fitotóxico para el crecimiento de dos de las tres semillas ensayadas (*L. sativum* y *S. alba*), indicando la idoneidad de este efluente tratado para su posterior reutilización en agricultura.

Finalmente, la evaluación técnico-económica realizada para ambos procesos demuestra que el proceso PMS/Solar es una opción atractiva, adecuada y sostenible para ser aplicada en sistemas descentralizados (pequeños volúmenes de agua) en áreas con alta incidencia de radiación solar, dado el consecuente ahorro de costes energéticos por el uso de radiación solar natural. Mientras que el proceso PMS/UV-C podría ser una opción adecuada para implementarse en EDAR, ya provistas con sistemas de tratamiento basado en UV-C, dado la alta calidad química y microbiológica del efluente obtenido.